

Д.А. Королев, П.В. Кривошапкин

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ  
ПО КУРСАМ ОБЩЕЙ, НЕОРГАНИЧЕСКОЙ  
И ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ



Санкт-Петербург  
2021

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ  
ФЕДЕРАЦИИ

УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

**Д.А. Королев, П.В. Кривошапкин**  
**УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ**  
**ПО КУРСАМ ОБЩЕЙ, НЕОРГАНИЧЕСКОЙ**  
**И ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ

РЕКОМЕНДОВАНО К ИСПОЛЬЗОВАНИЮ В УНИВЕРСИТЕТЕ ИТМО

по направлению подготовки 12.03.02, 12.03.03, 12.03.04, 12.03.05,  
14.03.01, 16.03.01., 16.03.03, 18.03.02, 19.03.01.

в качестве Учебно-методического пособия для реализации основных  
профессиональных образовательных программ высшего образования  
бакалавриата

 УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

Санкт-Петербург  
2021

Королев Д.А., Кривошапкин П.В., Учебно-методическое пособие по курсам общей, неорганической и физической химии – СПб: Университет ИТМО, 2021. – 102 с.

Рецензент(ы):

Пийр Ирина Вадимовна, д.х.н., доцент, главный научный сотрудник, Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН;

Настоящее пособие предназначено для самостоятельной и аудиторной работы студентов бакалавриата университета ИТМО, а также для сопровождения отдельных лабораторных работ по курсам общей, неорганической и физической химии. Пособие содержит по каждому из разделов учебных курсов краткий словарь основных терминов и определений, разбор типовых задач и задачи для самостоятельного решения, лабораторные работы.



**Университет ИТМО** – ведущий вуз России в области информационных и фотонных технологий, один из немногих российских вузов, получивших в 2009 году статус национального исследовательского университета. С 2013 года Университет ИТМО – участник программы повышения конкурентоспособности российских университетов среди ведущих мировых научно-образовательных центров, известной как проект «5 в 100». Цель Университета ИТМО – становление исследовательского университета мирового уровня, предпринимательского по типу, ориентированного на интернационализацию всех направлений деятельности.

© Университет ИТМО, 2021

© Королев Д.А., Кривошапкин П.В., 2021

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
РАЗДЕЛ 1. ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ.....	6
Тема I. Основные классы неорганических соединений.....	6
Тема II. Атомно-молекулярное учение, фундаментальные законы химии .....	9
Тема III. Строение атома и Периодический закон. Химическая связь .....	14
и строение молекул.....	14
Тема IV. Основы химической термодинамики, изменение энтальпии .....	21
и энтропии в химических реакциях .....	21
Тема V. Основные положения химической кинетики .....	26
Тема VI. Изменение энергии Гиббса химических реакций.....	33
Тема VII. Химическое равновесие, вычисление константы равновесия из термодинамических характеристик системы.....	37
Тема VIII. Растворы.....	43
Тема IX. Окислительно-восстановительные реакции.....	65
Лабораторная работа 1. Основные классы неорганических соединений .....	85
Лабораторная работа 2. Водородный показатель. Гидролиз.....	86
Лабораторная работа 3. Примеры окислительно-восстановительных реакций..	88
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	91
Таблица 1. Стандартные энтальпии образования и стандартные энтропии некоторых веществ .....	91
Таблица 2. Стандартные энтальпии образования одноатомных газов .....	93
Таблица 3. Константы диссоциации кислот и оснований .....	93
Таблица 4. Произведения растворимости малорастворимых в воде электролитов при 25°C (в шкале молярности).....	94
Таблица 5. Плотности водных растворов некоторых кислот при 18°C (г/см <sup>3</sup> ) ...	94
Таблица 6. Стандартные восстановительные потенциалы в кислом растворе (pH = 0).....	95

Таблица 7. Восстановительные потенциалы в стандартном щелочном растворе (рН = 14).....	97
Таблица 8. Стандартные восстановительные потенциалы для отдельных элементов.....	98

Для изучения курса общей и неорганической химии рекомендуются учебники:

- А. В. Суворов, А. Б. Никольский. Общая химия. СПб. Химия, 1994;  
А.И. Горбунов, А.А. Гуров, Г.Г. Филиппов, В.Н. Шаповал. Теоретические основы общей химии. М. МГТУ им. Баумана, 2001;  
Л. Полинг. Общая химия. М. Мир, 1974;  
Л. С. Лилич, М. К. Хрипун. Растворы как химические системы. СПб. Изд. СПбГУ, 1994.  
Н.С. Ахметов. Общая и неорганическая химия. Санкт-Петербург: Лань, 2014.

Справочный материал, необходимый для решения предложенных задач, приведен в приложении. При необходимости рекомендуется пользоваться справочниками:

- А. И. Ефимов. Свойства неорганических соединений. Л. Химия, 1983;  
Р. А. Лидин, Л. Л. Андреева, В. А. Молочко. Константы неорганических веществ. Справочник. М. Изд. Дрофа. 2006.

## ***ВВЕДЕНИЕ***

Химия – наука, изучающая вещества и процессы их превращения, сопровождающиеся изменением состава и строения. В химическом процессе происходит перегруппировка атомов, разрыв химических связей в исходных веществах и образование химических связей в продуктах реакции. В результате химических реакций происходит превращение химической энергии в теплоту, свет и пр.

Язык химии – формулы вещества и уравнения химических реакций. В формуле вещества закодирована информация о составе, структуре, реакционной способности этого вещества. Из уравнения реакции можно получить информацию о химическом процессе и его параметрах. Научиться расшифровывать эту информацию — важная задача изучения курса общей и неорганической химии.

Современная химия представляет собой систему отдельных научных дисциплин: общей, неорганической, аналитической, органической, физической, коллоидной химии, биохимии, геохимии, космохимии, электрохимии и т.д. Основой химической науки являются атомно-молекулярное учение, закон сохранения материи, периодический закон и теория строения вещества, учение о химическом процессе.

В результате изучения курсов «Общая химия», «Неорганическая химия» и «Физическая химия» студент должен знать основные понятия и научные законы химии, освоить закономерности протекания химических процессов и уметь использовать их в профессиональной деятельности.

Кроме того, студент освоит следующие компетенции. Будет способен осуществлять профессиональную деятельность с учетом экономических, финансовых, экологических, интеллектуально правовых, социальных и других ограничений на всех этапах жизненного цикла объектов профессиональной деятельности и процессов на основе оценки их эффективности и результатов. Способен к теоретическим и экспериментальным исследованиям в области профессиональной деятельности, включая постановку эксперимента, верификацию результатов, анализ и интерпретацию данных.

## **РАЗДЕЛ 1. ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ**

### **Тема I. Основные классы неорганических соединений**

#### **Основные понятия и определения**

##### **Простые вещества**

**Металлы** – совокупность химических элементов, которые в виде простых веществ имеют характерные свойства, называемые металлическими (высокие значения электро- и теплопроводности, ковкость, пластичность, блеск). При образовании химической связи металлы, как правило, относительно легко отдают электроны.

Металлы в Периодической системе делят на переходные и непереходные. *Переходными* металлами называются те, в атомах которых происходит заполнение *d*- или *f*-подуровня, все прочие металлы, которые относятся к *s*- и *p*-элементам, называются *непереходными*.

**Неметаллы** – совокупность химических элементов, которые в виде простых веществ обладают свойствами, противоположными свойствам металлов (низкая теплопроводность, отсутствие электропроводности, хрупкость, отсутствие блеска). При образовании химической связи неметаллы, как правило, относительно легко принимают электроны

##### **Оксиды**

**Оксиды** – группа бинарных соединений, одним из которых всегда является кислород в степени окисления -2.

##### **Солеобразующие оксиды**

**Кислотные оксиды (ангидриды)** образованы либо атомами неметалла ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{Cl}_2\text{O}_7$ ,  $\text{NO}_2$  и т. д.), либо переходными металлами в высших степенях окисления ( $\text{Mn}_2\text{O}_7$ ,  $\text{ReO}_3$ ,  $\text{OsO}_4$  и т. д.). Им соответствуют кислоты ( $\text{NO}_2$  –  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  –  $\text{HMnO}_4$ ). Реагируют с основными оксидами и основаниями с образованием солей.

**Основные оксиды** образованы непереходными металлами и переходными металлами в низших степенях окисления ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{CoO}$  и т. д.). Им соответствуют основания ( $\text{CoO}$  –  $\text{Co(OH)}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  –  $\text{NaOH}$ ). Реагируют с кислотными оксидами и кислотами с образованием солей.

**Амфотерные оксиды** образованы некоторыми переходными ( $\text{Zn}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Fe}$  и др.) и непереходными ( $\text{Be}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Ga}$ ) металлами. Реагируют как с кислотными, так и с основными оксидами, с кислотами и с основаниями.

##### **Несолеобразующие оксиды**

Таким оксидам не соответствуют ни кислоты, ни основания ( $\text{NO}$ ,  $\text{CO}$ ).

## Гидроксиды

**Основные гидроксиды (основания)** – вещества, образованные металлом (ионом аммония) и гидроксогруппой с общей формулой  $M(OH)_n$ . Основания бывают *однокислотными* (одна гидроксогруппа – NaOH) и *многокислотными* (несколько гидроксогрупп –  $Al(OH)_3$ ,  $Ba(OH)_2$ ). Сильные основания (*щелочи*) – все водорастворимые основания. Слабые основания являются плохо растворимыми в воде (исключение – гидроксид аммония).

*Типичные сильные и слабые основания*

Сильные	Слабые
NaOH	NH <sub>4</sub> OH
KOH	Mg(OH) <sub>2</sub>
RbOH	Ca(OH) <sub>2</sub> (известковое
CsOH	молоко)
Ca(OH) <sub>2</sub> (известковая	Al(OH) <sub>3</sub>
вода)	Cr(OH) <sub>3</sub>
Sr(OH) <sub>2</sub>	Fe(OH) <sub>2</sub>
Ba(OH) <sub>2</sub>	Fe(OH) <sub>3</sub>
	Co(OH) <sub>2</sub>
	Ni(OH) <sub>2</sub>
	Cu(OH) <sub>2</sub>
	Zn(OH) <sub>2</sub>

**Кислотные гидроксиды (кислоты)** – вещества, образованные атомами водорода и кислотным остатком с общей формулой  $H_nX_m$ . Кислотный остаток может содержать атомы кислорода, тогда кислота называется *кислородсодержащей* (азотистая HNO<sub>2</sub>, хлорная HClO<sub>4</sub>, серная H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и т. д.), если в кислотном остатке нет атомов кислорода, такая кислота называется *бескислородной* и к гидроксидам не относится (плавиковая HF, сероводородная H<sub>2</sub>S, и т. д.)

Кислоты бывают *одноосновными* (один ион водорода – азотная HNO<sub>3</sub>, соляная HCl и т. д.) и *многоосновными* (два и более ионов водорода – сернистая H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, фосфорная H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, тиосерная H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и т. д.).

Сильные кислоты практически полностью распадаются (диссоциируют) в растворе с образованием ионов водорода. Слабые кислоты диссоциируют в растворе только частично.

*Типичные сильные и слабые кислоты*

Сильные		Слабые	
Хлороводородная (соляная)	HCl	Фтороводородная (плавиковая)	HF
Бромоводородная	HBr	Угольная	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>

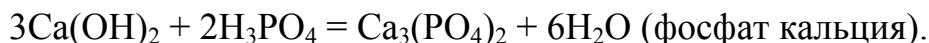


Йодоводородная	HI	Сероводородная	H <sub>2</sub> S
Серная	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Сернистая	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>
Азотная	HNO <sub>3</sub>	Азотистая	HNO <sub>2</sub>
Хлорноватая	HClO <sub>3</sub>	Хлористая	HClO <sub>2</sub>
Хлорная	HClO <sub>4</sub>	Хлорноватистая	HClO
Йодная	H <sub>5</sub> IO <sub>6</sub>	Фосфорная	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>

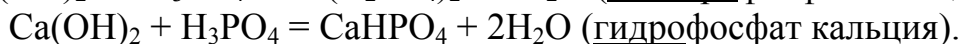
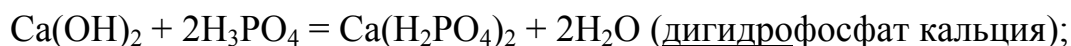
### Соли

**Соли** – соединения, образованные катионом металла (или аммония) и анионом кислотного остатка.

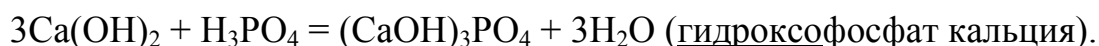
**Средняя соль** – продукт полного замещения ионов водорода кислоты на металл (продукт полного замещения гидроксогрупп основания на кислотный остаток):



**Кислая соль** – продукт неполного замещения ионов водорода кислоты на металл:



**Основная соль** – продукт неполного замещения гидроксогрупп основания на кислотный остаток:



**Смешанная соль** – соединение, образованное катионом металла и двумя разными кислотными остатками (CaOCl<sub>2</sub> = CaCl(ClO) – хлорид-гипохлорит кальция; AlClSO<sub>4</sub> – сульфат-хлорид алюминия).

**Двойная соль** – соединение, образованное несколькими катионами металлов и одним кислотным остатком (KAlSO<sub>4</sub> – сульфат калия-алюминия).

**Комплексная соль** – соединение, содержащее комплексный ион (K<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>] – гексахлороплатинат калия; [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub> – хлорид гексаамминкобальта(II)).

Также к группе солей относят **кристаллогидраты** – соединения, содержащие одну или несколько молекул воды в кристаллическом состоянии. Например, CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O – пентагидрат сульфата меди (II), CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O – дигидрат сульфата кальция.

### Задачи

1. Изобразите графические формулы следующих соединений: H<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Cr(OH)<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub> (двухосновная кислота).
2. Приведите эмпирические формулы и назовите ангидриды следующих кислот: HNO<sub>3</sub>, HPO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, H<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, HNO<sub>2</sub>.
3. Какие гидроксиды соответствуют следующим оксидам: Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, Cl<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>?

4. Дайте названия следующим соединениям: HCl, HNO<sub>3</sub>, KOH, Ca(OH)<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CuSO<sub>4</sub>, Fe(OH)<sub>3</sub>, ZnBr<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub>, Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, (CuOH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KHSO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>.
5. Напишите уравнения реакций для осуществления следующих цепочек превращений:
- а) CaCO<sub>3</sub> → CaO → Ca(OH)<sub>2</sub> → Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>
- б) CaCO<sub>3</sub> → CaO → Ca(OH)<sub>2</sub> → Ca(ClO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>
- в) NH<sub>3</sub> → X → Y → HNO<sub>3</sub>
- г) FeCl<sub>3</sub> → X → Y → Fe(OH)<sub>3</sub>

## Тема II. Атомно-молекулярное учение, фундаментальные законы химии

### Основные понятия и определения

**Атом** – наименьшая частица вещества, определяющая свойства конкретного химического элемента.

**Молекула** – сложная частица, состоящая из атомов, определяющая химические свойства вещества.

**Химический элемент** – совокупность атомов, имеющих одинаковый заряд ядра.

**Относительная атомная (молекулярная) масса  $A_r$  ( $M_r$ )** – число, показывающее, во сколько раз масса данного атома (молекулы) больше, чем 1/12 массы атома изотопа углерода <sup>12</sup>C, единицы измерения – атомные единицы массы (а.е.м.).

**Моль** – количество вещества, содержащее столько же частиц вещества (атомов, ионов, молекул), сколько содержится атомов в 12 г изотопа углерода <sup>12</sup>C.

**Молярная масса ( $M$ )** – масса одного моля вещества, определяется отношением массы вещества ( $m$ ) к его количеству, измеряется в г/моль:

$$M = \frac{m}{n}$$

**Молярный объем ( $V_m$ )** – объем одного моля газа определяется отношением объема газа ( $V$ ) к его количеству, измеряется в л/моль:

$$V_m = \frac{V}{n}$$

**Массовая доля элемента  $X$  в соединении  $B_nX_k$**  равна отношению атомной массы элемента  $A(X)$ , с учетом числа его атомов ( $k$ ), к молярной массе соединения:

$$\omega(X) = \frac{A(X)k}{M(B_nX_m)}$$

## Фундаментальные законы химии

**Закон сохранения массы:** масса системы в закрытой системе при химических превращениях остается постоянной (Ломоносов, 1748 г.; Лавуазье, 1789 г.).

**Закон Авогадро:** в равных объемах газов при одинаковых условиях содержится одинаковое число молекул (Авогадро, 1811 г.).

*Следствия из закона Авогадро:*

- при одинаковых внешних условиях (температуре, давлении) одно и то же число молекул будет занимать одинаковый объем;
- массы двух газов, взятых в равных объемах и при одних и тех же условиях, должны относиться друг к другу как их молярные массы.
- при нормальных условиях (н.у.) 1 моль любого газа занимает объем 22.4 л (нормальные условия –  $P^0 = 1 \text{ атм}$  (760 мм. рт. ст.)  $T^0 = 0^\circ\text{C}$  (273 K)).

**Число Авогадро ( $N_A$ )** – физическая константа, равная числу структурных единиц (атомов, ионов или молекул) в 1 моле вещества, равна  $6.02 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>.

**Относительная плотность одного газа по другому газу  $D_A(X)$**  – отношение масс (молярных масс) газов при  $p, T = \text{const}$  и  $V_1 = V_2$ :

$$D_A(X) = \frac{m(X)}{m(A)} = \frac{M(X)}{M(A)}.$$

**Закон постоянства состава:** любое химически чистое вещество молекулярного состава, независимо от способа его получения, состоит из одних и тех же химических элементов (Пруст, 1799 г.).

**Закон простых кратных отношений:** если два химических элемента образуют несколько соединений, то массы одного из элементов, приходящиеся на одну и ту же массу другого элемента, относятся как небольшие целые числа (Дальтон, 1804 г.).

**Закон простых объемных отношений:** объемы реагирующих газов при одинаковых условиях относятся друг к другу и к объему газообразных продуктов реакции как небольшие целые числа (Гей-Люссак, 1805 г.).

**Закон Дальтона:** сумма парциальных давлений газов в смеси равна общему давлению газовой смеси (Дальтон, 1801 г.).

**Парциальное давление газа** – давление, которое создавал бы газ, если бы он полностью занимал объем газовой смеси при той же температуре.

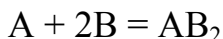
**Уравнение Менделеева – Клапейрона:**

$$pV = nRT,$$

где  $p$  – давление газа, Па;  $V$  – объем газа, м<sup>3</sup>;  $n$  – число молей газа, моль;  $R$  – универсальная газовая постоянная, равная  $8.31 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль}) = 0.082 \text{ (атм} \cdot \text{л)} / (\text{К} \cdot \text{моль}) = 62360 \text{ (мм рт. ст.} \cdot \text{мл)} / (\text{К} \cdot \text{моль})$ .

**Закон химических эквивалентов:** вещества взаимодействуют друг с другом и образуются в количествах, равных их эквивалентам (Рихтер, 1792 г.).

Таким образом, для реакции

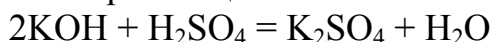


закон эквивалентов запишется в виде

$$n_3(A) = n_3(B).$$

**Химический эквивалент вещества (эквивалент вещества)** – это реальная или условная частица, которая может замещать, присоединять, высвобождать или каким-либо другим способом быть эквивалентна одному иону водорода в кислотно-основных или ионообменных реакциях или одному электрону в окислительно-восстановительных реакциях (ОВР).

Например, в реакции нейтрализации



эквивалентом серной кислоты будет формальная частица  $1/2H_2SO_4$ , поскольку в реакции происходит замещение двух  $H^+$  в молекуле кислоты, значит, один ион  $H^+$  предоставляет частица  $1/2H_2SO_4$ .

**Фактор эквивалентности ( $f$ )** – число, обозначающее, какая доля от реальной частицы эквивалентна одному иону водорода или одному электрону. Фактор эквивалентности является безразмерной величиной, которая меньше либо равна 1.

Таким образом, записывая по порядку фактор эквивалентности (численный коэффициент) и формульную единицу вещества, получают формулу эквивалента вещества ( $1/2H_2SO_4$ ,  $1/2H_3PO_4$ ,  $1/6Al_2(SO_4)_3$  и т.п.).

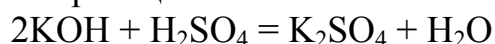
*Формулы для определения факторов эквивалентности веществ*

Частица	Формула	Пример
Простое вещество $A_n$	$f = \frac{1}{n \cdot B(A)}$ , где $n$ – число атомов металла (неметалла), $B(A)$ – валентность металла (неметалла)	$f(C) = 1/4$ или $1/2$ ; $f(H_2) = 1/2$ ; $f(O_2) = 1/4$ .
Оксид $A_nO_m$		$f(Cr_2O_3) = 1/6$ ; $f(CuO) = 1/2$ ; $f(SO_2) = 1/4$ .
Соль $A_nX_m$		$f(BaSO_4) = 1/2$ ; $f(Ca_3(PO_4)_2) = 1/6$ ; $f(Na_3PO_4) = 1/3$ .
Кислота $H_nX$	$f = \frac{1}{n}$ , где $n$ – основность кислоты или кислотность основания	$f(H_2SO_4) = 1/2$ ; $f(H_3PO_4) = 1/3$ ; $f(HCl) = 1$ .

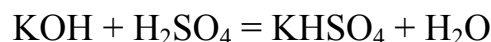
Гидроксид $M(OH)_n$		$f(Mg(OH)_2) = 1/2;$ $f(NaOH) = 1;$ $f(Al(OH)_3) = 1/3.$
Частица в ОВР	$f = \frac{1}{n_e},$ где $n_e$ – число электронов, участвующих в процессе окисления или восстановления	$Zn^{2+} + 2e = Zn^0, f(Zn^{2+}) =$ $1/2;$ $MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{2+}$ $+ 4H_2O,$ $f(MnO_4^-) = 1/5.$
Ион	$f = \frac{1}{ z },$ где $z$ – заряд иона	$f(SO_4^{2-}) = 1/2$ $f(PO_4^{3-}) = 1/3$

Можно определять как эквивалент вещества в отсутствие химических реакций (см. формулы выше), так и эквивалент вещества в химических реакциях, они могут быть разными.

В рассмотренной выше реакции



эквивалентом кислоты является частица  $1/2H_2SO_4$ , однако в реакции получения кислой соли



эквивалентом кислоты будет частица  $H_2SO_4$  ( $f = 1$ ).

В качестве примера можно привести и другие реакции нейтрализации:

Реакция	Эквивалент кислоты
$KOH + H_3PO_4 = KH_2PO_4 + H_2O$	$H_3PO_4$
$2KOH + H_3PO_4 = K_2HPO_4 + H_2O$	$1/2H_3PO_4$
$3KOH + H_3PO_4 = K_3PO_4 + 3H_2O$	$1/3H_3PO_4$

**Количество вещества эквивалента ( $n_{\text{э}}$ )** – это количество вещества, которое может замещать, присоединять, высвобождать или каким-либо другим способом быть эквивалентно 1 моль ионов водорода в кислотно-основных или ионообменных реакциях или 1 моль электронов в окислительно-восстановительных реакциях (ОВР). Связано с количеством вещества через фактор эквивалентности, измеряется в (моль экв):

$$n_{\text{э}} = n f .$$

**Молярная масса эквивалента ( $M_{\text{э}}$ )** – масса одного моля эквивалента, измеряется в г/(моль экв):

$$M_{\text{э}} = Mf .$$

**Молярный объем эквивалента ( $V_{\text{э}}$ )** – масса одного моля эквивалента, измеряется в л/(моль экв):

$$V_{\text{э}} = Vf .$$

### Примеры решения задач

**ПРИМЕР 1. Вычисление массы газа при нестандартных условиях.** 150 мл водорода собраны над водой при 27°C и 740 мм рт. ст. Давление пара воды при 27°C составляет 26.7 мм рт. ст. Вычислите массу водорода в миллиграммах.

**РЕШЕНИЕ.** Найдем объем водорода при н.у.

$$\frac{760 \cdot V^{\circ}}{273} = \frac{(740 - 26.7) \cdot 150}{300}$$

$$V^{\circ} = 131.65 \text{ мл}$$

Дальше решаем пропорцию:

1 моль $\text{H}_2$	2 г	занимают	объем при н.у.	22400 мл
	x г	-		131.65 мл

$$x = 0.01175 \text{ г (11.75 мг)}$$

**ОТВЕТ:** масса водорода составляет 11.75 мг.

### Задачи

1. Элемент образует гидрид, содержащий 8.87 массовых % водорода. Определите эквивалентную массу элемента.
2. Металл образует два хлорида с содержанием хлора 37.45 масс. % и 54.51 масс. %. Определите эквивалентную массу металла.
3. После обработки навески хлорида металла массой 0.493 г избытком нитрата серебра образовалось 0.861 г хлорида серебра. Вычислите эквивалентную массу металла.
4. При сжигании в закрытом сосуде 0.24 г металла образовался оксид металла. Объем кислорода, приведенный к нормальным условиям, уменьшился на 112 мл. Определите эквивалентную массу металла.
5. Определите эквивалентную массу металла, если хлор, выделившийся при действии концентрированной соляной кислоты на 6.96 г диоксида марганца, образует с этим металлом 7.6 г хлорида.
6. Смешаны при нормальных условиях 56 л  $\text{CH}_4$  и 112 л  $\text{O}_2$ . Выразите состав газовой смеси в массовых долях (%).
7. Вычислите массовую долю (%) кислорода и азота в воздухе и их парциальные давления при нормальных условиях. (Воздух содержит 21 объемный процент  $\text{O}_2$ , 78 %  $\text{N}_2$  и 1 %  $\text{CO}_2$ ).

8. В закрытом сосуде емкостью 5.6 л находится при 0°C смесь, состоящая из 2.2 г диоксида углерода, 4 г кислорода и 1.2 г метана. Вычислите: а) общее давление газовой смеси; б) парциальное давление каждого из газов.
9. Какое количество карбоната кальция надо взять, чтобы образовавшимся при его разложении углекислым газом наполнить баллон емкостью 40 л при температуре 288 К и давлении 10 атм?
10. Дано 40 л смеси, содержащей 10 массовых % кислорода и 10 массовых % водорода, остальной газ – азот. Смесь взорвали. Вычислите процентное содержание компонентов смеси, получившейся после реакции (условия нормальные).
11. Вещество состоит из углерода и серы. При полном сгорании 3.8 г этого вещества образовалось 2.2 г CO<sub>2</sub> и 6.4 г SO<sub>2</sub>. Определите простейшую формулу вещества.
12. Определите истинную (молекулярную) формулу соединения, содержащего 39.14 массовых % углерода, 8.70 массовых % водорода, 52.16 массовых % кислорода, если плотность его паров по водороду равна 46.
13. Вычислите среднюю молекулярную массу газовых смесей и парциальные давления входящих в нее газов при общем давлении 1 атм: а) 4N<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>; б) 3CO<sub>2</sub> + 5N<sub>2</sub> + 2He.

### Тема III. Строение атома и Периодический закон. Химическая связь и строение молекул

#### Основные понятия и определения

**Атом** – электронейтральная частица, состоящая из положительно заряженного ядра и электронов.

**Атомное ядро** – устойчивая совокупность из протонов и нейтронов.

**Протон** – элементарная частица, имеющая положительный заряд (+1 отн. ед. заряда). **Нейтрон** – элементарная частица, не имеющая заряда. Массы протона и нейтрона одинаковы и равны  $1.67 \cdot 10^{-27}$  кг.

**Электрон** – элементарная частица, имеющая отрицательный заряд (-1 отн. ед. заряда) и массу  $9.11 \cdot 10^{-31}$  кг. Число электронов в атоме равно порядковому номеру элемента в Периодической системе (Z).

**Ион** – заряженная частица, которая получается из атома путем отрыва электронов или в результате их присоединения. В результате отрыва электрона(ов) получается положительный ион (катион), а в результате присоединения электрона(ов) – отрицательный ион (анион).

**Изотоп** – тип атомов, имеющих одинаковое количество протонов (и электронов), но разное число нейтронов. Именно из-за наличия изотопов у химических элементов их атомная масса является дробной величиной. Число нейтронов равно  $N = A - Z$ , где A – атомная масса элемента, округленная до целочисленного значения.

**Модель атома по Бору (постулаты Бора):**

- ❖ электрон вращается вокруг ядра только по строго определенным (стационарным) орбитам;
- ❖ при движении электрона по орбитам нет поглощения или выделения энергии;
- ❖ при переходе с одной орбиты на другую происходит выделение либо поглощение энергии.

**Уравнение Шредингера** – уравнение квантовой механики, описывающее состояние и энергию электрона в атоме. В самом простом случае выглядит следующим образом:

$$\hat{H}\Psi_{n,l,m} = E\Psi_{n,l,m},$$

где  $\hat{H}$  – оператор Гамильтона (гамильтониан, полная энергия) системы;  $E$  – собственные значения гамильтониана (энергия электрона);  $\Psi_{n,l,m}$  – собственные функции гамильтониана (волновая функция электрона).

**Квантовая механика** – раздел физики, рассматривающий поведение и взаимодействие элементарных частиц, как протон, нейтрон и электрон (частицы микромира) со своим, особым математическим аппаратом. Одним из основных принципов в квантовой механике является принцип неопределенности Гейзенберга.

**Принцип неопределенности Гейзенберга** – соотношение, в соответствии с которым оказывается невозможным точное определение координаты частицы ( $x$ ) микромира, если известно точное значение величины импульса  $p$  (энергии) частицы, либо оказывается невозможным точное значение импульса (энергии) частицы, если известна ее координата; и выражается следующим образом:

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2},$$

где  $\hbar$  – поправленная постоянная Планка ( $\hbar$ ),  $\hbar = h/2\pi$ .

Иными словами, принцип неопределенности Гейзенберга дает возможность точно определить либо только координату частицы, либо только ее импульс (энергию).

**Корпускулярно-волновой дуализм** – свойство частиц микромира (протона, нейтрона, электрона и др.) в квантовой механике, в соответствии с которым каждая частица одновременно обладает как свойствами конечной частицы заданной массы, так и свойствами волны (массы не имеет).

**Волновая функция электрона**  $\Psi_{n,l,m}$  – функция, определяющая состояние электрона в атоме, является решением уравнения Шредингера, зависит от квантовых чисел. Сама по себе физического смысла не имеет, но квадрат ее



модуля  $|\Psi_{n,l,m}|^2$  определяет вероятность нахождения электрона в конкретной области пространства вокруг ядра атома.

**Атомная орбиталь (АО)** – область пространства вокруг ядра, где вероятность обнаружить электрон наибольшая. Каждая атомная орбиталь задается набором трех квантовых чисел  $(n, l, m)$ .

**Квантовые числа электрона  $(n, l, m, s)$**  – совокупность чисел, появляющихся из решения уравнения Шредингера  $(n, l, m)$  и характеризующих состояние электрона в атоме.

Всего квантовых чисел электрона четыре:

- ❖ *главное квантовое число  $(n)$*  – определяет энергию электрона в атоме, а также размер атомной орбитали (ее протяженность в пространстве) и число подуровней энергетического уровня. Принимает значения  $1, 2, 3, 4, \dots +\infty$ .
- ❖ *орбитальное квантовое число  $(l)$*  – определяет орбитальный момент количества движения электрона и его энергию в атоме и форму АО, на которой находится электрон. Принимает значения, равные  $0, 1, \dots, (n - 1)$  и обозначает энергетический подуровень. Для орбитального квантового числа часто используют буквенные обозначения –  $s (l = 0); p (l = 1); d (l = 2); f (l = 3)$  и т.д.
- ❖ *магнитное квантовое число  $(m)$*  – определяет пространственную ориентацию АО. Принимает значения  $-l, \dots, 0, \dots, +l$ , всего  $(2l + 1)$  значений.
- ❖ *спиновое квантовое число  $(s)$*  – определяет собственный момент количества движения электрона. Принимает значения  $\pm 1/2$ .

**Энергетический уровень** – совокупность АО, имеющих одинаковое значение главного квантового числа. Каждый энергетический уровень состоит из одного или нескольких подуровней.

**Энергетический подуровень** – совокупность АО, имеющих разные значения  $l$  при фиксированном  $n$ .

Значение $n$	Значение $l$	Значение $m$	Буквенное обозначение АО
1	0	0	$s$
2	1	0	$s$
		-1	$p_x$
		0	$p_z$
3	1	+1	$p_y$
		0	$s$
		-1	$p_x$
		0	$p_z$

		+1	$p_y$
	2	-2	$d_{xy}$
		-1	$d_{xz}$
		0	$d_{z^2}$
		+1	$d_{yz}$
		+2	$d_{x^2-y^2}$

**Принцип Паули:** в атоме не может быть двух электронов с одинаковым набором всех квантовых чисел ( $n, l, m, s$ ).

**Правило Хунда:** заполнение орбиталей электронами в атоме происходит таким образом, чтобы суммарный спин атома был наибольшим.

**Правила Клечковского:** 1. электроны в атоме заполняют орбитали в порядке возрастания суммы главного и орбитального квантовых чисел ( $n + l$ ); 2. если сумма ( $n + l$ ) одинакова для орбиталей, то первой будет заполняться орбиталь с меньшим главным квантовым числом  $n$ .

Электроны заполняют АО в следующем порядке:

	1s	2s	2p	3s	3p	4s	3d	4p	5s	5p	6s	4f	5d	6p
$n+l$	1	2	3	3	4	4	5	5	5	6	6	7	7	7
$n$	1	2	2	3	3	4	3	4	5	5	6	4	5	6

**Кайносимметрия** – явление, при котором в атоме происходит заполнение электронами орбитали (или ее вовлечение в химическую связь), не имеющей себе аналога по квантовым числам из всех уже заполненных орбиталей (т. е. появляющейся в атоме впервые). Кайносимметричными орбиталями в атоме являются 1s-, 2p-, 3d- и 4f-орбитали. Элементом-кайносимметриком будет тот тип атомов, в котором происходит заполнение электронами данных орбиталей или использование их в химической связи.

**Энергия ионизации (I)** – энергия, необходимая для отрыва электрона от атома (или катиона). Всегда является положительной по знаку величиной, поскольку для этого процесса необходимо затрачивать энергию.

**Сродство к электрону (A)** – энергия, которая выделяется или поглощается при присоединении электрона к атому (или аниону). Может быть как отрицательной, так и положительной величиной.

**Электроотрицательность (ЭО)** – характеристика атома, определяющая его способность смещать электронную плотность в свою сторону. Существуют разные шкалы ЭО, в которых эта величина может иметь размерность или быть безразмерной. Наиболее известны шкалы ЭО по Полингу, Малликену и Оллреду – Рохову.

**Периодический закон Д. И. Менделеева (современная формулировка):** свойства химических элементов, а также формы и свойства образуемых ими

простых веществ и соединений находятся в периодической зависимости от величины зарядов ядер их атомов.

**Химическая связь** – физическое по своей природе взаимодействие, приводящее к перераспределению электронной плотности между ядрами атомов, изменению положения самих ядер и выигрышу в энергии с образованием устойчивых ассоциатов из атомов (молекулы, кристаллы). Основные характеристики химической связи – энергия, длина, направленность.

По энергии все взаимодействия делятся на две группы: сильные (ковалентная, ионная, металлическая) и слабые (водородная, ван-дер-ваальсова связь).

*Сильные типы* взаимодействий характеризуются большой энергией связи, порядка 100 – 1000 кДж/моль и короткими длинами связей 1 – 5 Е:

- ❖ *металлическая связь* характерна для металлов и возникает в результате обобществления всех электронов в кристалле между всеми атомами-ионами таким образом, что в каждый момент времени в металлах имеет место динамическое равновесие между атомом и ионом:  $M^0 \rightleftharpoons M^{n+} + ne$ .
- ❖ *ковалентная связь* образуется в результате обобществления электронной пары двумя (или более) атомами. *Ковалентная неполярная* связь возникает тогда, когда пара общих электронов для двух атомов расположена точно между ними (например, в молекуле водорода, Н:Н). *Ковалентная полярная* связь возникает тогда, когда пара электронов смещена в сторону более электроотрицательного атома (например, в молекуле хлороводорода пара смещена в сторону атома хлора,  $H^{\delta+} \rightarrow :Cl^{\delta-}$ ). Механизмов образования ковалентной связи два: *обменный*, когда каждый атом отдает по одному электрону для образования пары ( $H\cdot + \cdot H$ ), и *донорно-акцепторный*, когда один атом (молекула) имеет уже готовую электронную пару – *донор*, а второй атом (молекула) имеет вакантную орбиталь – *акцептор* – для ее принятия ( $H_3N: + \text{PF}_3$ ). Если электронная пара обобществлена двумя атомами, речь идет о двухэлектронной двухцентровой связи ( $2e, 2c$ ), если, например, одна электронная пара является общей для трех атомов, то такая связь называется двухэлектронной трехцентровой ( $2e, 3c$ ).
- ❖ *ионная связь*, может быть рассмотрена как предельный случай ковалентной полярной связи, когда пара электронов полностью смещена (отдана) к одному из атомов, в результате чего имеется кулоновское взаимодействие между заряженными частицами – катионом и анионом ( $Na^+Cl^-$ ).

*Слабые типы* взаимодействий характеризуются меньшей энергией связи 10-100 кДж/моль и большими длинами связей, до 10 Е:

- ❖ *водородная связь* образуется по донорно-акцепторному механизму между атомом водорода и более электроотрицательным атомом. Подобная ситуация характерна, например, для таких веществ, как фтороводород  $H^{\delta+} - F^{\delta-} \cdots H^{\delta+} - F^{\delta-}$ , вода и т.п.

- ❖ *ван-дер-ваальсово взаимодействие* бывает трех типов – *ориентационное, индукционное и дисперсионное* – и связано с особенностями взаимодействующих частиц (диполь, наведенный диполь).

По способу перекрывания орбиталей атомов химическая связь делится на  $\sigma$ -,  $\pi$ - и  $\delta$ -связь:

- ❖  $\sigma$ -связь образуется в результате перекрывания АО по линии связи – воображаемой прямой, соединяющей центры тяжести атомов; характерна для всех типов орбиталей;
- ❖  $\pi$ -связь формируется в результате перекрывания АО вне линии связи между двумя атомами;
- ❖  $\delta$ -связь также, как и  $\pi$ -связь, возникает вне линии связи и характерна только для перекрывания *d*-орбиталей (комплексные соединения).

#### ***Основные положения метода валентных связей (МВС):***

- ❖ химическая связь образована парой электронов (каждый от разного атома) с противоположно направленными спинами, в этом методе связь всегда двухэлектронная двухцентровая;
- ❖ связь направлена в сторону наибольшего перекрывания АО;
- ❖ связь тем прочнее, чем сильнее перекрываются АО;
- ❖ характеристики связи определяются типом перекрывающихся АО.

Недостатки МВС – не объясняет магнитных свойств молекул, существование молекулярных ионов ( $\text{H}_2^+$ ,  $\text{NO}^+$ ,  $\text{F}_2^+$ ), существование соединений инертных газов.

Достоинства МВС – наглядность, объясняет геометрию молекул с помощью теории гибридизации.

#### ***Основные положения метода молекулярных орбиталей (ММО):***

- ❖ каждый электрон принадлежит молекуле в целом и движется в поле всех ее ядер и электронов, поэтому химическая связь в методе МО рассматривается как многоцентровая;
- ❖ состояние электрона в молекуле описывается одноэлектронной ВФ, называемой молекулярной орбиталью (МО);
- ❖ каждая МО – это линейная комбинация АО (ЛКАО);
- ❖ число МО равно числу АО взаимодействующих атомов;
- ❖ заселение электронами МО подчиняется принципу минимума энергии, принципу Паули и правилу Хунда.

Недостаток ММО – не позволяет определить геометрию молекулы.

Достоинства ММО – позволяет объяснить существование молекулярных ионов ( $\text{H}_2^+$ ,  $\text{NO}^+$  и т.п.), молекулярных радикалов ( $\text{NO}\cdot$ ) и электронодефицитных молекул (диборан  $\text{B}_2\text{H}_6$ ); объясняет парамагнетизм некоторых частиц ( $\text{O}_2$ ) в

отличие от МВС; объясняет образование химической связи в соединениях благородных газов ( $\text{XeF}_2$ ).

**Порядок связи** показывает, насколько число электронов на связывающих МО превышает число электронов на разрыхляющих МО и определяется как:

$$\eta = \frac{N_{св} - N_{разр}}{2},$$

где  $N_{св}$  и  $N_{разр}$  – суммарное число электронов на связывающих и разрыхляющих МО соответственно.

Чем больше порядок связи, тем прочнее, устойчивее частица (молекула, молекулярный ион и т.п.).

### Вопросы и задачи

1. Что такое атомная орбиталь?
2. Дайте определение следующим понятиям: а) потенциал ионизации; б) сродство к электрону; в) электроотрицательность.
3. Какие элементы называют кайносимметриками и в чем особенность их электронного строения?
4. С помощью ячеек и стрелок изобразите электронные конфигурации атомов и ионов следующих элементов: Li, C, N,  $\text{O}^{2-}$ , O,  $\text{N}^-$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{N}^{3-}$ , F, Zn,  $\text{Cr}^{3+}$ , Kr, S,  $\text{S}^{4+}$ ,  $\text{S}^{6+}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , Fe, Cl, Mn, Zn, Se. Какие из перечисленных частиц парамагнитны?
5. Какие квантовые числа характеризуют атомную орбиталь электрона в атоме? Каков их физический смысл?
6. Что показывает квадрат модуля волновой функции  $|\Psi|^2$ ?
7. Изобразите в системе декартовых координат форму и взаимное расположение  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -орбиталей.
8. Какие значения  $l$  и  $m$  могут соответствовать: а)  $n = 3$ ; б)  $n = 1$ ?
9. Какие значения  $m$  и  $n$  могут соответствовать  $l = 2$ ?
10. В атоме имеется  $np^3$  электронов. При каких значениях  $n$  это возможно?
11. В атоме имеется 6 валентных электронов  $nd$ . Чему может быть равно  $n$ ?
12. Сколько неспаренных электронов в конфигурациях  $nd^6$ ,  $nd^8$ ,  $nd^3$ ?
13. Какое из состояний атома Ti будет основным: а)  $3d^24s^14p^1$ ; б)  $3d^4$ ; в)  $3d^24s^2$ ; г)  $3d^14s^24p^1$ ? Охарактеризуйте магнитные свойства титана в основном состоянии.
14. В каком состоянии гибридизации находится центральный атом в следующих соединениях: вода, аммиак, фтороводород, метан, боран ( $\text{BH}_3$ ), хлорид бериллия, этилен, ацетилен? Изобразите структурные формулы. Какова геометрия этих молекул?
15. Используя теорию отталкивания электронных пар, предскажите геометрию следующих молекул:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SF}_6$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{ICl}_3$ .

16. Изобразите схему МО для молекулы водорода. Определите порядок связи в частицах  $H_2^+$ ,  $H_2$ ,  $H_2^-$ .
17. Используя метод МО, определите порядок связи в следующих частицах:  $N_2$ ,  $N_2^+$ ,  $N_2^-$ ,  $N_2^{2+}$ ,  $N_2^{2-}$ .
18. С помощью метода МО покажите, что молекула  $He_2$  не существует.

#### **Тема IV. Основы химической термодинамики, изменение энтальпии и энтропии в химических реакциях**

##### **Основные понятия и определения**

**Система** – выделенная для рассмотрения область пространства. Прочая область пространства, не входящая в состав системы, называется *внешней (окружающей) средой*.

**Внутренняя энергия системы ( $U$ )** – термодинамический потенциал, функция состояния системы, энергия взаимодействия всех структурных единиц системы, за исключением кинетической энергии системы как единого целого. Невозможно посчитать абсолютное значение внутренней энергии вещества в силу того, что число частиц (протонов, нейтронов и электронов) в веществе чрезвычайно велико, и учесть все типы взаимодействий между этими частицами в атомах и молекулах на данный момент нельзя. Однако можно измерить и посчитать изменение внутренней энергии ( $\Delta U$ ) системы при ее переходе из состояния 1 в состояние 2.

Обратите внимание на различие понятий: абсолютное значение внутренней энергии и ее обозначение –  $U$  и изменение внутренней энергии и ее обозначение –  $\Delta U$ , это разные по своему смыслу величины.

Все системы и происходящие в них процессы можно разделить по конкретным характеристикам.

➤ По взаимодействию с окружающей средой:

- **изолированные** (нет обмена ни массой, ни энергией с внешней средой,  $\Delta m = 0$ ,  $\Delta E = 0$ );
- **закрытые** (обмениваются энергией с внешней средой, нет массообмена,  $\Delta m = 0$ ,  $\Delta E \neq 0$ );
- **открытые** (обмениваются и массой и энергией  $\Delta m \neq 0$ ,  $\Delta E \neq 0$ ).

➤ По фазовому состоянию:

- **гомогенные системы** – такие, где все вещества находятся в одной фазе;
- **гетерогенные системы** – такие, где вещества находятся в разных фазах, всегда есть граница раздела фаз.

➤ В соответствии с направлением протекания процесса:

- **необратимые**, когда энергия безвозвратно отдается из системы в окружающую среду;
- **обратимые**, когда система и окружающая среда непрерывно обмениваются между собой энергией.

**Тепловой эффект химической реакции** – количество теплоты ( $Q$ ), выделяющееся или поглощающееся при протекании химической реакции.

**Первое начало термодинамики:** количество теплоты, выделяемое или поглощаемое системой в равновесном процессе, связано с изменением внутренней энергии системы ( $\Delta U$ ) и работой системы по расширению/сжатию ( $W_V = pdV$ ). Фактически первое начало термодинамики является выражением фундаментального принципа природы – закона сохранения энергии. Математически дается следующими выражениями:

$$Q = \Delta U - W \text{ (интегральная форма);}$$

$$\delta Q = dU - \delta W_V \text{ или } \delta Q = dU + pdV \text{ (дифференциальная форма);}$$

**Экзотермическая (эндотермическая) реакция** – реакция, протекающая с выделением (поглощением) теплоты. Для экзотермической реакции  $Q > 0$ , для эндотермической –  $Q < 0$ .

**Энтальпия ( $H$ )** – термодинамический потенциал, функция состояния системы, определяется как сумма внутренней энергией системы и работы системы:

$$H \equiv U + pV.$$

Нельзя измерить абсолютное значение энтальпии, потому что нельзя определить абсолютное значение внутренней энергии системы. Поскольку энтальпия является функцией состояния системы, а количество теплоты при постоянном давлении ( $Q_p$ ) связано с характеристикой окружающей среды, то эти две величины равны по абсолютному значению, но обратны по знаку. Поэтому при постоянном давлении для экзотермической реакции  $Q_p > 0$  и  $\Delta H < 0$ , а для эндотермической –  $Q_p < 0$  и  $\Delta H > 0$ .

**Стандартная энтальпия образования вещества ( $\Delta_f H_{298}^\circ$ )** – изменение энтальпии реакции образования 1 моль сложного вещества из простых веществ, взятых при стандартных условиях в их устойчивых модификациях. Индекс “ $f$ ” обозначает образование (англ. formation – образование), индекс “ $o$ ” относится к стандартному давлению (1 атм), индекс “298” – к стандартной температуре (298 К).

**Стандартные условия** – давление 1 атм (101.325 кПа) и температура 25<sup>0</sup>С (298 К).

**Стандартная энтальпия сгорания вещества ( $\Delta_c H_{298}^\circ$ )** – изменение энтальпии реакции при сгорании 1 моль вещества в атмосфере кислорода при давлении 1 атм.

**Стандартная энтальпия атомизации ( $\Delta_{am} H_{298}^\circ$ )** – изменение энтальпии реакции при разложении 1 моль вещества на газообразные атомы.

**Закон Лавуазье – Лапласа:** тепловые эффекты прямой и обратной реакций равны по абсолютной величине и обратны по знаку.





**Закон Гесса:** тепловой эффект реакции зависит только от начального и конечного состояния исходных веществ и продуктов реакции и не зависит от числа промежуточных стадий процесса (не зависит от пути протекания процесса).

*Следствия из закона Гесса:*

- ❖ тепловой эффект кругового (циклического) процесса равен нулю, поскольку система возвращается в исходное состояние;
- ❖ изменение энтальпии реакции равно разности сумм стандартных энтальпий образования продуктов реакций и стандартных энтальпий образования реагентов с учетом их количеств в реакции:

$$\begin{aligned} aA + bB &= cC + dD \\ \Delta_r H &= \sum_{C,D} n \Delta_f H_{298}^\circ - \sum_{A,B} m \Delta_f H_{298}^\circ = \\ &= [c \Delta_f H_{298}^\circ (C) + d \Delta_f H_{298}^\circ (D)] - [a \Delta_f H_{298}^\circ (A) + b \Delta_f H_{298}^\circ (B)]. \end{aligned}$$

**Энтропия (общее определение)** – функция состояния системы, не является термодинамическим потенциалом, характеризует ту часть энергии системы, которая не может быть превращена в работу, мера неупорядоченности системы.

$$S = \frac{Q}{T} \text{ (равновесный процесс);}$$

$$S < \frac{Q}{T} \text{ (неравновесный процесс).}$$

**Энтропия (микроскопическое определение)** – величина, характеризующая состояние системы и пропорциональная логарифму термодинамической вероятности системы ( $W$ ).

$$S = k \ln W,$$

где  $k$  – постоянная Больцмана.

Молярная энтропия рассчитывается на моль вещества:

$$S_m = R \ln W, \text{ где } R \text{ – универсальная газовая постоянная, } kN_A = R.$$

**Термодинамическая вероятность системы ( $W$ )** – вероятность нахождения рассматриваемого ансамбля частиц системы в состоянии с определенным значением энергии.

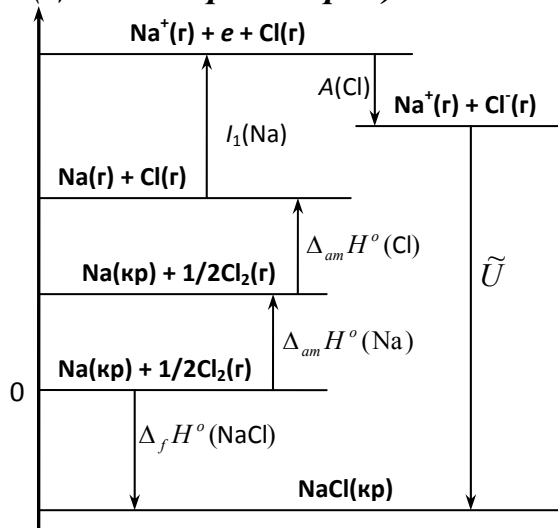
**Второе начало термодинамики:** в изолированной системе самопроизвольно могут происходить только те процессы, которые приводят к увеличению энтропии ( $\Delta S > 0$ ).

**Третье начало термодинамики (постулат Нернста):** энтропия идеального кристалла при абсолютном нуле (0 К) равна нулю. Из этого начала следует вывод – можно всегда посчитать абсолютное значение энтропии образования вещества, чего нельзя сделать, например, для внутренней энергии и для энтальпии.



**Энергия кристалла ( $\tilde{U}$ )** – теплота, выделяющаяся при образовании 1 моль кристалла из газообразных ионов. Всегда отрицательная по знаку величина, измеряется в кДж/моль.

**Энтальпийная диаграмма для определения энергии кристалла (цикл Габера – Борна)**



$$-\Delta_f H_{298}^\circ(\text{NaCl}) + \Delta_{am} H^\circ(\text{Na}) + \Delta_{am} H^\circ(\text{Cl}) + I_1(\text{Na}) - A(\text{Cl}) - \tilde{U} = 0;$$

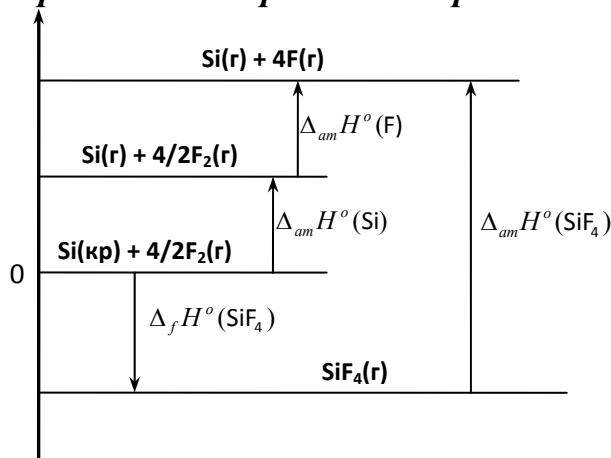
$$\Delta_{кр} H^\circ = -\tilde{U} = -\Delta_f H_{298}^\circ(\text{NaCl}) + \Delta_{am} H^\circ(\text{Na}) + \Delta_{am} H^\circ(\text{Cl}) + I_1(\text{Na}) - A(\text{Cl})$$

Для кристалла NaCl получаем следующее численное значение:

$$\begin{aligned} \tilde{U} = & -(411.7 \text{ кДж/моль} + 107.5 \text{ кДж/моль} + 121.3 \text{ кДж/моль} + \\ & + 496.0 \text{ кДж/моль} - 349.0 \text{ кДж/моль}) = -787.5 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

**Средняя энергия связи** – теплота, необходимая для диссоциации 1 моль молекул с образованием газообразных атомов, отнесенная к количеству связей в молекуле. Всегда положительная по знаку величина, измеряется в кДж/моль.

**Энтальпийная диаграмма для определения средней энергии связи**



$$\bar{E}(\text{SiF}_4) = -\frac{1}{4} \Delta_{am} H^\circ(\text{SiF}_4) = \frac{1}{4} (-\Delta_f H^\circ(\text{SiF}_4) + \Delta_{am} H^\circ(\text{Si}) + \Delta_{am} H^\circ(\text{F}))$$

Средняя энергия связи в тетрафториде кремния составляет:

$$\begin{aligned}\bar{E}(\text{SiF}_4) &= \frac{1}{4}(1694.9 \text{ кДж/моль} + 452 \text{ кДж/моль} + 79.5 \text{ кДж/моль}) = \\ &= 556.5 \text{ кДж/моль}\end{aligned}$$

### Задачи

- Пользуясь табличными данными для  $\Delta_f H_{298}^\circ$ , рассчитайте изменение энтальпии следующих реакций:
  - $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{кр}) + \text{H}_2(\text{газ}) \rightarrow \text{FeO}(\text{кр}) + \text{H}_2\text{O}(\text{газ});$
  - $\text{P}_4\text{O}_{10}(\text{кр}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4(\text{ж});$
  - $\text{CO}_2(\text{газ}) + \text{H}_2\text{O}(\text{газ}) \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}(\text{газ}) + \text{O}_2(\text{газ});$
  - $\text{KClO}_3(\text{кр}) \rightarrow \text{KCl}(\text{кр}) + \text{O}_2(\text{газ});$
- Чему равна энтальпия образования газообразного  $\text{SO}_2$ , если при сгорании 1 г серы выделилось 9.28 кДж тепла?
- Сколько тепла выделится при сгорании 3 л водорода, взятого при нормальных условиях, если  $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{газ}) = -242.0 \text{ кДж/моль}$ ?
- Вычислите  $\Delta_f H_{298}^\circ$  подчеркнутых веществ по данным об энтальпиях реакций ( $\Delta_f H_{298}^\circ$  остальных компонентов реакции возьмите из справочника):
  - $\text{SiO}_2(\text{кр}) + \text{CO}(\text{газ}) \rightarrow \underline{\text{SiO}}(\text{т}) + \text{CO}_2(\text{т}), \quad \Delta_r H = 524.5 \text{ кДж на моль CO};$
  - $\text{BaO}(\text{кр}) + \text{O}_2(\text{газ}) \rightarrow \underline{\text{BaO}_2}(\text{кр}), \quad \Delta_r H^\circ = -8.34 \text{ кДж на 1 л O}_2 \text{ (н.у.)};$
  - $\underline{\text{SF}_4}(\text{газ}) + \text{H}_2\text{O}(\text{газ}) \rightarrow \text{SO}_2(\text{газ}) + \text{HF}(\text{газ}), \quad \Delta_r H^\circ = -1.42 \text{ кДж на 1 л HF (н.у.)}.$
- Напишите термохимические уравнения реакций образования 1 моль следующих газообразных веществ из свободных атомов:  $\text{NH}_3$ ,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{SF}_6$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CS}_2$ . Исходя из  $\Delta_f H_{298}^\circ$  компонентов реакции, вычислите среднюю энергию связи ( $E_{\text{ср}}$ ) в этих молекулах.
- Основываясь на следствиях из закона Гесса, вычислите  $\Delta_r H^\circ$  реакций:
  - $\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) + \text{SO}_3(\text{газ}) = \text{H}_2\text{SO}_4(\text{ж}),$  если  
 $2\text{SO}_2(\text{газ}) + \text{O}_2(\text{газ}) = 2\text{SO}_3(\text{газ}), \quad \Delta_r H^\circ_1 = -198.0 \text{ кДж};$   
 $\text{SO}_2(\text{газ}) + 0.5\text{O}_2(\text{газ}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) = \text{H}_2\text{SO}_4(\text{ж}), \quad \Delta_r H^\circ_2 = -231.1 \text{ кДж}.$
  - $\text{HNO}_2(\text{газ}) + 0.5\text{O}_2(\text{газ}) = \text{HNO}_3(\text{газ}),$  если  
 $0.5\text{N}_2\text{O}_4(\text{газ}) = \text{NO}_2(\text{газ}), \quad \Delta_r H^\circ_1 = -39.4 \text{ кДж},$   
 $2\text{NO}_2(\text{газ}) + \text{H}_2\text{O}(\text{газ}) = \text{HNO}_2(\text{газ}) + \text{HNO}_3(\text{газ}), \quad \Delta_r H^\circ_2 = -39.3 \text{ кДж},$   
 $4\text{HNO}_3(\text{газ}) = 2\text{N}_2\text{O}_4(\text{газ}) + \text{O}_2(\text{газ}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{газ}), \quad \Delta_r H^\circ_3 = 78.2 \text{ кДж}.$
- Исходя из табличных данных, рассчитайте энергию кристаллической структуры  $\text{NaF}$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{CaCl}_2$ .

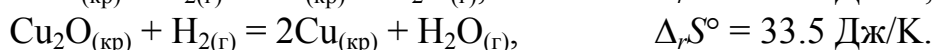
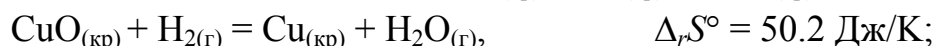
Элемент	Энергия ионизации Средство к электрону	
	(I), кДж/моль	(A), кДж/моль
Na	496.0	33.8
K	418.8	28.9

Ca	1735.1*	-186.2
F	1681.0	332.9
Cl	1251.6	348.4
Br	1142.6	325.2

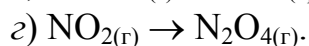
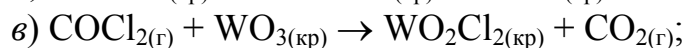
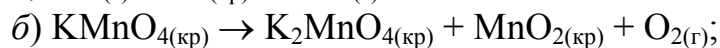
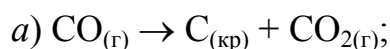
\* Для кальция приведена сумма первых двух энергий ионизации.

8. Вычислите по табличным данным  $\Delta_r S$  образования следующих соединений из простых веществ:  $\text{HCl}_{(г)}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_{(г)}$ ,  $\text{CO}_{2(г)}$ ,  $\text{BaCl}_{2(кр)}$ .

9. Определите  $\Delta_r S$  реакции  $\text{Cu}_2\text{O}_{(кр)} = \text{Cu}_{(кр)} + \text{CuO}_{(кр)}$  по следующим данным:



10. Не пользуясь табличными данными, определите знак  $\Delta_r S$  в реакциях:



## Тема V. Основные положения химической кинетики

### Основные понятия и определения

**Химическая кинетика** – раздел общей и физической химии, в задачи которого входят расчет скоростей реакций и определение зависимости концентраций реагирующих веществ от времени, а также выяснение механизмов химических реакций.

**Скорость химической реакции** определяется как число элементарных актов химических превращений, происходящих в единице объема или на единице площади поверхности в единицу времени. На практике скорость химической реакции определяется как изменение концентрации реагирующих веществ (реагентов) или получившихся веществ (продуктов) в единицу времени. Например, для реакции  $\text{A} \rightarrow \text{B}$ , выражение для скорости можно записать так:

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = \frac{dc_B}{dt} \quad \text{или} \quad v = -\frac{\Delta c_A}{\Delta t} = \frac{\Delta c_B}{\Delta t}.$$

Поскольку скорость реакции не может быть отрицательной величиной, то перед  $\Delta c_A$  необходимо поставить знак «-», так как при прохождении реакции величина  $\Delta c_A < 0$  (вещество А расходуется).

**Элементарный акт химического превращения (элементарная реакция)** – химическая реакция, проходящая в одну стадию.

**Гомогенная реакция** – химическая реакция, в которой все реагенты находятся в одной фазе (например, все вещества являются газами или жидкостями), такие реакции происходят во всем объеме системы.

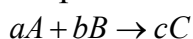
**Гетерогенная реакция** – химическая реакция, в которой реагирующие вещества находятся в разных фазах (например, реакции между кристаллическим веществом и раствором), такие реакции происходят на границе раздела фаз.

**Механизм реакции** – совокупность элементарных реакций, описывающих превращение реагентов в продукты реакции.

**Лимитирующая (скоростьюопределяющая) стадия** – самая медленная элементарная реакция из всех возможных для конкретного механизма.

**Кинетическое уравнение реакции** – зависимость скорости реакции от концентраций реагирующих веществ (для газов вместо концентраций обычно используют величины парциальных давлений).

**Закон действующих масс:** скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, соответствующих порядкам реакции.



$$v = kc_A^x c_B^y \text{ (если реакция сложная), или}$$

$$v = kc_A^a c_B^b \text{ (если реакция элементарная, идет в одну стадию),}$$

где  $k$  – константа скорости химической реакции,  $x$ ,  $y$ ,  $a$ ,  $b$  – порядки реакции по веществам А и В.

**Константа скорости химической реакции** – коэффициент пропорциональности в выражении закона действующих масс. Константа скорости численно равна величине скорости реакции, если концентрации реагентов равны единице. Константа скорости зависит только от природы реагирующих веществ и температуры. Единицы измерения константы скорости реакции зависят от порядка реакции и ее типа (гомогенная/гетерогенная).

**Природа вещества** определяется химическим составом и строением молекул (типом химической связи между атомами, их пространственным расположением, размерами, электроотрицательностью и т.п.).

**Порядок реакции по веществу** – показатель степени при концентрации вещества в выражении закона действующих масс, определяется экспериментально для каждого из реагентов. Порядок реакции по веществу равен стехиометрическому коэффициенту в уравнении реакции только в том случае, когда реакция является элементарной.

**Общий порядок реакции (порядок реакции)** – сумма порядков реакции по всем веществам. Физический смысл порядка реакции для элементарных реакций: порядок реакции равен числу изменяющихся концентраций в реакции.

**Молекулярность реакции** – количество молекул, участвующих в элементарном акте химического превращения. Все реакции подразделяются на мономолекулярные, бимолекулярные и тримолекулярные. Вероятность протекания наивысшая для мономолекулярных реакций, меньше для бимолекулярных и минимальная для тримолекулярных. Для элементарных реакций общий порядок реакции равен молекулярности.

**Энергия активации ( $E_a$ )** – минимальный запас энергии, необходимый молекулам вещества для того, чтобы произошел элементарный акт химического превращения.

**Уравнение Аррениуса** определяет зависимость константы скорости реакции от температуры:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}},$$

где  $A$  – предэкспоненциальный множитель,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – температура, К.

Величина предэкспоненциального множителя зависит от природы реагирующих веществ и также определяет вероятность «удачных» столкновений, приводящих к взаимодействию частиц и образованию переходного (активированного) комплекса.

**Переходный (активированный) комплекс** – это состояние химической системы, промежуточное между исходными веществами и продуктами реакции, при котором атомы принимают определенную конфигурацию, отличную от их конфигурации в реагентах и в продуктах реакции. Состояние активированного комплекса с энергетической точки зрения отвечает величине энергии активации химической реакции.

**Температурный коэффициент скорости реакции ( $\gamma$ )** – величина, которая показывает, во сколько раз возрастет скорость химической реакции при изменении температуры на 10 единиц.

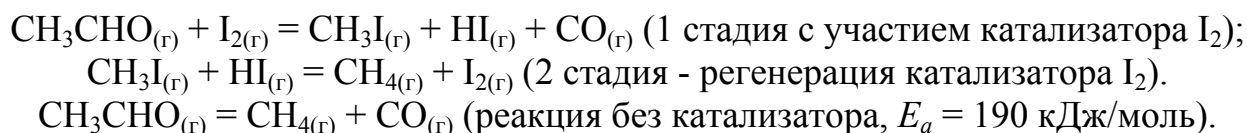
**Эмпирическое правило Вант-Гоффа:** при увеличении температуры на 10 единиц скорость химической реакции возрастает в 2 – 4 раза.

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

где  $v_{T_2}$  и  $v_{T_1}$  – скорости реакции при температурах  $T_2$  и  $T_1$ ,  $k_{T_2}$  и  $k_{T_1}$  – константы скоростей реакции при температурах  $T_2$  и  $T_1$  соответственно. Температуры в данном уравнении приводятся в Кельвинах, а не в градусах Цельсия!

**Катализатор** – вещество, которое ускоряет химическую реакцию, непосредственно взаимодействует с исходными веществами и по окончании реакции высвобождается в неизменном виде (не расходуется по окончании реакции). Поскольку катализатор не расходуется в процессе химического превращения, он не записывается в уравнении реакции, и его концентрация не входит в выражение закона действующих масс. Ускорение химической реакции достигается из-за уменьшения величины энергии активации реакции (увеличения константы скорости реакции) вследствие появления в механизме реакции дополнительных стадий с участием катализатора. Катализатор увеличивает скорость как прямой, так и обратной химической реакции, если она обратима. Различают гомогенный, гетерогенный и ферментативный катализ.

Гомогенный катализ ацетальдегида ( $E_a = 54$  кДж/моль):



**Ингибитор** – вещество, которое замедляет химическую реакцию. Действие ингибитора не противоположно действию катализатора, поскольку ингибитор расходуется в результате реакции.

### Факторы, влияющие на скорость химических реакций

1. *Концентрация реагирующих веществ.* Увеличение концентрации реагирующих веществ приводит к увеличению скорости химической реакции пропорционально изменению концентрации вещества в соответствии с порядком реакции по данному веществу.

2. *Давление (для реакций с участием газов).* Увеличение общего давления в системе для газофазных реакций приводит к увеличению парциальных давлений всех газообразных веществ, поэтому скорость химической реакции возрастает пропорционально изменению давления в соответствии с порядком реакции по каждому газообразному участнику реакции.

3. *Объем.* Изменение объема системы и давления в ней происходит обратно пропорционально, т.е. увеличение объема системы приводит к уменьшению общего давления.

4. *Площадь границы раздела фаз (для гетерогенных реакций).* Увеличение площади раздела фаз приводит к прямо пропорциональному увеличению скорости реакции на границе раздела фаз.

5. *Температура.* Влияние температуры для большинства химических реакций определяется эмпирическим правилом Вант-Гоффа.

### Примеры решения задач

**ПРИМЕР 2. Вычисление скорости реакции по концентрациям реагирующих веществ.** Элементарная реакция между веществами А и В проходит по уравнению  $2\text{A} + \text{B} = \text{C}$ ; начальная концентрация вещества А равна 10 моль/л, а вещества В – 4 моль/л. Константа скорости реакции равна  $0.25 \text{ л}^2/(\text{моль}^2 \cdot \text{с})$ . Вычислите скорость химической реакции в начальный момент времени и в тот момент, когда в реакционной смеси останется 45% вещества В.

**РЕШЕНИЕ.** В соответствии с законом действующих масс скорость элементарной реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам:

$$v = kc_A^2c_B.$$

Скорость реакции в начальный момент времени равна

$$v_1 = 0.25 \frac{\text{л}^2}{\text{моль}^2 \cdot \text{с}} \cdot 10^2 \frac{\text{моль}^2}{\text{л}^2} \cdot 4 \frac{\text{моль}}{\text{л}} = 100 \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}}.$$

По истечении некоторого времени в реакционной смеси останется 45 % вещества В, т. е. концентрация вещества В станет равной  $4 \cdot 0.45 = 1.8$  моль/л. Значит, концентрация вещества В уменьшилась на  $4 - 1.8 = 2.2$  моль/л.

Так как по уравнению реакции вещества А и В взаимодействуют между собой в соотношении 2:1, то концентрация А уменьшилась на 4.4 моль/л ( $2.2 \text{ моль/л} \cdot 2$ ) и стала равной  $10 - 4.4 = 5.6$  моль/л. Следовательно, скорость реакции стала равной

$$v_2 = 0.25 \frac{\text{л}^2}{\text{моль}^2 \cdot \text{с}} \cdot 5.6^2 \frac{\text{моль}^2}{\text{л}^2} \cdot 1.8 \frac{\text{моль}}{\text{л}} = 14.1 \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}}.$$

**ОТВЕТ:** скорость реакции в начальный момент времени составит 100 моль/(л·с); в момент, когда вещества В останется 45% скорость будет равна 14.1 моль/(л·с).

**ПРИМЕР 3. Влияние давления на скорость гомофазных реакции.** Определите, как изменится скорость реакции  $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$ , если общее давление в системе увеличить в 4 раза (примите, что реакция является элементарной).

**РЕШЕНИЕ.** Увеличение общего давления в 4 раза приводит к увеличению парциальных давлений каждого из реагентов в 4 раза.

Согласно закону действующих масс до изменения давления, для элементарной реакции имеем:

$$v_1 = k p_{\text{SO}_2}^2 p_{\text{O}_2}.$$

После увеличения давления в 4 раза скорость изменится согласно уравнению

$$v_2 = k (4 p_{\text{SO}_2})^2 (4 p_{\text{O}_2}) = 64 k p_{\text{SO}_2}^2 p_{\text{O}_2}.$$

Таким образом, изменение скорости реакции после увеличения общего давления в системе в 4 раза равно

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{64 k p_{\text{SO}_2}^2 p_{\text{O}_2}}{k p_{\text{SO}_2}^2 p_{\text{O}_2}} = 64.$$

**ОТВЕТ:** после увеличения общего давления в системе в 4 раза скорость реакции возросла в 64 раза.

**ПРИМЕР 4. Определение изменения скорости реакции вследствие изменения температуры.** Вычислите, во сколько раз увеличится скорость реакции при увеличении температуры на 50 единиц, если температурный коэффициент скорости реакции равен 4.

**РЕШЕНИЕ.** В соответствии с эмпирическим правилом Вант-Гоффа имеем зависимость между скоростями при разных температурах:

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

По условию задачи температура изменилась на 50 единиц, т.е.  $T_2 - T_1 = 50$  и  $\gamma = 4$ , тогда

$$\frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = 4^{\frac{50}{10}} = 4^5 = 1024.$$

**ОТВЕТ:** скорость реакции возросла в 1024 раза.

**ПРИМЕР 5. Определение температурного коэффициента скорости реакции.** Найдите температурный коэффициент скорости некоторой реакции, если константа скорости этой реакции при  $115^\circ\text{C}$  равна  $5.5 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ , а при  $160^\circ\text{C}$  –  $9.8 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ .

**РЕШЕНИЕ.** Запишем выражение для эмпирического правила Вант-Гоффа и подставим в него все известные нам величины:

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

Важным при решении этой задачи является перевод значений температуры из градусов Цельсия в Кельвины, в противном случае задача будет решена неверно.

Для удобства решения возьмем десятичный логарифм от обеих частей уравнения Вант-Гоффа и получим следующее выражение:

$$\lg\left(\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}}\right) = \frac{T_2 - T_1}{10} \lg\gamma.$$

Выразив температуру в Кельвинах, получаем следующее выражение:

$$\lg\left(\frac{9.8 \cdot 10^{-3}}{5.5 \cdot 10^{-4}}\right) = \frac{458 - 413}{10} \lg\gamma;$$

$$\lg 16.7 = 4.5 \lg\gamma;$$

$$\lg\gamma = 0.272;$$

$$\gamma = 1.87.$$

**ОТВЕТ:** температурный коэффициент скорости реакции равен 1.87.

**ПРИМЕР 6. Вычисление энергии активации реакции.** Рассчитайте энергию активации реакции, если константы скорости этой реакции при  $25^\circ\text{C}$  и  $18^\circ\text{C}$  равны соответственно  $4.04 \cdot 10^{-5}$  и  $7.72 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ .

**РЕШЕНИЕ.** Связь между энергией активации реакции и константой скорости определяется уравнением Аррениуса:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}.$$



Поскольку константа скорости реакции зависит от температуры и природы реагирующих веществ, для одной и той же химической реакции при разных температурах константы скорости будут разными, т. е. имеем систему уравнений:

$$\begin{cases} k_1 = Ae^{-\frac{E_a}{RT_1}}, \\ k_2 = Ae^{-\frac{E_a}{RT_2}} \end{cases}$$

Разделим второе уравнение на первое и получим

$$\frac{k_2}{k_1} = e^{-\frac{E_a}{RT_2} + \frac{E_a}{RT_1}} = e^{\frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}.$$

Возьмем натуральный логарифм от обеих частей равенства и выразим значение энергии активации:

$$\begin{aligned} \ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) &= \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right); \\ \ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) &= \frac{E_a}{R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right); \\ E_a &= \frac{RT_2 T_1}{T_2 - T_1} \ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right). \end{aligned}$$

Таким образом, для энергии активации получаем значение

$$E_a = \frac{8.31 \frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{моль}} \cdot 291 \text{ К} \cdot 298 \text{ К}}{(298 - 291) \text{ К}} \ln\left(\frac{7.72 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}}{4.04 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}}\right) = 66617 \text{ Дж/моль}$$

**ОТВЕТ:** величина энергии активации реакции равна 66.6 кДж/моль.

### Вопросы и задачи

- В чем различие между общим порядком реакции и порядком по данному веществу? Существуют ли реакции нулевого порядка?
- От каких параметров зависит константа скорости реакции? Почему эту величину называют «константой»?
- Назовите факторы, которые увеличивают скорость реакции и объясните, почему они ее увеличивают.
- Реакция  $A + B = AB$  протекает в одну стадию. Запишите кинетические уравнения реакции, если:
  - A и B – газообразные вещества;
  - A и B – жидкости, смешивающиеся в любых отношениях;
- Предскажите, как изменятся скорости газофазных реакций при увеличении общего давления в системе в 2 раза.
  - $2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$   $v = k [N_2O_5]$
  - $2N_2O \rightarrow 2N_2 + O_2$   $v = k [N_2O]^2$



6. При повышении температуры на  $50^\circ$  скорость реакции возросла в 1200 раз. Вычислите температурный коэффициент  $\gamma$ .
7. Температурный коэффициент скорости реакции равен 2.5. Как изменится ее скорость при повышении температуры от  $60$  до  $100^\circ\text{C}$ ?
8. Константа скорости реакции  $\text{SO}_2\text{Cl}_{2(\text{газ})} = \text{SO}_{2(\text{газ})} + \text{Cl}_{2(\text{газ})}$ , протекающей в одну стадию, равна  $0.2 \text{ с}^{-1}$ . Чему равна скорость реакции при концентрации  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  равной  $0.4$  моль/л и  $0.1$  моль/л?
9. Как изменится скорость тримолекулярной одностадийной реакции  $2\text{NO}_{(\text{газ})} + \text{O}_{2(\text{газ})} = 2\text{NO}_{2(\text{газ})}$ , если концентрацию  $\text{NO}$  увеличили в 3 раза?
10. Как изменится скорость реакции  $\text{Na}_2\text{O}_{(\text{кр})} + 2\text{NO}_{2(\text{газ})} = \text{NaNO}_{2(\text{кр})} + \text{NaNO}_{3(\text{кр})}$ , если повысить в два раза давление, оказываемое на реагирующую смесь (общий порядок реакции равен единице)?
11. Скорость некоторой реакции при  $40^\circ\text{C}$  в 3 раза больше скорости той же реакции при  $20^\circ\text{C}$ . Определите энергию активации этой реакции.
12. Ниже приведены величины энергий активации ( $E_a$ ) и предэкспоненциальных множителей ( $A$ ) для двух реакций:

Реакции	$E_a$ , кДж/моль	$A$ , л/(моль·с)
$\text{NO} + \text{O}_3 = \text{NO}_2 + \text{O}_2$	2.5	11.9
$\text{NO} + \text{N}_2\text{O} = \text{NO}_2 + \text{N}_2$	50.0	14.4

На основании этих данных найдите константы скоростей реакций при  $25^\circ\text{C}$  и ответьте на следующие вопросы:

- а) какая из реакций протекает при  $25^\circ\text{C}$  проходит быстрее?
- б) при какой температуре константа скорости медленной реакции будет равна константе скорости быстрой, определенной при  $0^\circ\text{C}$ ?
- в) можно ли, меняя концентрации, добиться равенства скоростей обеих реакций при какой-либо температуре?
13. Энергия активации некоторой реакции составляет  $32$  кДж/моль. Как изменится скорость этой реакции при увеличении температуры от  $25^\circ\text{C}$  до  $35^\circ\text{C}$ ?

## Тема VI. Изменение энергии Гиббса химических реакций

### Основные понятия и определения

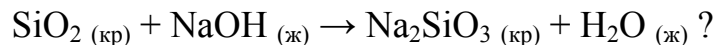
**Свободная энергия (энергия Гиббса) системы** – функция состояния системы. Определение энергии Гиббса:  $G \equiv H - TS$ . Иными словами,  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , т. е.  $\Delta G$  представляет часть энергии системы, которую можно превратить в работу.

**Принцип Гиббса:** в любой химической системе при постоянных температуре и давлении самопроизвольно будет происходить только такой процесс, который приводит к уменьшению свободной энергии системы, т.е.

$$G \rightarrow 0 \text{ или } \Delta G < 0.$$

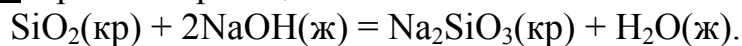
### Примеры решения задач

**ПРИМЕР 7. Определение возможности протекания процесса по величине изменения энергии Гиббса.** Возможна ли следующая реакция при стандартных условиях:



Можно ли выпаривать щелочь в стеклянной посуде? Для расчета изменения величины свободной энергии воспользуйтесь величинами стандартных энтальпий и энтропий образования веществ в Приложении 1.

**РЕШЕНИЕ.** Уравняем реакцию:



Найдем изменение энтальпии реакции:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{298}^\circ &= (n(\text{Na}_2\text{SiO}_3) \cdot \Delta_f H_{298}^\circ(\text{Na}_2\text{SiO}_3) + n(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) \cdot \Delta_f H_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})})) - \\ &- (n(\text{SiO}_2) \cdot \Delta_f H_{298}^\circ(\text{SiO}_2) + n(\text{NaOH}) \cdot \Delta_f H_{298}^\circ(\text{NaOH})) = \\ &= (1 \text{ моль} \cdot (-1518 \text{ кДж/моль}) + 1 \text{ моль} \cdot (-285.84 \text{ кДж/моль})) - \\ &- (1 \text{ моль} \cdot (-911 \text{ кДж/моль}) + 2 \text{ моль} \cdot (-426.6 \text{ кДж/моль})) = \\ &= -1518 \text{ кДж} - 285.84 \text{ кДж} + 911 \text{ кДж} + 853.2 \text{ кДж} = -39.64 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Найдем изменение энтропии реакции:

$$\begin{aligned} \Delta_r S_{298}^\circ &= (n(\text{Na}_2\text{SiO}_3) \cdot S_{298}^\circ(\text{Na}_2\text{SiO}_3) + n(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) \cdot S_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})})) - \\ &- (n(\text{SiO}_2) \cdot S_{298}^\circ(\text{SiO}_2) + n(\text{NaOH}) \cdot S_{298}^\circ(\text{NaOH})) = \\ &= (1 \text{ моль} \cdot 113.8 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)} + 1 \text{ моль} \cdot 69.96 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль})) - \\ &- (1 \text{ моль} \cdot 41.8 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)} + 2 \text{ моль} \cdot 64.18 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль})) = \\ &= 113.8 \text{ Дж/К} + 69.96 \text{ Дж/К} - 41.8 \text{ Дж/К} - 128.36 \text{ Дж/К} = 13.6 \text{ Дж/К}. \end{aligned}$$

Найдем изменение энергии Гиббса реакции при стандартных условиях ( $T = 298 \text{ К}$ ):

$$\Delta_r G_T^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ - T \Delta_r S_{298}^\circ ;$$

$$\Delta_r G_T^\circ = -39640 \text{ Дж} - 298 \text{ К} \cdot 13.6 \text{ Дж/К} = -43692.8 \text{ Дж} (-43.7 \text{ кДж}).$$

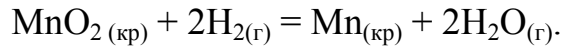
Обратите внимание, что при расчете  $\Delta_r G_T^\circ$  единицы измерения  $\Delta_r H_{298}^\circ$  и  $\Delta_r S_{298}^\circ$  должны быть одинаковыми – либо в Дж, либо в кДж!

**ОТВЕТ:** полученное значение  $\Delta_r G_T^\circ < 0$ , следовательно, данная реакция при стандартных условиях возможна, и поэтому щелочь нельзя выпаривать в стеклянной посуде, так как в состав стекла входит  $\text{SiO}_2$ .

**ПРИМЕР 8. Определение изменения энергии Гиббса при разных температурах; оценка температуры, при которой изменение энергии Гиббса**

**равно нулю.** Вычислите изменение энергии Гиббса при 298 и 1000 К по табличным данным для энтальпии и энтропии образования веществ в следующей реакции:  $\text{MnO}_2(\text{кр}) + \text{H}_2(\text{г}) \rightarrow \text{Mn}(\text{кр}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г})$ . Определите температуру, при которой  $\Delta_r G_T^\circ = 0$ .

**РЕШЕНИЕ.** Уравняем реакцию:



Найдем изменение энтальпии реакции:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{298}^\circ &= (n(\text{Mn}) \cdot \Delta_f H_{298}^\circ(\text{Mn}) + n(\text{H}_2\text{O}(\text{г})) \cdot \Delta_f H_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{г}))) - \\ &- (n(\text{MnO}_2) \cdot \Delta_f H_{298}^\circ(\text{MnO}_2) + n(\text{H}_2) \cdot \Delta_f H_{298}^\circ(\text{H}_2)) = \\ &= (1 \text{ моль} \cdot 0 \text{ кДж/моль} + 2 \text{ моль} \cdot (-241.84 \text{ кДж/моль})) - \\ &- (1 \text{ моль} \cdot (-520.9 \text{ кДж/моль}) + 2 \text{ моль} \cdot 0 \text{ кДж/моль}) = \\ &= -483.68 \text{ кДж} + 520.9 \text{ кДж} = 37.22 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Найдем изменение энтропии реакции:

$$\begin{aligned} \Delta_r S_{298}^\circ &= (n(\text{Mn}) \cdot S_{298}^\circ(\text{Mn}) + n(\text{H}_2\text{O}(\text{г})) \cdot S_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{г}))) - \\ &- (n(\text{MnO}_2) \cdot S_{298}^\circ(\text{MnO}_2) + n(\text{H}_2) \cdot S_{298}^\circ(\text{H}_2)) = \\ &= (1 \text{ моль} \cdot 32 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)} + 2 \text{ моль} \cdot 188.74 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)}) - \\ &- (1 \text{ моль} \cdot 53.1 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)} + 2 \text{ моль} \cdot 130.52 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)}) = \\ &= 32 \text{ Дж/К} + 377.48 \text{ Дж/К} - 53.1 \text{ Дж/К} - 261.04 \text{ Дж/К} = 95.34 \text{ Дж/К}. \end{aligned}$$

Найдем изменение энергии Гиббса реакции при  $T = 298 \text{ К}$ :

$$\Delta_r G_T^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ - T \Delta_r S_{298}^\circ;$$

$$\Delta_r G_T^\circ = 37220 \text{ Дж} - 298 \text{ К} \cdot 95.34 \text{ Дж/К} = 8808.68 \text{ Дж} \text{ (8.8 кДж)}.$$

Аналогичным образом находим изменение энергии Гиббса реакции при  $T = 1000 \text{ К}$ :

$$\Delta_r G_T^\circ = 37220 \text{ Дж} - 1000 \text{ К} \cdot 95.34 \text{ Дж/К} = -58120 \text{ Дж} \text{ (-58.1 кДж)}$$

Из полученных значений можно сделать вывод о том, что при 298 К реакция не идет, а при температуре 1000 К она возможна.

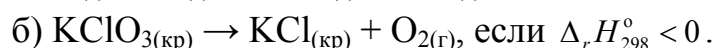
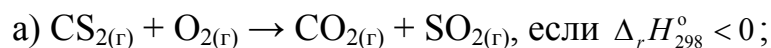
Определим температуру, при которой  $\Delta_r G_T^\circ = 0$ :

$$T = \frac{\Delta_r H_{298}^\circ}{\Delta_r S_{298}^\circ} = \frac{37220 \text{ Дж}}{95.34 \text{ Дж/К}} = 390.4 \text{ К}.$$

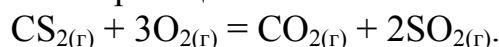
Обратите внимание, что значение температуры всегда будет положительным, если получено отрицательное или близкое к единице значение, то допущена ошибка в расчетах величин изменения энтальпии и(или) энтропии реакции или они не приведены к одному значению (Дж или кДж).

**ОТВЕТ:**  $\Delta_r G_{298}^\circ = 8.8 \text{ кДж}$ ;  $\Delta_r G_{1000}^\circ = -58.1 \text{ кДж}$ ; температура, при которой  $\Delta_r G_T^\circ = 0$  составляет 390.4 К.

**ПРИМЕР 9. Оценка знака  $\Delta_r G_T^\circ$  реакции.** Не пользуясь табличными данными, определите знак  $\Delta_r G_T^\circ$  реакций:



**РЕШЕНИЕ.** а) Уравняем реакцию:



Для определения знака изменения энергии Гиббса нам требуется определить знак изменения энтропии реакции, знак изменения энтальпии реакции нам известен по условию задачи. Поскольку все участники реакции – газы, то изменение энтропии будет связано с числом молей газообразных продуктов и реагентов: если суммарное число молей продуктов больше, чем суммарное число молей реагентов, то  $\Delta_r S_{298}^\circ > 0$ , в противном случае –  $\Delta_r S_{298}^\circ < 0$ . В уравнении реакции суммарное число молей продуктов равно 2 моль, а реагентов – 4 моль, отсюда заключаем, что  $\Delta_r S_{298}^\circ < 0$ .

Отсюда изменение энергии Гиббса  $\Delta_r G_T^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ - T\Delta_r S_{298}^\circ$  при условии, что  $\Delta_r H_{298}^\circ < 0$  и  $\Delta_r S_{298}^\circ < 0$ , будет меньше нуля при небольших значениях  $T$ , но может стать больше нуля, если  $T$  будет иметь большие значения, такие, что слагаемое  $T\Delta_r S_{298}^\circ$  окажется больше  $\Delta_r H_{298}^\circ$ .

б) Уравняем реакцию:



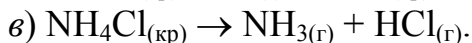
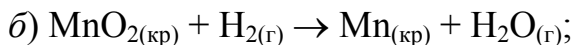
Оценим знак изменения энтропии реакции, посмотрев, какие вещества в продуктах и реагентах находятся в кристаллической, жидкой или газовой фазах. По реакции из 2 моль кристаллического хлората калия получается 2 моль кристаллического хлорида калия и 3 моль газообразного кислорода, поэтому сумма энтропий образования продуктов реакции окажется больше, чем сумма энтропий реагентов из-за образования газообразного кислорода, т. е.  $\Delta_r S_{298}^\circ > 0$ .

Отсюда изменение энергии Гиббса  $\Delta_r G_T^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ - T\Delta_r S_{298}^\circ$  при условии, что  $\Delta_r H_{298}^\circ < 0$  и  $\Delta_r S_{298}^\circ > 0$ , будет меньше нуля при любых значениях  $T$ .

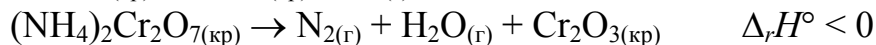
**ОТВЕТ:** а) знак изменения энергии Гиббса может меняться в зависимости от значений температуры; б) знак изменения энергии Гиббса всегда меньше нуля при любых значениях температуры.

### Вопросы и задачи

1. Почему нельзя определить энтальпию вещества, но можно определить энтропию вещества?
  2. В чем различие  $\Delta G$  и  $\Delta G^\circ$ ?
  3. Объясните, почему величину  $\Delta_r G^\circ(T)$  можно вычислить с использованием значений  $\Delta_r H_{298}^\circ$  и  $\Delta_r S_{298}^\circ$ ? Какое допущение при этом делается?
  4. Вычислите  $\Delta_r G^\circ(T)$  реакций при 298 и 1000 К по табличным данным для  $\Delta_f H_{298}^\circ$  и  $S_{298}^\circ$ . Оцените температуру, при которой  $\Delta_r G^\circ(T) = 0$ .
- а)  $\text{Na}_{(\text{кр})} + \text{Cl}_{2(\text{г})} \rightarrow \text{NaCl}_{(\text{кр})}$ ;



5. Не пользуясь табличными данными, определите знак  $\Delta_r G^\circ(T)$  следующих реакций:



6. Разложение вещества протекает по схеме:  $\text{C}_{(\text{кр})} \rightleftharpoons 2\text{A}_{(\text{г})} + \text{B}_{(\text{кр})}$ . Правильны ли утверждения:

а)  $\Delta_r G^\circ(T)$  этой реакции отрицательно при любых температурах;

б)  $\Delta_r G^\circ(T)$  положительно при любых температурах;

в) при некоторой температуре  $\Delta_r G^\circ(T)$  меняет знак?

## Тема VII. Химическое равновесие, вычисление константы равновесия из термодинамических характеристик системы

### Основные понятия и определения

**Истинное химическое равновесие** характеризуется следующими признаками:

❖ равенство скоростей прямой и обратной реакций и постоянство во времени концентраций всех веществ при постоянных внешних условиях (температура, давление, концентрации веществ);

❖ равновесие подвижно, т. е. при небольших изменениях внешних условий происходит сдвиг равновесия и спустя некоторое время устанавливается новое состояние равновесия;

❖ одно и то же состояние равновесия может быть достигнуто со стороны как прямой, так и обратной реакции.

**Ложное химическое равновесие** также может характеризоваться постоянством концентраций веществ во времени при постоянных внешних условиях, однако при изменении условий система не приходит к новому состоянию равновесия.

**Равновесная концентрация вещества X, [X]** – постоянная во времени концентрация вещества в системе, находящейся в состоянии истинного химического равновесия.

**Гомогенное равновесие** – равновесие в гомогенной системе (реагенты и продукты реакции находятся в одной фазе).

**Гетерогенное равновесие** – равновесие в гетерогенной системе (реагенты и продукты находятся в разных фазах, между фазами всегда есть граница раздела).

**Принцип Ле Шателье:** если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, оказать внешнее воздействие (изменить концентрации веществ,

давление или температуру), то равновесие сместится таким образом, чтобы уменьшить это воздействие.

а) Увеличение концентраций реагентов смещает равновесие реакции в сторону образования продуктов реакции, и наоборот – увеличение концентрации продуктов реакции смещает равновесие в сторону образования реагентов;

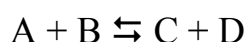
б) увеличение температуры смещает равновесие в сторону эндотермической реакции, а уменьшение температуры – в сторону экзотермической реакции;

в) увеличение давления (уменьшение объема системы) смещает равновесие в сторону с меньшим числом молей газов, и наоборот – уменьшение давления (увеличение объема) смещает равновесие в сторону с большим числом молей газов;

г) катализатор не оказывает влияния на смещение равновесия в системе, а лишь уменьшает время достижения состояния равновесия.

### Описание химического равновесия с точки зрения химической кинетики (кинетический подход)

С позиции химической кинетики состояние химического равновесия в системе возникает тогда, когда скорость прямой реакции становится равной скорости обратной реакции.



$$\bar{v} = \bar{k}c_A c_B \text{ (скорость прямой реакции);}$$

$$\bar{v} = \bar{k}c_C c_D \text{ (скорость обратной реакции).}$$

Если в состоянии равновесия  $\bar{v} = \bar{v}$ , тогда  $\bar{k}[A][B] = \bar{k}[C][D]$ , и отношение констант скоростей прямой и обратной реакций равно некой новой постоянной величине, которая называется **термодинамической константой химического равновесия (K)**:

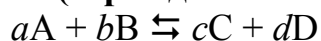
$$\frac{\bar{k}}{\bar{k}} = \frac{[C][D]}{[A][B]} = const;$$

$$K = \frac{[C][D]}{[A][B]}.$$

Термодинамическая константа химического равновесия характеризует степень протекания реакции и всегда является безразмерной величиной.

На термодинамическую константу химического равновесия **влияют только природа веществ и температура**. Концентрация веществ, давление и объем системы не влияют на величину константы химического равновесия.

### Описание химического равновесия с точки зрения химической термодинамики (термодинамический подход)



Изменение энергии Гиббса реакции дается уравнением:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{c_C^c c_D^d}{c_A^a c_B^b},$$

где  $\Delta G^\circ$  - изменение стандартной энергии Гиббса (энергии Гиббса при стандартных условиях (1 атм, 298 К) и концентрациях 1 моль/л).

С точки зрения термодинамики состояние равновесия возникает тогда, когда значение энергии Гиббса  $G$  системы минимально, т. е.  $\Delta G = 0$ , тогда имеем:

$$\Delta G^\circ + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = 0;$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b};$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K.$$

Таким образом, значение величины  $\Delta G$ , как и ранее, указывает на возможность ( $\Delta G < 0$ ) или невозможность ( $\Delta G > 0$ ) прохождения химической реакции или состояние равновесия ( $\Delta G = 0$ ).

Величина  $\Delta G^\circ$  указывает на степень протекания реакции, поскольку она непосредственно связана с константой равновесия.

Следует принять во внимание, что состояние равновесия характеризуется интервалом значений  $-50 < \Delta G^\circ < 50$  кДж, если  $\Delta G^\circ$  принимает значения, выходящие за границы данного интервала, то состояние равновесия в исследуемой системе отсутствует.

### Эмпирические константы равновесия и их связь с термодинамической константой равновесия

При рассмотрении равновесий с участием газов часто вводятся иные (эмпирические) константы равновесия, зависящие от парциальных давлений, концентраций или мольных долей газов –  $K_p$ ,  $K_c$  и  $K_x$ :

$$K_p = K_p^{\Delta n} = K_c (RT)^{\Delta n} = K_x p^{\Delta n};$$

$$K_c = K \left( \frac{RT}{p} \right)^{-\Delta n} = K_p (RT)^{-\Delta n} = K_x \left( \frac{RT}{p} \right)^{-\Delta n},$$

где  $\Delta n$  – изменение числа молей газообразных продуктов и реагентов.

### Примеры решения задач

**ПРИМЕР 10. Вычисление константы равновесия по равновесным концентрациям веществ и определение их исходных концентраций.** В реакции  $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$  равновесие установилось при следующих концентрациях веществ (моль/л):  $[N_2] = 2.5$ ;  $[H_2] = 1.8$ ;  $[NH_3] = 3.6$ . Рассчитайте константу равновесия этой реакции и исходные концентрации азота и водорода.

**РЕШЕНИЕ.** Рассчитаем константу равновесия:



$$K = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} = \frac{3.6^2}{2.5 \cdot 1.8^3} = 0.89.$$

Исходные концентрации азота и водорода находим по уравнению реакции. Поскольку на образование 2 моль аммиака расходуется 1 моль азота, то на образование 3.6 моль аммиака потратилось 1.8 моль азота. Учитывая, что в состоянии равновесия остались непрореагировавшие 2.5 моль азота, его исходная концентрация равна  $c(\text{N}_2) = 2.5 + 1.8 = 4.3$  моль.

Аналогичным образом вычисляем исходную концентрацию водорода. Для получения 3.6 моль аммиака израсходовалось  $(3/2) \cdot 3.6 = 5.4$  моль водорода, а его исходная концентрация равна  $c(\text{H}_2) = 1.8 + 5.4 = 7.2$  моль.

**ОТВЕТ:** константа равновесия реакции равна 0.89; исходные концентрации азота и водорода равны 4.3 и 7.2 моль/л соответственно.

**ПРИМЕР 11. Вычисление константы равновесия реакции по парциальным давлениям реагирующих веществ.** Для реакции  $2\text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + \text{O}_2$  в состоянии равновесия состав веществ дается в объемных процентах: 88.72%  $\text{CO}_2$ , 7.52%  $\text{CO}$  и 3.76%  $\text{O}_2$ . Найдите  $K_p$  и  $K_c$  для этой реакции, если общее давление в системе при данной температуре (2273 К) равно  $1,01 \cdot 10^5$  Па.

**РЕШЕНИЕ.** Для реакций с участием газов удобно пользоваться выражением для константы равновесия через парциальные давления:

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}}^2 p_{\text{O}_2}}{p_{\text{CO}_2}^2}.$$

Определим парциальные давления веществ, учитывая, что для газов объемная доля равна мольной доле:

$$p_i = p_{\text{общ}} x_i;$$

$$p_{\text{CO}_2} = 1.01 \cdot 10^5 \text{ Па} \cdot 0.8872 = 0.90 \cdot 10^5 \text{ Па};$$

$$p_{\text{CO}} = 1.01 \cdot 10^5 \text{ Па} \cdot 0.0752 = 0.076 \cdot 10^5 \text{ Па};$$

$$p_{\text{O}_2} = 1.01 \cdot 10^5 \text{ Па} \cdot 0.0376 = 0.038 \cdot 10^5 \text{ Па}.$$

Вычислим константу равновесия:

$$K_p = \frac{(0.076 \cdot 10^5)^2 \cdot 0.038 \cdot 10^5}{(0.90 \cdot 10^5)^2} = 27.35 \text{ Па}.$$

Далее находим  $K_c$ :

$$K_c = K_p (RT)^{-\Delta n};$$

поскольку  $\Delta n = 3 - 2 = 1$ , то

$$K_c = \frac{27.35}{8.31 \cdot 2273} = 1.44 \cdot 10^{-3}.$$

**ОТВЕТ:**  $K_p = 27.35 \text{ Па}$ ;  $K_c = 1.44 \cdot 10^{-3}$ .

**ПРИМЕР 12. Вычисление равновесных концентраций реагирующих веществ.** Реакция протекает по уравнению  $A + B \rightleftharpoons 2C$ , определите равновесные концентрации реагирующих веществ, если исходные концентрации веществ А и В соответственно равны 0.5 и 0.7 моль/л, а константа равновесия равна 50.

**РЕШЕНИЕ.** В ходе реакции вещества А и В будут расходоваться, при этом, если будет израсходовано  $x$  молей А или В, образуется  $2x$  молей С. Равновесные концентрации веществ А, В и С будут равны  $(0.5 - x)$ ,  $(0.7 - x)$  и  $2x$  моль/л соответственно.

Запишем выражение для константы равновесия:

$$K_c = \frac{c_c^2}{c_A c_B} = \frac{4x^2}{(0.5 - x)(0.7 - x)};$$

$$\frac{4x^2}{(0.5 - x)(0.7 - x)} = 50;$$

$$46x^2 - 60x + 17.5 = 0.$$

При решении квадратного уравнения получаем два значения:  $x_1 = 0.86$  и  $x_2 = 0.44$ . По условию задачи выбираем значение 0.44, поскольку концентрация вещества В равна 0.7.

Вычисляем равновесные концентрации:

$$[A] = 0.5 - 0.44 = 0.06 \text{ моль/л};$$

$$[B] = 0.7 - 0.44 = 0.26 \text{ моль/л};$$

$$[C] = 0.44 \cdot 2 = 0.88 \text{ моль/л}.$$

**ОТВЕТ:** равновесные концентрации веществ А, В и С равны соответственно 0.06, 0.26, 0.88 моль/л.

**ПРИМЕР 13. Вычисление изменения энергии Гиббса реакции по данным о константе равновесия.** Рассчитайте величину энергии Гиббса и определите, возможна ли реакция  $CO + Cl_2 \rightleftharpoons COCl_2$  при 700 К, если константа равновесия реакции при этой температуре  $K_p = 1.06 \cdot 10^{-4}$ , парциальные давления всех веществ одинаковы и равны 101325 Па.

**РЕШЕНИЕ.** Если все парциальные давления веществ равны 1 атм, то изменение энергии Гиббса равно

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K.$$

По условию задачи парциальные давления равны 101325 Па, т. е. нам необходимо перейти от  $K_p$  к термодинамической константе:

$$K = K_p p^{-\Delta n},$$

учитывая, что  $\Delta n = 1 - 2 = -1$ , получим выражение  $K = K_p p$ .

Рассчитаем  $\Delta G^\circ$ :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(K_p p);$$

$$\Delta G^\circ = -8.31 \frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{моль}} \cdot 700 \text{ К} \cdot \ln(101325 \cdot 1.06 \cdot 10^{-4}) = -13.81 \text{ кДж}.$$

**ОТВЕТ:** величина энергии Гиббса реакции равна  $-13.81$  кДж.

### Задачи

1. В системе  $N_{2(\text{газ})} + 3H_{2(\text{газ})} \rightleftharpoons 2NH_{3(\text{газ})}$  начальные концентрации азота и водорода равны соответственно 2 и 6 моль/л. Как изменится давление к моменту равновесия, если наступит оно тогда, когда прореагирует 10% первоначального количества азота? Чему равна константа равновесия  $K_c$ ?
2. В системе  $H_{2(\text{газ})} + I_{2(\text{газ})} \rightleftharpoons 2HI_{(\text{газ})}$  установились следующие равновесные концентрации реагирующих веществ (моль/л):  $[H_2] = 0.25$ ;  $[I_2] = 0.05$ ;  $[HI] = 0.9$ . Определите начальные концентрации и константу равновесия.
3. Константа равновесия  $K_c$  реакции  $2NO_{(\text{газ})} + O_{2(\text{газ})} \rightleftharpoons 2NO_{2(\text{газ})}$  равна 2.2. Равновесная концентрация монооксида азота равна 0.02 моль/л, а диоксида – 0.03 моль/л. Определите исходную концентрацию  $O_2$ .
4. Исходные концентрации монооксида углерода и хлора равны 0.03 и 0.02 моль/л. Равновесная концентрация СО равна 0.021 моль/л. Определите равновесные концентрации хлора и фосгена в реакции  $CO_{(\text{газ})} + Cl_{2(\text{газ})} \rightleftharpoons COCl_{2(\text{газ})}$ . Рассчитайте  $K_c$ .
5. Константа равновесия  $A_{(\text{газ})} + B_{(\text{газ})} \rightleftharpoons C_{(\text{газ})} + D_{(\text{газ})}$  равна 1. Начальные концентрации А и В равны соответственно 0.02 и 0.10 моль/л. Сколько моль/л А подверглось превращению в данных условиях?
6. Выразите константу равновесия реакции  $CO_{(\text{газ})} + H_2O_{(\text{газ})} \rightleftharpoons CO_{2(\text{газ})} + H_{2(\text{г})}$  через константы двух других равновесий:  
 $2CO_{(\text{г})} + O_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2CO_{2(\text{г})} \quad K_1$ ;  
 $2H_{2(\text{г})} + O_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2H_2O_{(\text{г})} \quad K_2$ .
7. Укажите (качественно), какие изменения условий (температура, давление) благоприятствуют смещению равновесий вправо:
  - а)  $H_{2(\text{г})} + S_{(\text{кр})} \rightleftharpoons H_2S_{(\text{г})} \quad \Delta_r H^\circ = -40.0$  кДж
  - б)  $2O_{3(\text{г})} \rightleftharpoons 3O_{2(\text{г})} \quad \Delta_r H^\circ = -287.7$  кДж
  - в)  $2HCl_{(\text{г})} \rightleftharpoons H_{2(\text{г})} + Cl_{2(\text{г})} \quad \Delta_r H^\circ = 183.5$  кДж
  - г)  $CO_{2(\text{г})} + H_2O_{(\text{г})} \rightleftharpoons HCOOH_{(\text{г})} + O_{2(\text{г})} \quad \Delta_r H^\circ = 517.1$  кДж
8. Почему температурная зависимость константы равновесия определяется знаком изменения энтальпии процесса?
9. При какой температуре изменение энергии Гиббса процесса испарения воды равно нулю?
10. Оцените, при какой температуре константа равновесия  $SO_{2(\text{г})} + 0.5O_{2(\text{г})} \rightleftharpoons SO_{3(\text{г})}$  равна 1. Стандартные энтальпии образования и стандартные энтропии этих веществ приведены в приложении.
11. Используя табличные данные, вычислите константу равновесия реакции  $H_{2(\text{г})} + I_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2HI_{(\text{г})}$  при температуре  $727^\circ\text{C}$ .

12. Используя табличные данные, вычислите константу равновесия реакции  $\text{CO}_{(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(г)} + \text{H}_{2(г)}$  при температуре  $627^\circ\text{C}$ .
13. Оцените температуру, при которой давление диссоциации  $\text{CaCO}_{3(кр)}$  достигает 1 атм. Какие допущения используются при этой оценке?
14. Константа равновесия  $K_p$  реакции  $\text{NH}_4\text{Cl}_{(кр)} \rightleftharpoons \text{NH}_{3(г)} + \text{HCl}_{(г)}$  при  $25^\circ\text{C}$  равна  $1 \cdot 10^{-16}$ ,  $\Delta_r H^\circ_{298} = 177.1$  кДж. Найдите температуру, при которой давление диссоциации достигает 1 атм.

## Тема VIII. Растворы

**В задачах по теме «Растворы» и «Окислительно-восстановительные реакции» предполагается, что во всех случаях активность равна концентрации.**

### Основные понятия и определения

**Раствор** – сложная физико-химическая гомогенная система, состоящая из растворителя, растворенных веществ и продуктов их взаимодействия.

**Растворитель** – вещество, которое находится в той же фазе, что и раствор, и в растворе присутствует в наибольшем количестве.

**Растворенное вещество** – вещество, которое присутствует в растворе в наименьшем количестве.

**Растворимость** – концентрация насыщенного раствора. Насыщенный раствор – раствор в равновесии с осадком.

По *фазовому составу* растворы делятся на *газообразные, жидкие и твердые*.

По *количеству растворенных веществ* растворы делятся на *разбавленные и концентрированные*.

По *содержанию веществ относительно их растворимости* растворы делятся на *насыщенные* (растворимость достигнута, вещество более не растворяется), *ненасыщенные* (предел растворимости не достигнут) и *пересыщенные* (содержание вещества в растворе превышает его растворимость).

### Способы выражения концентраций растворов

**Процентная концентрация** – содержание вещества в 100 г (массовая) или в 100 мл (объемная) раствора в процентах:

$$\omega = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}} \cdot 100\% ; \quad \varphi = \frac{V_{\text{в-ва}}}{V_{\text{р-ра}}} \cdot 100\% .$$

**Молярная концентрация (молярность)** – число моль растворенного вещества в 1 л раствора (моль/л, М):

$$c_M = \frac{n_{\text{в-ва}}}{V_{\text{р-ра}}} .$$

**Нормальная концентрация (нормальность)** – число эквивалентов растворенного вещества в 1 л раствора (моль экв/л, н):

$$c_N = \frac{n_{\text{экв в-ва}}}{V_{\text{р-ра}}}.$$

Для одного и того же раствора нормальность всегда больше или равна молярности!

**Моляльная концентрация (моляльность)** – число моль растворенного вещества в 1 кг растворителя (моль/кг):

$$\chi = \frac{n_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-теля}}}.$$

**Мольная доля** – содержание растворенного вещества ( $n_i$ ) в 1 моль раствора:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i}.$$

**Титр** – число граммов растворенного вещества в 1 мл раствора (г/мл).

### Примеры решения задач

**ПРИМЕР 14. Вычисления концентраций растворов.** Вычислите нормальность, молярность, моляльность, мольную долю и титр 10%-го водного раствора  $\text{CuSO}_4$ , плотность которого  $\rho = 1.11$  г/мл.

**РЕШЕНИЕ.** В 100 г 10%-го раствора содержится 10 г  $\text{CuSO}_4$  и 90 г воды. Следовательно, моляльность этого раствора равна:

$$\chi = \frac{10 \text{ г}}{159.61 \text{ г/моль} \cdot 0.09 \text{ кг}} = 0.696 \text{ моль/кг}.$$

Для вычисления молярности и нормальности необходимо знать количество растворенного вещества в 1 л раствора:

$$\omega = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}} \cdot 100\% ;$$

$$m_{\text{в-ва}} = \omega m_{\text{р-ра}} = \omega \rho V_{\text{р-ра}} = 0.1 \cdot 1000 \text{ мл} \cdot 1.11 \text{ г/мл} = 111 \text{ г} ;$$

$$n_{\text{в-ва}} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M} = \frac{111 \text{ г}}{159.61 \text{ г/моль}} = 0.695 \text{ моль}.$$

Таким образом, молярность раствора равна 0.695 М, а его нормальность с учетом эквивалента  $\text{CuSO}_4$  ( $\Theta = 2$ ) равна  $0.695 \cdot 2 = 1.386$  н.

Для определения мольной доли необходимо найти количества всех веществ в растворе, в расчете на 100 г раствора имеем:

$$n_{\text{в-ва}} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M(\text{CuSO}_4)} = \frac{10 \text{ г}}{159.61 \text{ г/моль}} = 0.063 \text{ моль} ;$$

$$n_{\text{р-теля}} = \frac{m_{\text{р-теля}}}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{90 \text{ г}}{18 \text{ г/моль}} = 5 \text{ моль} ;$$

$$x_i = \frac{0.063 \text{ моль}}{(5 + 0.063) \text{ моль}} = 0.012.$$

Титр раствора равен:

$$T = \frac{111 \text{ г}}{1000 \text{ мл}} = 0.111 \text{ г/мл}.$$

**ОТВЕТ:** нормальность, молярность, моляльность, мольная доля и титр раствора равны соответственно 1.368 н; 0.695 М; 0.696 моль/кг; 0.012 и 0.111 г/мл.

**ПРИМЕР 15.** Расчеты, связанные с приготовлением разбавленных растворов из концентрированных. Сколько литров 30%-го раствора азотной кислоты ( $\rho = 1.18 \text{ г/мл}$ ) потребуется для приготовления 20 л 0.5 М раствора?

**РЕШЕНИЕ.** Определим количество вещества и массу азотной кислоты, которое содержится в 20 л 0.5 М раствора:

$$n_{\text{с-ва}} = c_M V = 0.5 \text{ моль/л} \cdot 20 \text{ л} = 10 \text{ моль};$$

$$m_{\text{с-ва}} = n_{\text{с-ва}} M = 10 \text{ моль} \cdot 63 \text{ г/моль} = 630 \text{ г}.$$

Чтобы ответить на вопрос задачи, необходимо определить, в каком объеме 30%-го раствора азотной кислоты содержится 630 г  $\text{HNO}_3$ :

$$\omega = \frac{m_{\text{с-ва}}}{m_{\text{р-ра}}} \cdot 100\%;$$

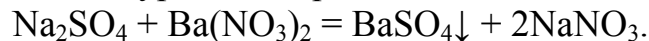
$$\omega = \frac{m_{\text{с-ва}}}{\rho V_{\text{р-ра}}} \cdot 100\%$$

$$V_{\text{р-ра}} = \frac{m_{\text{с-ва}}}{\omega \rho} = \frac{630 \text{ г}}{0.3 \cdot 1.18 \text{ г/мл}} = 1779 \text{ мл} = 1.78 \text{ л}.$$

**ОТВЕТ:** для приготовления 20 л 0.5 М раствора азотной кислоты потребуется 1.78 л 30%-го раствора азотной кислоты заданной плотности.

**ПРИМЕР 16.** Расчеты, связанные с химическими реакциями в растворах. Определите, какой объем 20%-го раствора сульфата натрия ( $\rho = 1.22 \text{ г/мл}$ ) вступит в реакцию с 25 мл 0.16 н раствора нитрата бария.

**РЕШЕНИЕ.** Запишем уравнение реакции:



Найдем количество нитрата бария, для этого нормальность раствора переведем в молярность с учетом эквивалента нитрата бария ( $\text{Э} = 2$ ), т. е. молярность раствора равна  $0.16 \text{ н}/2 = 0.08 \text{ М}$ , поэтому количество вещества нитрата бария в его растворе равно

$$n(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2) = c_M V = 0.08 \text{ М} \cdot 0.025 \text{ л} = 0.002 \text{ моль}.$$

По уравнению реакции соотношение числа молей сульфата натрия и нитрата бария равно 1, поэтому количество сульфата натрия, пошедшего на реакцию, равно количеству нитрата бария  $n(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2) = n(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0.002 \text{ моль}$ .

Далее находим объем раствора сульфата натрия:

$$\omega(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{Na}_2\text{SO}_4)}{m_{p-pa}} = \frac{n(\text{Na}_2\text{SO}_4)M(\text{Na}_2\text{SO}_4)}{dV_{p-pa}};$$

$$V_{p-pa} = \frac{n(\text{Na}_2\text{SO}_4)M(\text{Na}_2\text{SO}_4)}{\omega(\text{Na}_2\text{SO}_4)d};$$

$$V_{p-pa} = \frac{0.002 \text{ моль} \cdot 142.05 \text{ г/моль}}{0.2 \cdot 1.22 \text{ г/мл}} = 1.16 \text{ мл}.$$

**ОТВЕТ:** объем 20%-го раствора сульфата натрия заданной плотности, который вступит в реакцию с 25 мл 0.16 н раствора нитрата бария, равен 1.16 мл.

**ПРИМЕР 17. Расчеты, связанные со смешением растворов.** Какие массы растворов нитрата натрия с массовыми долями 5% и 25% необходимо взять для того, чтобы приготовить 420 г 18%-го раствора?

**РЕШЕНИЕ.** Очевидно, что масса конечного раствора будет складываться из масс двух первых растворов, которые необходимо смешать друг с другом:

$$m_{p-pa3} = m_{p-pa1} + m_{p-pa2} \cdot (*)$$

Также очевидно, что масса вещества нитрата натрия в конечном растворе будет складываться из масс веществ в первом и втором растворах:

$$m_{e-ea3} = m_{e-ea1} + m_{e-ea2} \cdot (**)$$

Масса веществ в каждом из растворов равна

$$m_{e-ea3} = \omega_3 m_{p-pa3} = 0.18 \cdot 420 \text{ г} = 75.6 \text{ г};$$

$$m_{e-ea2} = \omega_2 m_{p-pa2} = 0.25 m_{p-pa2};$$

$$m_{e-ea1} = \omega_1 m_{p-pa1} = 0.05 m_{p-pa1}.$$

Составим и решим систему уравнений (\*) и (\*\*), подставив в них известные величины:

$$\begin{cases} m_{p-pa1} + m_{p-pa2} = 420 \\ 0.05 m_{p-pa1} + 0.25 m_{p-pa2} = 75.6 \end{cases}$$

Умножим первое уравнение системы на 0.05 и вычтем его из второго уравнения, получив:

$$0.20 m_{p-pa2} = 54.6;$$

$$m_{p-pa2} = 273 \text{ г};$$

$$m_{p-pa1} = (420 - 273) \text{ г} = 147 \text{ г}.$$

**ОТВЕТ:** для приготовления 420 г 18%-го раствора нитрата натрия массы 5%- и 25%-го растворов нитрата натрия равны 147 и 273 г соответственно.

**ПРИМЕР 18. Расчеты, связанные с приготовлением растворов кристаллогидратов.** Сколько грамм  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  надо растворить в 300 г воды, чтобы получить 10%-ный раствор  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ?

**РЕШЕНИЕ.** Во всех подобных задачах первым действием будет поиск массовой доли вещества в кристаллогидрате:

$$\omega(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{M(\text{Na}_2\text{SO}_4)}{M(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O})} = \frac{142.05 \text{ г/моль}}{322.05 \text{ г/моль}} = 0.44.$$

Обозначим за  $x$  г массу кристаллогидрата, тогда масса безводного сульфата натрия будет равна  $\omega x$  г, а массовая доля сульфата натрия в растворе будет равна

$$\omega(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{Na}_2\text{SO}_4)}{m_{\text{р-ра}}} = \frac{\omega(\text{Na}_2\text{SO}_4)x}{m(\text{H}_2\text{O}) + x}.$$

Отсюда находим искомую массу кристаллогидрата, равную  $x$  г:

$$\frac{0.44x}{300 + x} = 0.1;$$

$$x = 88.24 \text{ г}.$$

**ОТВЕТ:** масса кристаллогидрата сульфата натрия, необходимая для приготовления 10%-го раствора, равна 88.24 г.

### **Растворы неэлектролитов и растворы электролитов, теория электролитической диссоциации**

**Неэлектролит** – вещество, которое при растворении переходит в раствор в виде молекул. К типичным неэлектролитам относятся большинство органических соединений.

**Электролит** – вещество, при растворении которого образуются ионы. К электролитам относятся кислоты, основания и соли.

**Положения теории электролитической диссоциации:** 1. электролиты при растворении образуют ионы; 2. диссоциация вещества может происходить в разной степени (полностью или частично).

Количественно процесс диссоциации определяется величиной *степени диссоциации электролита*:

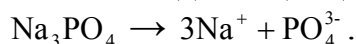
$$\alpha = \frac{N_{\text{дисс}}}{N},$$

где  $N_{\text{дисс}}$  – число частиц, подвергшихся диссоциации,  $N$  – общее число частиц в растворе.

Электролиты могут быть разделены на *сильные* (степень диссоциации велика и примерно составляет от 80 до 100%) и *слабые* (степень диссоциации мала и принимает значения от 0 до 10%).

К сильным электролитам относят все сильные кислоты, основания (щелочи) и все растворимые соли. Группу слабых электролитов составляют все слабые кислоты.

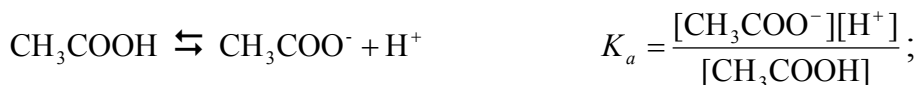
Сильные электролиты всегда диссоциируют полностью (стрелка  $\rightarrow$  в уравнении указывает на процесс полной диссоциации):





Процесс диссоциации слабого электролита можно описать с точки зрения существования химического равновесия в системе:

❖ для слабой кислоты

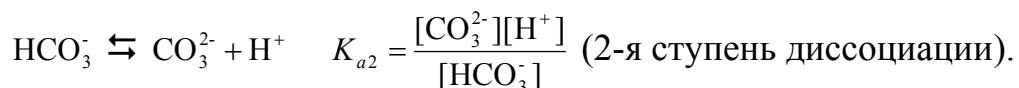


❖ для слабого основания



Константа диссоциации кислоты обозначается  $K_a$  (от англ. acid – кислота), а константа диссоциации основания –  $K_b$  (от англ. base – основание). Константа диссоциации является термодинамической константой равновесия процесса диссоциации.

Слабые многоосновные кислоты и многокислотные основания диссоциируют ступенчато, например:



**Закон разбавления Оствальда** определяет зависимость между степенью диссоциации и концентрацией слабого электролита в растворе.

Рассмотрим диссоциацию уксусной кислоты:



Пусть исходная концентрация уксусной кислоты была  $c$  моль/л, если ее степень диссоциации равна  $\alpha$ , то в результате диссоциации образовалось  $\alpha c$  моль/л ионов  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  и столько же ионов  $\text{H}^+$ , а недиссоциированных молекул  $\text{CH}_3\text{COOH}$  осталось в состоянии равновесия  $(1 - \alpha)c$  моль/л.

Запишем выражение для константы диссоциации и подставим вместо равновесных концентраций найденные значения, выраженные через  $\alpha$  и  $c$ :

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

$$K_a = \frac{\alpha c \cdot \alpha c}{(1 - \alpha)c} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}.$$

В том случае, когда  $\alpha \rightarrow 0$ , получаем, что слагаемое  $(1 - \alpha) \rightarrow 1$ , и выражение для константы диссоциации упрощается до выражения

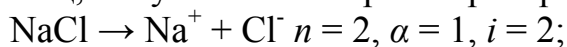
$$K_a = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} \cong \alpha^2 c.$$

**Изотонический коэффициент ( $i$ )** определяет число частиц, образующихся в растворе при растворении вещества. Понятно, что для растворов неэлектролитов  $i = 1$ , для растворов электролитов  $i > 1$ .

Изотонический коэффициент связан со степенью диссоциации:

$$i = 1 + \alpha(n - 1),$$

где  $n$  – общее число частиц, получившихся в растворе в результате диссоциации.



### Общие (коллигативные) свойства растворов

**Первый закон Рауля (изменение давления пара растворителя над раствором).** Относительное понижение парциального давления пара растворителя над раствором не зависит от природы растворенного вещества и пропорционально его мольной доле в растворе:

$$\frac{p^\circ - p}{p} = ix_i,$$

где  $p$  и  $p^\circ$  – давление пара растворителя над раствором и над чистым растворителем соответственно,  $x_i$  – мольная доля растворенного вещества.

**Второй закон Рауля (изменение температур кипения и замерзания растворов).** Температура кипения раствора всегда выше, чем температура кипения чистого растворителя (температура замерзания раствора всегда ниже, чем температура замерзания чистого растворителя). Повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания раствора прямо пропорционально моляльности:

$$\Delta T_{\text{кип}} = iE\chi \quad \text{или} \quad \Delta T_{\text{зам}} = iK\chi,$$

где  $i$  – изотонический коэффициент;  $\chi$  – моляльность;  $E$  и  $K$  – эбулиоскопическая и криоскопическая константы растворителя соответственно.

**Закон Вант-Гоффа.** Осмотическое давление идеального разбавленного раствора численно равно тому давлению, которое создавало бы растворенное вещество, если бы оно, находясь в газообразном состоянии при той же температуре, занимало бы тот же объем, который занимает раствор:

$$\pi = ic_M RT,$$

где  $i$  – изотонический коэффициент;  $c_M$  – молярная концентрация.

**Осмоз** – процесс односторонней диффузии растворителя через полупроницаемую мембрану по градиенту концентрации растворенного вещества.

Осмотическое давление препятствует диффузии растворителя через полупроницаемую мембрану.

Если два раствора имеют одинаковое значение осмотического давления, они называются *изотоническими*. В том случае, когда осмотическое давление одного раствора больше, чем другого, то раствор с большим значением давления является *гипертоническим* по отношению к раствору с меньшим значением осмотического давления (*гипотонический* раствор).

### Автопротолиз воды и водородный показатель (рН)

Вода – слабый электролит, для нее характерен процесс *автопротолиза* (*самоионизации*). Уравнение автопротолиза может быть записано по-разному, либо в упрощенной форме (достаточной при решении задач),



либо в более строгой форме, с участием *иона гидроксония*  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,



Константа диссоциации воды (константа автопротолиза)  $K = 1.8 \cdot 10^{-16}$  – это экспериментально полученное значение термодинамической константы равновесия автопротолиза при  $25^\circ\text{C}$ . Поскольку степень диссоциации воды мала, то можно принять, что  $[\text{H}_2\text{O}]$  практически постоянна и равна  $[\text{H}_2\text{O}] = \frac{1000 \text{ г/л}}{18 \text{ г/моль}} = 55.56 \text{ М}$ , тогда произведение константы равновесия автопротолиза на концентрацию воды даст новую постоянную величину –  $K_w$  (*ионное произведение воды*):

$$K_w = K_{\text{дисс}}[\text{H}_2\text{O}] = 1.8 \cdot 10^{-16} \cdot 55.56 = 10^{-14};$$
$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ (при } 25^\circ\text{C)}.$$

**Водородный показатель (рН)** – величина, характеризующая концентрацию ионов водорода в растворе, численно равна отрицательному десятичному логарифму концентрации ионов водорода:

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

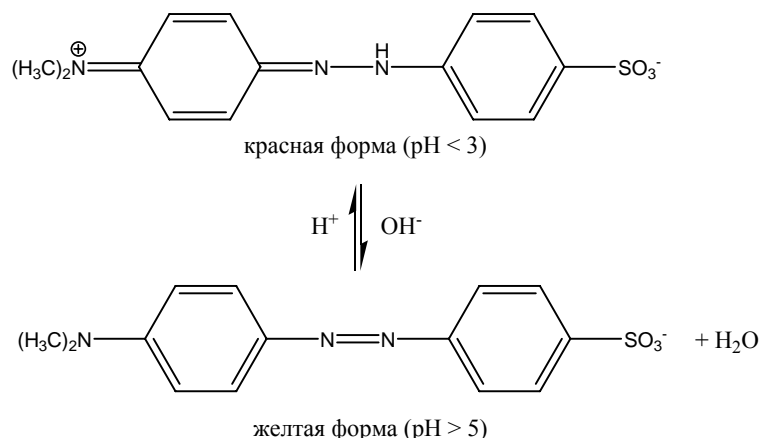
Если  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ , такие растворы называют нейтральными,  $\text{pH} = 7$ . Если  $\text{pH} < 7$ , т. е.  $[\text{H}^+] > 10^{-7}$  – раствор имеет кислую среду, если  $\text{pH} > 7$ , т. е.  $[\text{H}^+] < 10^{-7}$ , то раствор является щелочным.

Значение рН растворов можно рассчитывать теоретически и определять экспериментально с помощью *индикаторов* и специальных приборов, называемых рН-метрами.

**Кислотно-основные индикаторы** – органические кислоты или основания, которые способны менять свою окраску при изменении концентрации ионов  $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$  в растворе.

В результате взаимодействия молекулы метилоранжа с ионами водорода или гидроксил-ионами происходит изменение типа связей между атомами в молекуле, что приводит к различной окраске индикатора в кислой и щелочной средах.

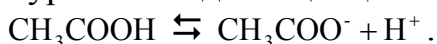
Механизм действия индикатора метилового оранжевого (метилоранжа):



### Примеры решения задач

**ПРИМЕР 19. Вычисление степени диссоциации и pH раствора слабого электролита.** Определите степень диссоциации и значение pH 0.08 н раствора уксусной кислоты.

**РЕШЕНИЕ.** Запишем уравнение диссоциации кислоты:



По закону разбавления Оствальда найдем степень диссоциации с учетом молярной концентрации раствора (0.08 М):

$$K_a = \alpha^2 c;$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}} = \sqrt{\frac{1.8 \cdot 10^{-5}}{0.08}} = 1.5 \cdot 10^{-2}.$$

В соответствии с уравнением диссоциации концентрация ионов водорода в растворе равна

$$[\text{H}^+] = \alpha c;$$

$$[\text{H}^+] = 1.5 \cdot 10^{-2} \cdot 0.08 = 12 \cdot 10^{-4} \text{ М}.$$

Возьмем отрицательный десятичный логарифм от полученного значения и найдем pH раствора:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg(12 \cdot 10^{-4}) = 4 - \lg 12 = 2.92$$

**ОТВЕТ:** степень диссоциации уксусной кислоты в ее 0.08 н растворе равна  $1.5 \cdot 10^{-2}$ ; pH раствора равен 2.92.

### Буферные растворы

**Буферный раствор** – раствор, значение pH которого остается практически постоянным при разбавлении или добавлении к нему небольших количеств кислоты или основания.

Буферные растворы обычно образованы либо солью слабой кислоты и слабой кислотой (ацетатный буфер  $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{CH}_3\text{COOH}$ ), либо солью слабого основания и слабым основанием (аммиачный буфер  $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$ ), реже буферные растворы представляют собой смесь солей с разными константами

диссоциации кислотных остатков (фосфатный буфер  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NaH}_2\text{PO}_4$ ; карбонатный буфер  $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ ).

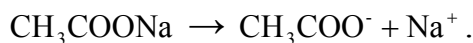
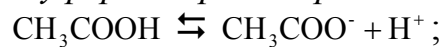
Буферные растворы бывают:

- ❖ кислотными (ацетатный, бикарбонатный, фосфатный буфер, и т.д.);
- ❖ основными (аммиачный буфер).

**Буферная емкость** – количество кислоты или основания, которое необходимо добавить к 1 л буферного раствора для того, чтобы изменить значение рН на единицу.

### Расчет рН буферных растворов (уравнение Хендерсона – Хассельбаха)

- ❖ *рН кислотного буферного раствора*



Запишем выражение для константы диссоциации слабого электролита:

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

При выводе уравнения Хендерсона – Хассельбаха делаются следующие допущения: поскольку ацетат натрия как сильный электролит диссоциирует полностью, то концентрация ацетат-ионов в буферной смеси будет практически полностью определяться концентрацией соли ( $c_s$ ), поскольку диссоциация кислоты мала, т. е.  $[\text{CH}_3\text{COO}^-] \approx c_s$ . В то же время равновесная концентрация кислоты будет практически полностью определяться исходной концентрацией кислоты ( $c_a$ ), т. е.  $[\text{CH}_3\text{COOH}] \approx c_a$ .

Перепишем выражение для константы диссоциации с учетом допущений:

$$K_a = \frac{c_s[\text{H}^+]}{c_a}$$

Выражая концентрацию  $[\text{H}^+]$  и логарифмируя, получаем уравнение для рН кислотного буфера через концентрации соли и кислоты:

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{c_a}{c_s};$$

$$-\lg[\text{H}^+] = -\lg\left(K_a \frac{c_a}{c_s}\right);$$

$$\text{pH} = -\lg K_a - \lg \frac{c_a}{c_s};$$

$$\boxed{\text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{c_a}{c_s}}$$

- ❖ *рН основного буферного раствора*





Запишем выражение для константы диссоциации слабого электролита:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}.$$

При выводе уравнения Хендерсона – Хассельбаха делаются следующие допущения: поскольку хлорид аммония как сильный электролит диссоциирует полностью, то концентрация ионов аммония в буферной смеси будет практически полностью определяться концентрацией соли ( $c_s$ ), поскольку диссоциация основания мала, т. е.  $[\text{NH}_4^+] \approx c_s$ . В то же время равновесная концентрация основания будет практически полностью определяться исходной концентрацией основания ( $c_b$ ), т. е.  $[\text{NH}_4\text{OH}] \approx c_b$ .

Перепишем выражение для константы диссоциации с учетом допущений:

$$K_b = \frac{c_s[\text{OH}^-]}{c_b}.$$

Выражая концентрацию  $[\text{OH}^-]$  и логарифмируя, получаем уравнение для pH кислотного буфера через концентрации соли и кислоты:

$$[\text{OH}^-] = K_b \frac{c_b}{c_s};$$

$$-\lg[\text{OH}^-] = -\lg\left(K_b \frac{c_b}{c_s}\right);$$

$$\text{pOH} = -\lg K_b - \lg \frac{c_b}{c_s};$$

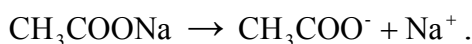
$$\text{pOH} = \text{p}K_b - \lg \frac{c_b}{c_s};$$

$$14 - \text{pH} = \text{p}K_b - \lg \frac{c_b}{c_s};$$

$$\boxed{\text{pH} = 14 - \text{p}K_b + \lg \frac{c_b}{c_s}}.$$

### **Механизм действия кислотного буферного раствора при добавлении к нему кислоты или основания**

Рассмотрим механизм действия кислотного буфера на примере ацетатного буфера. В растворе существуют следующие процессы – равновесие в случае диссоциации слабой уксусной кислоты и полная диссоциация сильного электролита ацетата натрия:



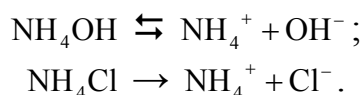
При добавлении небольшого количества кислоты, например, HCl, в растворе появляется избыток ионов  $\text{H}^+$ , которые связываются с ионами  $\text{CH}_3\text{COO}^-$

в недиссоциированную форму уксусной кислоты  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Это незначительное увеличение количества  $\text{CH}_3\text{COOH}$  смещает равновесие диссоциации кислоты вправо, в результате чего рН смеси практически не изменяется, хоть и незначительно уменьшается.

При добавлении небольшого количества щелочи, например,  $\text{KOH}$ , в растворе появляются ионы  $\text{OH}^-$ , которые связываются с  $\text{CH}_3\text{COOH}$  с образованием воды и  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  по реакции нейтрализации, в результате чего рН смеси почти не меняется. Однако незначительное увеличение концентрации  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  приводит к сдвигу равновесия диссоциации слабой кислоты влево и рН смеси незначительно увеличивается.

### Механизм действия основного буферного раствора при добавлении к нему кислоты или основания

Рассмотрим механизм действия кислотного буфера на примере аммиачного буфера. В растворе существуют следующие процессы – равновесие в случае диссоциации слабого основания и полная диссоциация сильного электролита хлорида аммония:



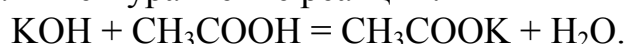
При добавлении небольшого количества кислоты, например,  $\text{HCl}$ , в растворе появляются ионы  $\text{H}^+$ , которые связываются с  $\text{NH}_4\text{OH}$  с образованием воды и  $\text{NH}_4^+$  по реакции нейтрализации, в результате чего рН смеси почти не меняется. Однако незначительное увеличение концентрации  $\text{NH}_4^+$  приводит к сдвигу равновесия диссоциации слабого основания влево и рН смеси незначительно уменьшается.

При добавлении небольшого количества щелочи, например,  $\text{KOH}$ , в растворе появляется избыток ионов,  $\text{OH}^-$  которые связываются с ионами  $\text{NH}_4^+$  в недиссоциированную форму гидроксида аммония  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Это незначительное увеличение количества  $\text{NH}_4\text{OH}$  смещает равновесие диссоциации основания вправо, в результате чего рН смеси практически не изменяется, хоть и незначительно увеличивается.

### Примеры решения задач

**ПРИМЕР 20.** Расчеты, связанные с вычислением рН буферных растворов. Определите рН раствора, полученного смешением 20 мл 0.1 н раствора  $\text{KOH}$  и 50 мл 0.15 н раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

**РЕШЕНИЕ.** Запишем уравнение реакции:



Найдем количества кислоты и щелочи и определим, какой из реагентов находится в избытке, а какой – в недостатке:

$$n(\text{KOH}) = c_M V = 0.1 \text{M} \cdot 20 \cdot 10^{-3} \text{ л} = 0.002 \text{ моль};$$

$$n(\text{CH}_3\text{COOH}) = c_M V = 0.15 \text{ М} \cdot 50 \cdot 10^{-3} \text{ л} = 0.0075 \text{ моль} .$$

В результате реакции весь КОН израсходовался и образовалось 0.002 моль ацетата калия, при этом в растворе осталось  $(0.0075 - 0.002)$  моль = 0.0055 моль уксусной кислоты.

Таким образом, мы имеем дело с буферной смесью, рН находим по уравнению Хендерсона – Хассельбаха.

После смешения исходных растворов объем смеси изменился и стал равен 70 мл, соответственно, изменились концентрации соли и кислоты, находим их:

$$c_M(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{0.0055 \text{ моль}}{0.07 \text{ л}} = 0.079 \text{ М};$$

$$c_M(\text{CH}_3\text{COOK}) = \frac{0.002 \text{ моль}}{0.07 \text{ л}} = 0.029 \text{ М} .$$

Находим значение рН буферного раствора:

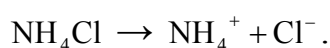
$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{c_s}{c_a} ;$$

$$\text{pH} = -\lg(1.8 \cdot 10^{-5}) + \lg \frac{0.029}{0.079} = 5 - \lg 1.8 + \lg 0.367 = 4.31 .$$

**ОТВЕТ:** рН раствора равен 4.31.

**ПРИМЕР 21.** Расчеты, связанные с вычислением рН буферных растворов при добавлении к ним небольших количеств кислоты или щелочи. Буферный раствор содержит 0.01 н  $\text{NH}_4\text{OH}$  и такую же концентрацию  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Определите, как изменится рН буферного раствора после добавления к 1 л его 0.001 моль  $\text{NaOH}$  (объемом щелочи пренебречь).

**РЕШЕНИЕ.** Запишем процессы, происходящие в буферном растворе:



Определим значение рН исходного буферного раствора:

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_a + \lg \frac{c_b}{c_s} ;$$

$$\text{pH} = 14 + \lg(1.79 \cdot 10^{-5}) + \lg \frac{0.01 \text{ М}}{0.01 \text{ М}} = 14 - 5 + \lg 1.79 = 9.25$$

Добавление небольшого количества щелочи равносильно добавлению ионов  $\text{OH}^-$ , которые связываются в буферном растворе с  $\text{NH}_4^+$  с образованием  $\text{NH}_4\text{OH}$ . По этой причине в новом растворе будет изменяться концентрация слабого основания ( $c_b$ ):

$$c_b' = \frac{n_b^{\text{исх}} + n_{\text{NaOH}}^{\text{доб}}}{V_{\text{p-pa}}^{\text{исх}} + V_{\text{NaOH}}^{\text{доб}}} = \frac{0.01 \text{ моль} + 0.001 \text{ моль}}{1 \text{ л}} = 0.011 \text{ М} .$$

$V_{\text{NaOH}}^{\text{доб}}$  равен нулю, т. к. по условию задачи сказано, что объемом добавляемой щелочи можно пренебречь.



Новое значение рН' раствора будет равно:

$$\text{pH}' = 14 - \text{p}K_a + \lg \frac{c_b'}{c_s}$$

$$\text{pH}' = 14 + \lg(1.79 \cdot 10^{-5}) + \lg \frac{0.011 \text{ M}}{0.01 \text{ M}} = 14 - 5 + \lg 1.79 + \lg 1.1 = 9.28.$$

**ОТВЕТ:** рН буферного раствора после добавления щелочи изменится на 0.03 единицы.

### Гидролиз

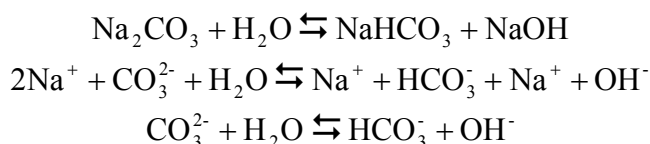
**Гидролиз** – обменная реакция вещества с водой с образованием слабого электролита. Реакция гидролиза является эндотермической реакцией.

Гидролизу подвержены соли и некоторые бинарные соединения.

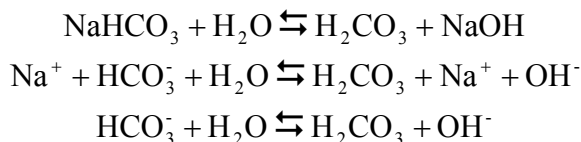
❖ *Гидролиз исключен для солей, которые образованы сильным основанием и сильной кислотой.*

❖ *Соли, образованные сильным основанием и слабой кислотой, подвергаются гидролизу по аниону, например, карбонат натрия:*

1-я ступень гидролиза



2-я ступень гидролиза



Из записанных уравнений видно, что при гидролизе соли, образованной сильным основанием и слабой кислотой, в растворе накапливаются ионы  $\text{OH}^-$ . По этой причине равновесие 2-ой ступени гидролиза практически полностью смещено влево, поэтому говорят, что гидролиз по 2-ой ступени подавлен.

Для каждой из ступеней гидролиза можно записать выражение для константы равновесия  $K$  и, принимая во внимание, что концентрация воды остается практически постоянной, получить константу гидролиза  $K_h$ .

**1-я ступень гидролиза:**

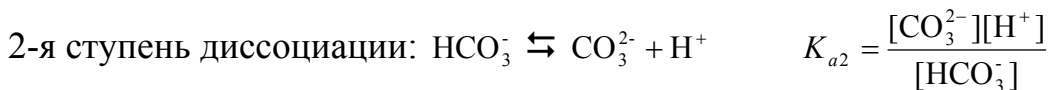
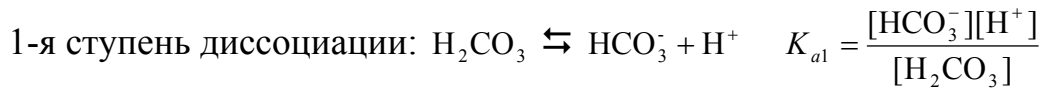
$$\begin{aligned} K_1 &= \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-]}{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}_2\text{O}]} \\ K_1[\text{H}_2\text{O}] &= K_{h1} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} \end{aligned}$$

Если умножить и разделить полученное выражение на  $[\text{H}^+]$ , то можно выразить константу гидролиза через известные нам ранее величины – ионное

произведение воды ( $K_w$ ) и вторую константу диссоциации угольной кислоты ( $K_{a2}$ ):

$$K_{h1} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]} = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]}[\text{OH}^-][\text{H}^+] = \frac{K_w}{K_{a2}}$$

*Диссоциация угольной кислоты  $\text{H}_2\text{CO}_3$ :*



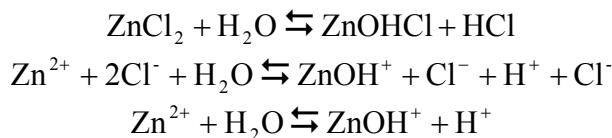
**2-я степень гидролиза:**

$$K_{h2} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3][\text{OH}^-]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

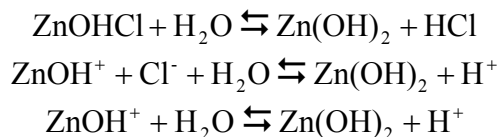
$$K_{h2} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3][\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}[\text{OH}^-][\text{H}^+] = \frac{K_w}{K_{a1}}$$

❖ Соли, образованные слабым основанием и сильной кислотой, подвергаются гидролизу по катиону, например, хлорид цинка:

1-я степень гидролиза



2-я степень гидролиза



Из записанных уравнений видно, что при гидролизе соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой, в растворе накапливаются ионы  $\text{H}^+$ . По этой причине равновесие 2-ой степени гидролиза в этом случае также практически полностью сдвинуто влево, и гидролиз по 2-ой степени подавлен.

Если умножить и разделить выражения для констант гидролиза  $K_{h1}$  и  $K_{h2}$  на  $[\text{OH}^-]$ , то можно выразить константы гидролиза хлорида цинка через известные ранее величины – ионное произведение воды ( $K_w$ ) и константы диссоциации гидроксида цинка ( $K_{b1}$  и  $K_{b2}$ ):

**1-я степень гидролиза:**

$$K_{h1} = \frac{[\text{ZnOH}^+][\text{H}^+]}{[\text{Zn}^{2+}]}$$

$$K_{h1} = \frac{[\text{ZnOH}^+][\text{H}^+]}{[\text{Zn}^{2+}]} \cdot \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-]} = \frac{[\text{ZnOH}^+]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^-]}[\text{OH}^-][\text{H}^+] = \frac{K_w}{K_{b2}}$$

*Диссоциация гидроксида цинка  $\text{Zn(OH)}_2$ :*

1-я степень диссоциации:  $\text{Zn(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{ZnOH}^+ + \text{OH}^-$   $K_{b1} = \frac{[\text{ZnOH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{Zn(OH)}_2]}$

2-я степень диссоциации:  $\text{ZnOH}^+ \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{OH}^-$   $K_{b2} = \frac{[\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^-]}{[\text{ZnOH}^+]}$

### 2-я степень гидролиза:

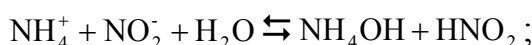
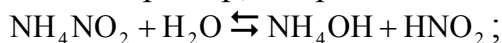
$$K_{h2} = \frac{[\text{Zn(OH)}_2][\text{H}^+]}{[\text{ZnOH}^+]}$$

$$K_{h2} = \frac{[\text{Zn(OH)}_2][\text{H}^+]}{[\text{ZnOH}^+]} \cdot \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-]} = \frac{[\text{Zn(OH)}_2]}{[\text{ZnOH}^+][\text{OH}^-]} [\text{OH}^-][\text{H}^+] = \frac{K_w}{K_{b1}}$$

❖ Соли, образованные слабым основанием и слабой кислотой, подвергаются гидролизу и по катиону, и по аниону. Здесь нужно выделить несколько возможных случаев.



*Катион и анион однозарядны, например, нитрит аммония:*



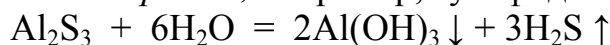
$$K_h = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{HNO}_2]}{[\text{NH}_4^+][\text{NO}_2^-]}.$$

Умножив и разделив выражение для константы гидролиза на концентрацию  $[\text{H}^+]$  и  $[\text{OH}^-]$ , получим связь константы гидролиза этой соли с  $K_w$  и константами диссоциации гидроксида аммония ( $K_b$ ) и азотистой кислоты ( $K_a$ ):

$$\begin{aligned} K_{h1} &= \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{HNO}_2]}{[\text{NH}_4^+][\text{NO}_2^-]} \cdot \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]} \cdot \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-]} = \\ &= \frac{[\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]} \cdot \frac{[\text{HNO}_2]}{[\text{NO}_2^-][\text{H}^+]} \cdot [\text{H}^+][\text{OH}^-] = \frac{K_w}{K_a K_b} \end{aligned}$$

Значение pH в этом случае будет зависеть от величин констант диссоциации слабого основания и слабой кислоты. Если  $K_a = K_b$ , то  $\text{pH} = 7$ , если  $K_a < K_b$ , то  $\text{pH} > 7$ , если  $K_a > K_b$ , то  $\text{pH} < 7$ .

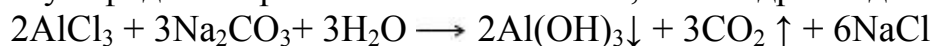
*Катион и анион многозарядны, например, сульфид алюминия:*



Если продукты гидролиза выводятся из сферы реакции (в виде осадка или газа), то процесс может протекать до конца.

### **Взаимное усиление гидролиза**

При взаимодействии солей трехзарядных катионов ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ ) с водными растворами карбонатов и сульфидов щелочных металлов в осадок выпадают не сульфиды и карбонаты этих катионов, а их гидроксиды:

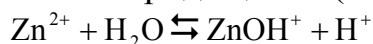


### Степень гидролиза

Показывает отношение числа частиц, подвергшихся гидролизу ( $N_{гидр}$ ) к общему числу частиц в растворе ( $N$ ):

$$h = \frac{N_{гидр}}{N}.$$

Степень гидролиза связана с константой гидролиза. Вспомним уже рассмотренный пример гидролиза хлорида цинка (первая ступень):



$$K_{h1} = \frac{[\text{ZnOH}^+][\text{H}^+]}{[\text{Zn}^{2+}]}.$$

Если концентрация соли в растворе равна  $c$  моль/л, а ее степень гидролиза по первой ступени  $h_1$ , то в результате гидролиза образовалось  $h_1c$  моль/л  $\text{ZnOH}^+$  и столько же ионов  $\text{H}^+$ , в то время как ионов  $\text{Zn}^{2+}$  осталось  $(1 - h_1)c$  моль/л. Перепишем выражение для константы гидролиза, заменив равновесные концентрации через величины  $h_1$  и  $c$ :

$$K_{h1} = \frac{h_1c \cdot h_1c}{(1 - h_1)c} = \frac{h_1^2c}{1 - h_1}.$$

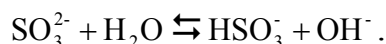
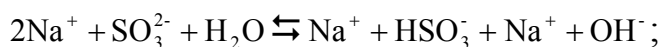
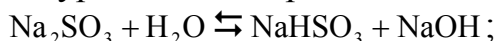
Учитывая, что во многих случаях степень гидролиза чрезвычайно мала, приближенно можно пользоваться следующей зависимостью, аналогичной по форме закону разбавления Оствальда:

$$K_{h1} \cong h_1^2c.$$

### Примеры решения задач

**ПРИМЕР 22. Расчеты, связанные с определением степени гидролиза и pH раствора соли.** Определите степень гидролиза и pH 0.1 н раствора сульфита натрия (гидролизом по второй ступени пренебречь).

**РЕШЕНИЕ.** Запишем уравнение гидролиза соли по первой ступени:



Чтобы отыскать значение степени гидролиза соли, используем связь степени гидролиза с константой гидролиза:

$$K_{h1} \cong h_1^2c.$$

Вычислим значение константы гидролиза:

$$K_{h1} = \frac{[\text{HSO}_3^-][\text{OH}^-]}{[\text{SO}_3^{2-}]} \cdot \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]} = \frac{[\text{HSO}_3^-]}{[\text{SO}_3^{2-}]} \frac{[\text{OH}^-][\text{H}^+]}{[\text{H}^+]} = \frac{K_w}{K_{a2}};$$

$$K_{h1} = \frac{10^{-14}}{1.2 \cdot 10^{-8}} = 0.8 \cdot 10^{-6}.$$

Определим величину степени гидролиза с учетом молярной концентрации раствора (0.05 М):

$$h_1 = \sqrt{\frac{K_{h1}}{c}} = \sqrt{\frac{0.8 \cdot 10^{-6}}{0.05}} = 4 \cdot 10^{-3}.$$

Концентрация ионов  $\text{OH}^-$  в растворе в результате гидролиза равна:

$$[\text{OH}^-] = h_1 c = 4 \cdot 10^{-3} \cdot 0.05 = 2 \cdot 10^{-4}.$$

Определяем концентрацию ионов  $\text{H}^+$  и находим значение рН:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{2 \cdot 10^{-4}} = 5 \cdot 10^{-11};$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg(5 \cdot 10^{-11}) = 11 - \lg 5 = 10.3.$$

Полученное значение рН отвечает записанному уравнению гидролиза – среда щелочная.

**ОТВЕТ:** степень гидролиза сульфита натрия по первой ступени равна 0.004; значение рН раствора составляет 10.3.

### Произведение растворимости (ПР)

Рассмотрим равновесие между малорастворимым соединением (донной фазой, осадком) и раствором:



Запишем выражение для термодинамической константы равновесия:

$$K = \frac{[\text{A}^{m+}]^n [\text{B}^{n-}]^m}{[\text{A}_n\text{B}_m]}.$$

Можно принять, что концентрация донной фазы остается практически постоянной, и внести ее концентрацию под знак константы, получая при этом новую постоянную величину, называемую *произведением растворимости*:

$$K[\text{A}_n\text{B}_m] = \text{ПР} = [\text{A}^{m+}]^n [\text{B}^{n-}]^m.$$

ПР для конкретного соединения является постоянной величиной при фиксированной температуре.

### Связь ПР с растворимостью (s)

Для малорастворимого соединения общей формулы  $\text{A}_n\text{B}_m$  получим связь между ПР и растворимостью. Запишем уравнение, характеризующее равновесие между осадком и раствором:



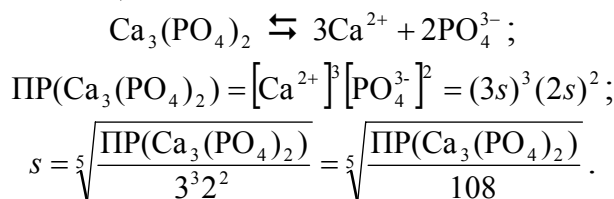
Если растворимость соединения  $\text{A}_n\text{B}_m$  равна  $s$  моль/л, то концентрация  $\text{A}^{m+}$  равна  $ns$  моль/л, а концентрация  $\text{B}^{n-}$  составляет  $ms$  моль/л. Запишем выражение для  $\text{ПР}(\text{A}_n\text{B}_m)$ , выразив значения равновесных концентраций  $\text{A}^{m+}$  и  $\text{B}^{n-}$  через  $s$ :

$$\text{ПР}(\text{A}_n\text{B}_m) = [\text{A}^{m+}]^n [\text{B}^{n-}]^m = (ns)^n (ms)^m;$$

$$\text{ПР}(\text{A}_n\text{B}_m) = n^n m^m s^{n+m};$$

$$s = \sqrt[n+m]{\frac{\text{ПР}(\text{A}_n\text{B}_m)}{n^n m^m}}.$$

Так, для фосфата кальция имеем:



### Примеры решения задач

**ПРИМЕР 23. Вычисление концентрации ионов малорастворимого соединения в его насыщенном растворе.** Произведение растворимости  $\text{BaF}_2$  при  $18^\circ\text{C}$  равно  $1.7 \cdot 10^{-6}$ . Рассчитайте концентрацию ионов  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{F}^-$  в насыщенном растворе при этой температуре.

**РЕШЕНИЕ.** Фторид бария диссоциирует в растворе по уравнению



При диссоциации ионов  $\text{F}^-$  получается в два раза больше, чем ионов  $\text{Ba}^{2+}$ , т. е.  $[\text{F}^-] = 2[\text{Ba}^{2+}]$ .

Запишем выражение для ПР соли:

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

Выразим концентрацию фторид-ионов через концентрацию ионов бария, подставим в выражение для ПР и найдем концентрацию ионов бария в насыщенном растворе  $\text{BaF}_2$ :

$$\text{ПР}(\text{BaF}_2) = [\text{Ba}^{2+}] [\text{F}^-]^2 = [\text{Ba}^{2+}] 4[\text{Ba}^{2+}]^2 = 4[\text{Ba}^{2+}]^3;$$
$$[\text{Ba}^{2+}] = \sqrt[3]{\frac{\text{ПР}(\text{BaF}_2)}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1.7 \cdot 10^{-6}}{4}} = 0.75 \cdot 10^{-2}.$$

Концентрация ионов  $\text{F}^-$  равна  $1.5 \cdot 10^{-2}$ .

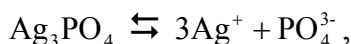
**ОТВЕТ:** концентрация ионов бария и фтора в насыщенном растворе фторида бария при  $18^\circ\text{C}$  равны соответственно  $0.75 \cdot 10^{-2}$  и  $1.5 \cdot 10^{-2}$ .

**ПРИМЕР 24. Вычисление произведения растворимости малорастворимого соединения.** Растворимость фосфата серебра в воде при  $20^\circ\text{C}$  равна  $0.0065$  г/л. Рассчитайте величину ПР этой соли при той же температуре.

**РЕШЕНИЕ.** Поскольку 1 моль  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  весит  $418.58$  г, то молярная концентрация насыщенного раствора будет равна

$$c_M = \frac{0.0065 \text{ г/л}}{418.58 \text{ г/моль}} = 1.6 \cdot 10^{-5} \text{ М}.$$

Уравнение диссоциации соли



из записи которого видно, что концентрация фосфат-ионов равна растворимости соли, а концентрация ионов серебра будет в три раза больше растворимости, т. е.

$$\begin{aligned} [\text{PO}_4^{3-}] &= 1.6 \cdot 10^{-5} \text{ М}; \\ [\text{Ag}^+] &= 4.8 \cdot 10^{-5} \text{ М}. \end{aligned}$$

Произведение растворимости равно:

$$\text{ПР}(\text{Ag}_3\text{PO}_4) = [\text{Ag}^+]^3 [\text{PO}_4^{3-}];$$

$$\text{ПР}(\text{Ag}_3\text{PO}_4) = (4.8 \cdot 10^{-5})^3 \cdot 1.6 \cdot 10^{-5} = 110.6 \cdot 10^{-15} \cdot 1.6 \cdot 10^{-5} = 1.8 \cdot 10^{-18}.$$

**ОТВЕТ:** значение ПР фосфата серебра при 20°C равно  $1.8 \cdot 10^{-18}$ .

**ПРИМЕР 25. Определение условий выпадения осадка.** Произведение растворимости сульфида магния при 25°C равно  $2 \cdot 10^{-15}$ . Образуется ли осадок сульфида магния при смешении равных объемов 0.004 н раствора нитрата магния и 0.0006 н раствора сульфида натрия?

**РЕШЕНИЕ.** При смешении равных объемов растворов объем смеси увеличился вдвое, а концентрация каждого раствора уменьшилась в два раза, т. е.  $c_M(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2) = 0.002 \text{ н}$ ;  $c_M(\text{Na}_2\text{S}) = 0.0003 \text{ н}$ . С учетом эквивалентов веществ молярные концентрации будут равны  $c_M(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2) = 0.001 \text{ М}$ ;  $c_M(\text{Na}_2\text{S}) = 0.00015 \text{ М}$ .

Концентрации  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{S}^{2-}$  равны соответственно

$$c(\text{Mg}^{2+}) = 10^{-3} \text{ М}; \quad c(\text{S}^{2-}) = 1.5 \cdot 10^{-4} \text{ М}.$$

Произведение концентраций ионов  $1.5 \cdot 10^{-4} \cdot 10^{-3} = 1.5 \cdot 10^{-7}$  больше ПР(MgS), поэтому осадок образуется.

**ОТВЕТ:** при смешении равных объемов 0.004 н раствора нитрата магния и 0.0006 н раствора сульфида натрия осадок сульфида магния образуется.

## Задачи

### Способы выражения концентраций

- К 500 мл 28%-ного раствора аммиака плотностью 0.9 г/мл прибавили 1 л воды. Чему равна массовая доля аммиака в полученном растворе?
- Какой объем 12% раствора КОН плотностью 1.1 г/мл можно приготовить из 2 л 44% раствора КОН плотностью 1.46 г/мл?
- Какой объем воды нужно прибавить к 500 мл 40% азотной кислоты (плотность 1.25 г/мл) для получения 16%-ной кислоты?
- Определите молярную и нормальную концентрации, моляльность и мольную долю следующих растворов:
  - 70%-ной серной кислоты (плотность  $d = 1.62 \text{ г/мл}$ );
  - 40%-ного раствора едкого натра (плотность  $d = 1.44 \text{ г/мл}$ );
- Какой объем 92%-ной серной кислоты плотностью  $d = 1.83 \text{ г/мл}$  следует взять для приготовления 3 л 0.5 н раствора?
- Определите массовую долю вещества:
  - в 4.94 н растворе серной кислоты ( $d = 1.15 \text{ г/мл}$ );
  - в 0.9 М растворе азотной кислоты ( $d = 1.03 \text{ г/мл}$ ).

7. Чему равна молярная концентрация 1 н растворов NaOH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>?
8. Какова нормальная концентрация 0.1 М раствора Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>?
9. Хлорид железа(III) взаимодействует с едким натром по уравнению FeCl<sub>3</sub> + 3NaOH = Fe(OH)<sub>3</sub> + 3NaCl. Какой объем 25%-ного раствора щелочи ( $d = 1.27$  г/мл) требуется, чтобы полностью осадить железо из 250 мл 2 М раствора этой соли?
10. Какой объем 0.2 М раствора хлорида бария вступит в реакцию с 20 мл 0.3 М раствора сульфата алюминия?
11. Какие массы растворов с массовыми долями бромида натрия 10% и 20% надо смешать для приготовления 300 г 16% раствора?
12. Чему равна массовая доля сульфата натрия в растворе, полученном растворением 5 г его 10-водного кристаллогидрата в 150 г воды?
13. Рассчитайте, какие массы железного купороса (FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O) и воды надо взять для приготовления 200 г раствора с массовой долей сульфата железа 3%.
14. Водный раствор аммиака с массовой долей NH<sub>3</sub> 10% называется нашатырным спиртом. Какой объем газообразного аммиака (н.у.) требуется для получения 100 мл нашатырного спирта ( $d = 0.95$  г/мл)?

#### **Растворы неэлектролитов и электролитов**

15. Вычислите давление пара 10%-го по массе водного раствора сахара C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub> при 100°C.
16. Давление пара воды при 10°C составляет 9.21 мм рт. ст. В каком количестве воды следует растворить 23 г глицерина (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>) для получения раствора, давление пара которого составляет 9 мм рт. ст. при той же температуре? Вычислите массовую долю глицерина в растворе.
17. Вычислите осмотическое давление раствора сахара, 1 л которого содержит 91 г этого вещества.
18. Раствор, содержащий 0.66 г мочевины в 250 мл воды, имеет осмотическое давление 836 мм рт. ст. при 33°C. Вычислите молекулярную массу мочевины.
19. Раствор сахара кипит на 0.312°C выше, чем чистая вода. Вычислите величину понижения температуры кристаллизации этого раствора.
20. Какие факторы влияют на смещение равновесия  $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ ? Может ли рН быть отрицательным?
21. Чему равен рН 0.0005 М раствора серной кислоты? Как изменится рН этого раствора при разбавлении его в 100 раз, а затем еще в 1000 раз?
22. Чему равен рН 0.0001 н раствора гидроксида натрия?
23. рН апельсинового сока равен 2.8. Найдите концентрацию ионов водорода и рОН.
24. В 0.1 н растворе степень диссоциации уксусной кислоты равна 1.35%, а кажущаяся степень диссоциации соляной кислоты равна 92%. При какой



концентрации раствора степень диссоциации уксусной кислоты тоже достигает 92%?

25. Определите степень диссоциации хлорноватистой кислоты  $\text{HClO}$  в 0.2 н растворе, если константа ее диссоциации равна  $4 \cdot 10^{-8}$ . Рассчитайте pH раствора.
26. Исходя из констант диссоциации слабых электролитов, вычислите pH следующих растворов: а) 0.25 н  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ; б) 0.01 н  $\text{HCN}$ .

### Буферные растворы

27. Укажите, какие из нижеприведенных систем обладают буферными свойствами: водные растворы  $\text{HCl}$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ ;  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ;  $\text{NH}_4\text{OH}$ ;  $\text{HCl} + \text{CH}_3\text{COOH}$ ;  $\text{NaOH}$ ;  $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{CH}_3\text{COOH}$ ;  $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ ;  $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NaH}_2\text{PO}_4$ ;  $\text{SO}_2(\text{p-p})$ .
28. Как изменится pH 0.2 М раствора уксусной кислоты, если к 100 мл этого раствора прибавить 30 мл 0.3 М раствора  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ?
29. Рассчитайте pH растворов, полученных смешением:
- 10 мл 1 М  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и 90 мл 0.05 М  $\text{NaOH}$ ;
  - 150 мл 1 М  $\text{HCN}$  и 50 мл 0.01 М  $\text{KOH}$ ;

### Гидролиз

30. Какие из приведенных ниже реакций следует отнести к реакциям гидролиза?
- $\text{F}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HF} + 0.5\text{O}_2$ ;
  - $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O} = \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ;
  - $\text{KClO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HClO}_2 + \text{KOH}$ ;
  - $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ ;
  - $\text{PBr}_5 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{HBr}$ ;
  - $\text{P}_2\text{S}_5 + 8\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{H}_2\text{S}$ .
31. Напишите в ионной и молекулярной форме уравнения реакций гидролиза следующих солей:  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ ,  $\text{KNO}_2$ ,  $\text{NaAlO}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{COOAg}$ .
32. Составьте в ионной форме уравнения всех последовательных стадий гидролиза солей:  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{S}_3$ , затем первую степень гидролиза каждого вещества представьте в молекулярной форме.
33. Определите степень гидролиза солей и pH для следующих растворов: а) 1 н  $\text{KCN}$ ; б) 0.1 н  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ; в) 3 н  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ; г) 0.1 н  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$ . При расчете учитывайте только первую стадию гидролиза.

### Произведение растворимости

34. Можно ли назвать произведением растворимости произведение концентраций ионов хлора и натрия в 0.1 М растворе хлористого натрия? Почему?
35. Как связаны между собой произведение растворимости и растворимость электролита?

36. При каком условии смешивание двух растворов приводит к выпадению осадка малорастворимого электролита?
37. Напишите выражения для произведения растворимости следующих веществ:  $\text{AgCl}$ ;  $\text{AgN}_3$ ;  $\text{BaSO}_4$ ;  $\text{Ca(OH)}_2$ ;  $\text{Ag}_2\text{S}$ ;  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ;  $\text{Fe}_4[\text{Fe(CN)}_6]_3$ . Считая молярность насыщенного раствора равной  $x$ , выразите через  $x$  ПР каждого вещества.
38. Чему равно произведение растворимости диоксида свинца при 298 К, если в 1 л его насыщенного раствора при той же температуре содержится 0.39 г иодид-ионов?
39. Чему равно произведение растворимости  $\text{BaC}_2\text{O}_4$  при 298 К, если в 1 л его раствора, насыщенного при той же температуре, содержится  $4 \cdot 10^{-4}$  моль ионов  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ?
40. Выпадет ли осадок  $\text{CaCO}_3$  после сливания равных объемов 0.0002 н растворов  $\text{Ca(NO}_3)_2$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  при 298 К?  $\text{ПР}(\text{CaCO}_3) = 4.4 \cdot 10^{-9}$ .
41. ПР карбоната серебра равно  $6.15 \cdot 10^{-12}$ . Вычислите растворимость этой соли в г/л.
42. Вычислите произведение растворимости хромата серебра  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ , если в 100 мл воды растворяется  $1.85 \cdot 10^{-3}$  г этой соли.

## Тема IX. Окислительно-восстановительные реакции

### Основные понятия и определения

#### Метод полуреакций (метод электронно-ионного баланса)

- определите окислитель и восстановитель, а также возможные продукты реакции;
- составьте схемы полуреакций окисления и восстановления с указанием исходных и образующихся веществ, реально существующих в растворе: сильные электролиты – в виде ионов, а слабые электролиты, малорастворимые вещества и газы – в молекулярной форме;
- выполните материальный баланс - уравняйте обе полуреакции по числу атомов каждого элемента, используя для этого молекулы воды или ионы среды ( $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$ );
- выполните баланс по заряду – посчитайте суммарный заряд в левой и в правой частях полуреакций, определите, какое число электронов необходимо прибавить либо вычесть из левой части каждой полуреакции;
- найдите наименьшее общее кратное по числу электронов обеих полуреакций и определите соответствующие коэффициенты для полуреакций так, чтобы число электронов, отданных восстановителем, равнялось числу электронов, принятых окислителем;
- сложите уравнения полуреакций с учетом найденных коэффициентов;
- добавьте необходимое количество противоионов в левую и правую части ионной формы ОВР. Число противоионов, добавленных в левую часть

уравнения, должно быть строго равно числу противоионов, добавленных в правую часть уравнения;

- запишите ОВР в молекулярной форме.

### Примеры решения задач

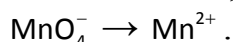
**ПРИМЕР 26. Использование метода полуреакций для ОВР в кислой среде.** Восстановление перманганата калия в кислой среде:



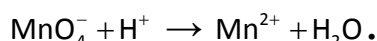
1. Из-за диссоциации существуют в водном растворе следующие частицы:  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ .

2. Перманганат-ион  $\text{MnO}_4^-$  является *окислителем*, так как  $\text{Mn}^{+7}$  в  $\text{MnO}_4^-$  может только принимать электроны. Сульфит-ион  $\text{SO}_3^{2-}$  является *восстановителем*, так как  $\text{S}^{+4}$  в  $\text{SO}_3^{2-}$  может отдавать электроны. В кислой среде  $\text{MnO}_4^-$  восстанавливается до  $\text{Mn}^{2+}$ , а  $\text{S}^{+4}$  в  $\text{SO}_3^{2-}$  окислится до  $\text{S}^{+6}$  в  $\text{SO}_4^{2-}$ .

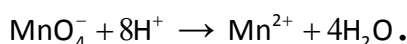
3. Составим *полуреакцию восстановления*, рассмотрев переход



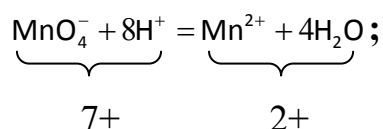
Чем можно отнять кислород от  $\text{MnO}_4^-$  в кислой среде? – Ионами  $\text{H}^+$ , которые свяжутся с кислородом до  $\text{H}_2\text{O}$ :



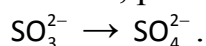
3.1. *Материальный баланс* – уравниваем число частиц одного сорта слева и справа:



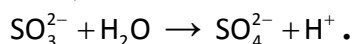
3.2. *Баланс по заряду* – считаем суммарный заряд в левой и правой частях уравнения, добавляем или вычитаем из левой части необходимое число электронов:



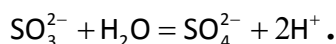
4. Составим *полуреакцию окисления*, рассмотрев переход:



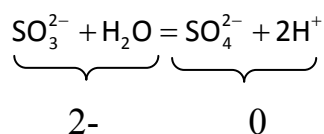
Как можно добавить кислород к  $\text{SO}_3^{2-}$  в кислой среде? – С помощью молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , которые в итоге отщепят ион  $\text{H}^+$ :



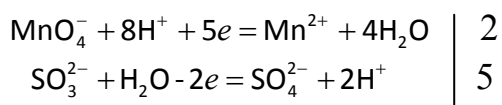
4.1. *Материальный баланс* – уравниваем число частиц одного сорта слева и справа:



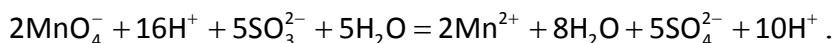
4.2. *Баланс по заряду* – считаем суммарный заряд в левой и правой частях уравнения и добавляем или вычитаем из левой части необходимое число электронов:



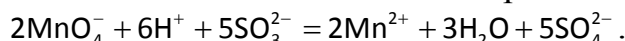
5. Записываем полуреакции, находим наименьшее общее кратное по числу электронов, равное 10, и коэффициенты полуреакций окисления (5) и восстановления (2):



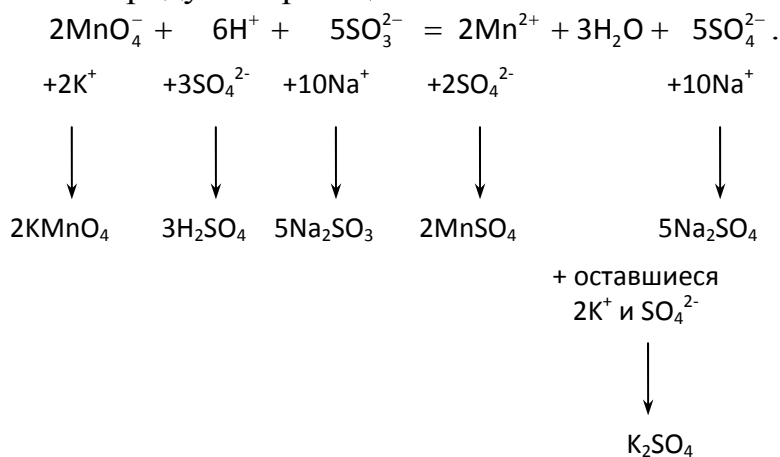
6. Складываем левые и правые части полуреакций с учетом коэффициентов:



7. Сокращаем одинаковые частицы в левой и правой частях уравнения:



8. Добавляем в левую и правую части уравнения **одинаковое** число противоионов –  $2\text{K}^+$ ,  $3\text{SO}_4^{2-}$  и  $10\text{Na}^+$ . Комбинируем ионы, составляя молекулярные формулы реагентов и продуктов реакции:



9. Записываем уравнение ОВР в молекулярной форме:



10. Для того чтобы проверить, правильно ли уравнена реакция, следует всегда считать число атомов кислорода справа и слева в уравнении реакции. Слева атомов кислорода 35, справа также 35, отсюда вывод – уравнение ОВР записано верно. Также можно провести аналогичную проверку и по другим атомам.

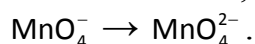
**ПРИМЕР 27. Использование метода полуреакций для ОВР в щелочной среде.** Восстановление перманганата калия в щелочной среде:



1. Из-за диссоциации существуют в водном растворе следующие частицы:  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ .

2. Перманганат-ион  $\text{MnO}_4^-$  является *окислителем*, так как  $\text{Mn}^{+7}$  в  $\text{MnO}_4^-$  может только принимать электроны. Сульфит-ион  $\text{SO}_3^{2-}$  является *восстановителем*, так как  $\text{S}^{+4}$  в  $\text{SO}_3^{2-}$  может отдавать электроны. В щелочной среде  $\text{MnO}_4^-$  восстанавливается до  $\text{MnO}_4^{2-}$ , а  $\text{S}^{+4}$  в  $\text{SO}_3^{2-}$  окислится до  $\text{S}^{+6}$  в  $\text{SO}_4^{2-}$ .

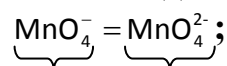
3. Составим *полуреакцию восстановления*, рассмотрев переход:



Число атомов кислорода слева и справа в схеме превращения одинаковое количество, в этом случае не нужно добавлять ни  $\text{H}^+$ , ни  $\text{OH}^-$ .

3.1. *Материальный баланс* также выполнен, число частиц одного сорта слева и справа в уравнении одинаково.

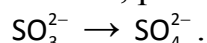
3.2. *Баланс по заряду* – считаем суммарный заряд в левой и правой частях уравнения, добавляем в левую часть необходимое число электронов:



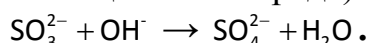
1-      2-



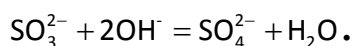
4. Составим *полуреакцию окисления*, рассмотрев переход:



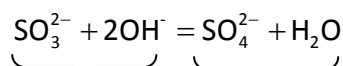
Как можно добавить кислород к  $\text{SO}_3^{2-}$  в щелочной среде? – С помощью ионов  $\text{OH}^-$ , в итоге, при присоединении кислорода к  $\text{SO}_3^{2-}$  получится не  $\text{H}^+$ , а вода (ионы  $\text{H}^+$  не могут существовать в щелочной среде):



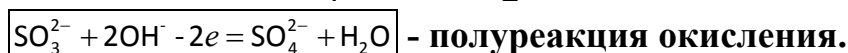
4.1. *Материальный баланс* – уравниваем число частиц одного сорта слева и справа:



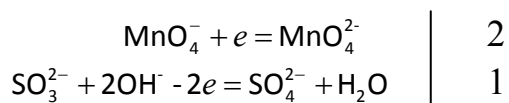
4.2. *Баланс по заряду* – считаем суммарный заряд в левой и правой частях уравнения и добавляем или вычитаем из левой части необходимое число электронов:



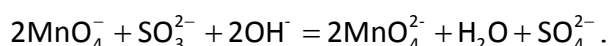
4-      2-



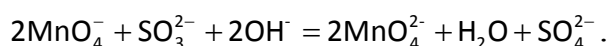
5. Записываем полуреакции, находим наименьшее общее кратное по числу электронов, равное 2 и коэффициенты полуреакций окисления (1) и восстановления (2):



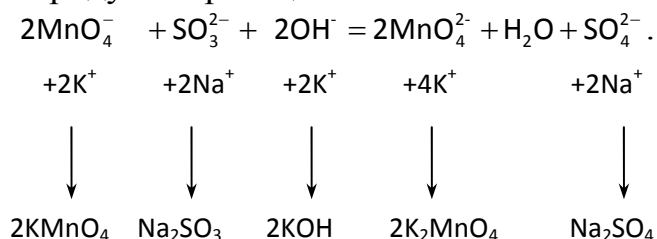
6. Складываем левые и правые части полуреакций с учетом коэффициентов:



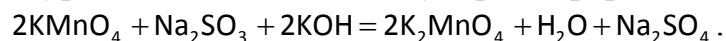
7. Сокращать одинаковые частицы в данном случае не нужно – их нет, уравнение остается без изменений:



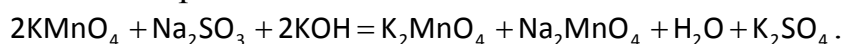
8. Добавляем в левую и правую части уравнения **одинаковое** число противоионов –  $4\text{K}^+$  и  $2\text{Na}^+$ . Комбинируем ионы, составляя молекулярные формулы реагентов и продуктов реакции:



9. Записываем уравнение ОВР в молекулярной форме:



В данном примере для продуктов реакции можно предложить и другой вариант, он будет тоже верным:



10. Для того чтобы проверить, правильно ли уравнена реакция, следует всегда считать число атомов кислорода справа и слева в уравнении реакции. Слева атомов кислорода 13, справа также 13, отсюда вывод – уравнение ОВР записано верно. Также можно провести аналогичную проверку и по другим атомам.

**ПРИМЕР 28. Использование метода полуреакций для ОВР в нейтральной среде.** Восстановление перманганата калия в нейтральной среде:

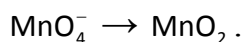


1. Из-за диссоциации существуют в водном растворе следующие частицы:  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ .

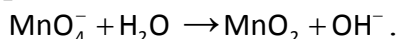
2. Перманганат-ион  $\text{MnO}_4^-$  является *окислителем*, так как  $\text{Mn}^{+7}$  в  $\text{MnO}_4^-$  может только принимать электроны. Сульфит-ион  $\text{SO}_3^{2-}$  является *восстановителем*, так как  $\text{S}^{+4}$  в  $\text{SO}_3^{2-}$  может отдавать электроны. В щелочной

среде  $\text{MnO}_4^-$  восстанавливается до малорастворимого соединения  $\text{MnO}_2$ , а  $\text{S}^{+4}$  в  $\text{SO}_3^{2-}$  окислится до  $\text{S}^{+6}$  в  $\text{SO}_4^{2-}$ .

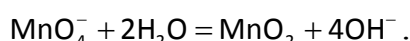
3. Составим *полуреакцию восстановления*, рассмотрим переход



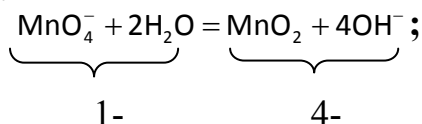
Число атомов кислорода слева и справа разное, поэтому в левую часть мы обязаны добавить воду, а в правой части останется  $\text{OH}^-$ :



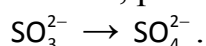
3.1. *Материальный баланс* – уравниваем число частиц одного сорта слева и справа:



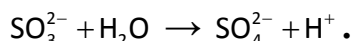
3.2. *Баланс по заряду* – считаем суммарный заряд в левой и правой частях уравнения, добавляем в левую часть необходимое число электронов:



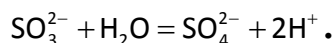
4. Составим *полуреакцию окисления*, рассмотрим переход:



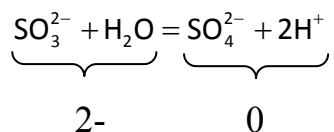
Как можно добавить кислород к  $\text{SO}_3^{2-}$  в нейтральной среде? – С помощью молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , в итоге, при присоединении кислорода к  $\text{SO}_3^{2-}$  получится  $\text{H}^+$ :



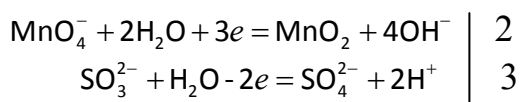
4.1. *Материальный баланс* – уравниваем число частиц одного сорта слева и справа:



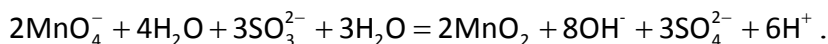
4.2. *Баланс по заряду* – считаем суммарный заряд в левой и правой частях уравнения и добавляем или вычитаем из левой части необходимое число электронов:



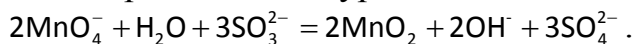
4.3. Записываем полуреакции, находим наименьшее общее кратное по числу электронов, равное 6, и коэффициенты полуреакций окисления (3) и восстановления (2):



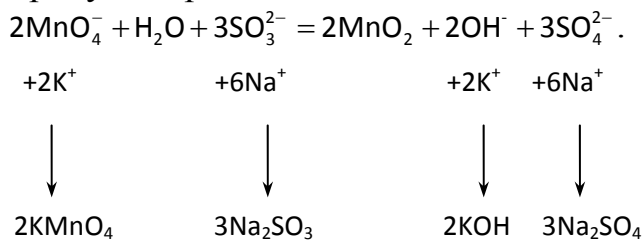
6. Складываем левые и правые части полуреакций с учетом коэффициентов:



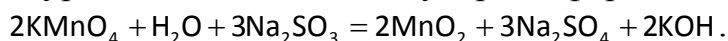
7. В правой части уравнения  $6\text{H}^+$  и  $6\text{OH}^-$  образуют  $6\text{H}_2\text{O}$  и останется  $2\text{OH}^-$ . Сокращаем  $6\text{H}_2\text{O}$  в левой и правой частях уравнения:



8. Добавляем в левую и правую части уравнения **одинаковое** число противоионов –  $2\text{K}^+$  и  $6\text{Na}^+$ . Комбинируем ионы, составляя молекулярные формулы реагентов и продуктов реакции:



9. Записываем уравнение ОВР в молекулярной форме:

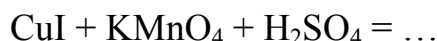


В данном примере для продуктов реакции можно предложить и другой вариант, он будет тоже верным:



10. Для того чтобы проверить, правильно ли уравнена реакция, следует всегда считать число атомов кислорода справа и слева в уравнении реакции. Слева атомов кислорода 18, справа также 18, отсюда вывод – уравнение ОВР записано верно. Также можно провести аналогичную проверку и по другим атомам.

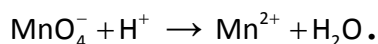
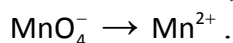
**ПРИМЕР 29. Использование метода полуреакций для ОВР с участием малорастворимых соединений в кислой среде.** Уравняйте методом полуреакций ОВР:



1. Из-за диссоциации существуют в водном растворе следующие частицы:  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{K}^+$ . Иодид меди(I) является малорастворимым соединением, поэтому он не диссоциирует на ионы.

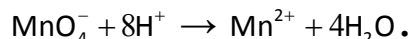
2. Перманганат-ион  $\text{MnO}_4^-$  является *окислителем*, так как  $\text{Mn}^{+7}$  в  $\text{MnO}_4^-$  может только принимать электроны. Серная кислота задает среду.  $\text{CuI}$  будет восстановителем, причем окислиться может как  $\text{Cu}^+$ , так и  $\text{I}^-$  одновременно. Это пример ОВР, где степени окисления меняют не два, а три элемента. Таким образом,  $\text{Cu}^+$  окислится до  $\text{Cu}^{2+}$ , а  $\text{I}^-$  окислится, скорее всего, до  $\text{I}_2$ .

3. Составим *полуреакцию восстановления*, рассмотрев переход:

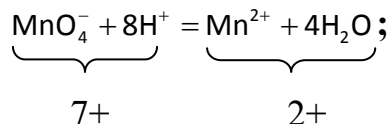




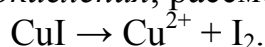
3.1. *Материальный баланс* – уравниваем число частиц одного сорта слева и справа:



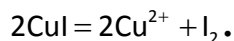
3.2. *Баланс по заряду* – считаем суммарный заряд в левой и правой частях уравнения, добавляем или вычитаем из левой части необходимое число электронов:



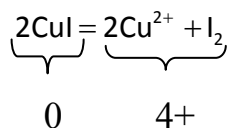
4. Составим *полуреакцию окисления*, рассмотрим переход:



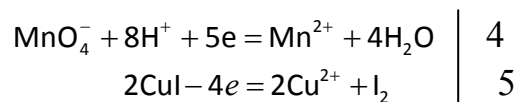
4.1. *Материальный баланс* – уравниваем число частиц одного сорта слева и справа:



4.2. *Баланс по заряду* – считаем суммарный заряд в левой и правой частях уравнения и добавляем или вычитаем из левой части необходимое число электронов:



5. Записываем полуреакции, находим наименьшее общее кратное по числу электронов, равное 10, и коэффициенты полуреакций окисления (5) и восстановления (2):



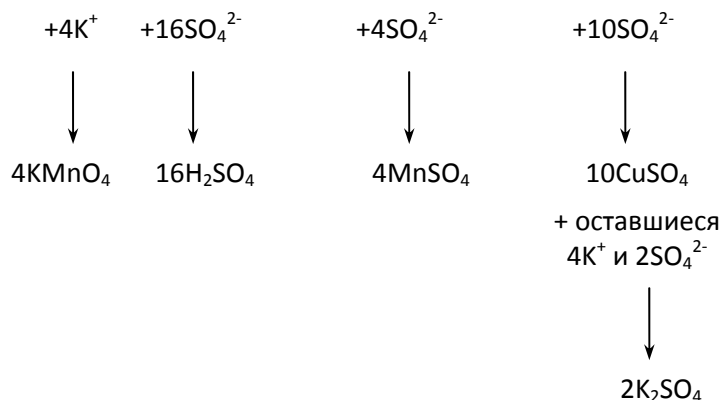
6. Складываем левые и правые части полуреакций с учетом коэффициентов:



7. Сокращать одинаковые частицы в данном уравнении не требуется, переходим к добавлению противоионов.

8. Добавляем в левую и правую части уравнения **одинаковое** число противоионов –  $4\text{K}^+$  и  $16\text{SO}_4^{2-}$ . Комбинируем ионы, составляя молекулярные формулы реагентов и продуктов реакции:





9. Записываем уравнение ОВР в молекулярной форме:



10. Для того чтобы проверить, правильно ли уравнена реакция, следует всегда считать число атомов кислорода справа и слева в уравнении реакции. Слева атомов кислорода 80, справа также 80, отсюда вывод – уравнение ОВР записано верно.

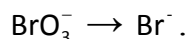
**ПРИМЕР 30. Использование метода полуреакций для ОВР с участием малорастворимых соединений в щелочной среде.** Уравняйте методом полуреакций ОВР:



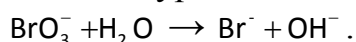
1. Из-за диссоциации существуют в водном растворе следующие частицы:  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{K}^+$ . Сульфид мышьяка является малорастворимым соединением, поэтому он будет находиться в недиссоциированной форме.

2. Бромат-ион  $\text{BrO}_3^-$  является *окислителем*, т. к.  $\text{Br}^{+5}$  в  $\text{BrO}_3^-$  может принимать электроны и восстановится, скорее всего, до  $\text{Br}^-$ . Гидроксид калия задает среду.  $\text{As}_2\text{S}_3$  будет *восстановителем*, причем окислиться может как  $\text{As}^{3+}$ , так и  $\text{S}^{-2}$  одновременно. Кроме того, в уравнении дана подсказка в продуктах реакции – будет образовываться арсенат калия, где мышьяк находится в состоянии  $\text{As}^{+5}$ . Это еще один пример ОВР, где степени окисления меняют не два, а три элемента. Таким образом,  $\text{As}^{+3}$  окислится до  $\text{As}^{+5}$ , а  $\text{S}^{-2}$  окислится, скорее всего, до  $\text{S}^{+6}$  в виде сульфат-иона  $\text{SO}_4^{2-}$  в силу того, что бромат-ион проявляет достаточно сильные окислительные свойства.

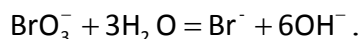
3. Составим *полуреакцию восстановления*, рассмотрев переход



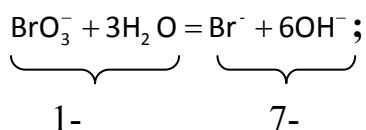
Добавляем воду в левой части уравнения к бромату, в результате от воды останутся ионы  $\text{OH}^-$  в правой части полуреакции:



3.1. *Материальный баланс* – уравняем число частиц одного сорта слева и справа:



3.2. *Баланс по заряду* – считаем суммарный заряд в левой и правой частях уравнения, добавляем в левую часть необходимое число электронов:



4. Составим *полуреакцию окисления*, рассмотрим переход:



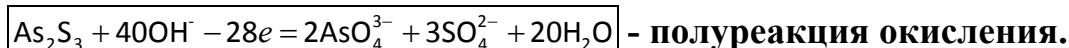
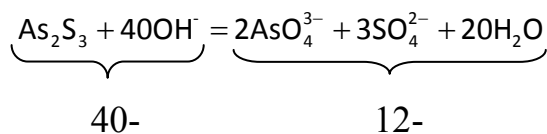
Каким образом можно добавить кислород к мышьяку и сере, чтобы получить арсенат- и сульфат-ионы в щелочной среде? С помощью ионов  $\text{OH}^-$ , в результате в продуктах будет образовываться вода:



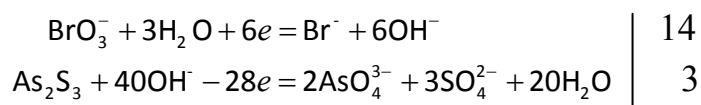
4.1. *Материальный баланс* – уравниваем число частиц одного сорта слева и справа:



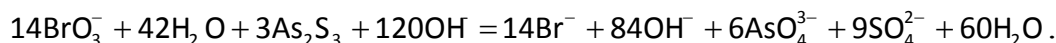
4.2. *Баланс по заряду* – считаем суммарный заряд в левой и правой частях уравнения и добавляем или вычитаем из левой части необходимое число электронов:



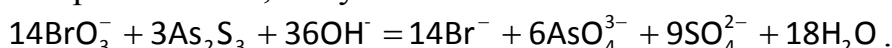
5. Записываем полуреакции, находим наименьшее общее кратное по числу электронов, равное 84 и коэффициенты полуреакций окисления (3) и восстановления (14):



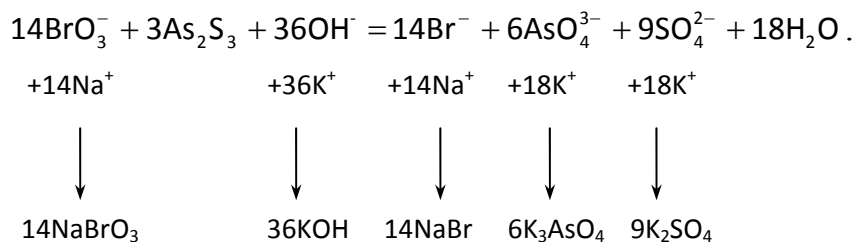
6. Складываем левые и правые части полуреакций с учетом коэффициентов:



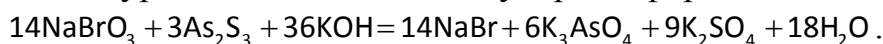
7. Сокращаем одинаковые частицы в данном уравнении –  $42\text{H}_2\text{O}$  в левой части и  $84\text{OH}^-$  в правой части, получаем:



8. Добавляем в левую и правую части уравнения **одинаковое** число противоионов –  $36\text{K}^+$  и  $14\text{Na}^+$ . Комбинируем ионы, составляя молекулярные формулы реагентов и продуктов реакции:

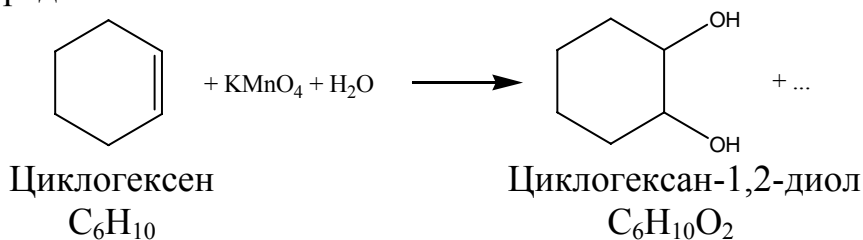


9. Записываем уравнение ОВР в молекулярной форме:



10. Для того чтобы проверить, правильно ли уравнена реакция, следует всегда считать число атомов кислорода справа и слева в уравнении реакции. Слева атомов кислорода 78, справа также 78, отсюда вывод – уравнение ОВР записано верно.

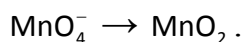
**ПРИМЕР 31. Использование метода полуреакций для ОВР с участием органических соединений.** Окисление циклогексена перманганатом калия в нейтральной среде:



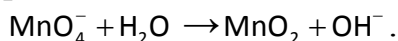
1. Из-за диссоциации существуют в водном растворе следующие частицы:  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{K}^+$ . Органические соединения в данном примере не диссоциируют или диссоциируют слабо.

2. Перманганат-ион  $\text{MnO}_4^-$  является *окислителем* и в щелочной среде восстанавливается до  $\text{MnO}_2$ . Циклогексан будет *восстановителем* и окислится до циклогексан-1,2-диола.

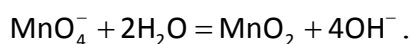
3. Составим *полуреакцию восстановления*, рассмотрев переход:



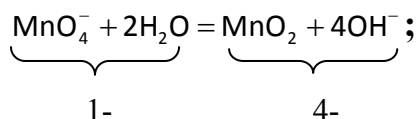
Число атомов кислорода слева и справа разное, поэтому в левую часть мы обязаны добавить воду, а в правой части останется  $\text{OH}^-$ :



3.1. *Материальный баланс* – уравнием число частиц одного сорта слева и справа:

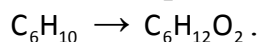


3.2. *Баланс по заряду* – считаем суммарный заряд в левой и правой частях уравнения, добавляем в левую часть необходимое число электронов:

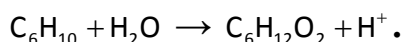




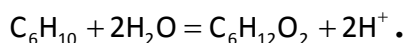
4. Составим *полуреакцию окисления*, рассмотрев переход:



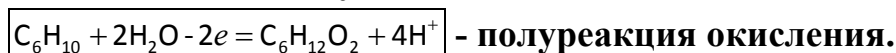
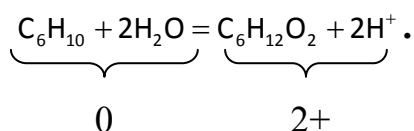
Как можно добавить кислород к  $\text{C}_6\text{H}_{10}$  в нейтральной среде? – С помощью молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , в итоге, при присоединении кислорода к  $\text{C}_6\text{H}_{10}$  получится  $\text{H}^+$ :



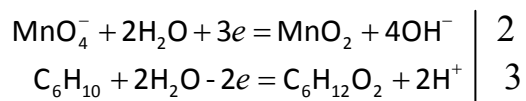
4.1. *Материальный баланс* – уравниваем число частиц одного сорта слева и справа:



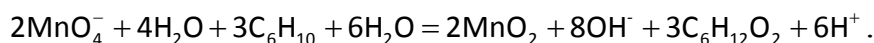
4.2. *Баланс по заряду* – считаем суммарный заряд в левой и правой частях уравнения и добавляем или вычитаем из левой части необходимое число электронов:



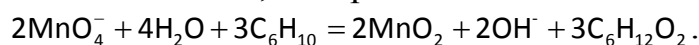
5. Записываем полуреакции, находим наименьшее общее кратное по числу электронов, равное 6 и коэффициенты полуреакций окисления (3) и восстановления (2):



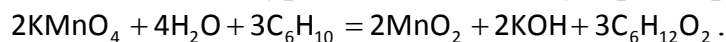
6. Складываем левые и правые части полуреакций с учетом коэффициентов:



7. В левой части уравнения  $6\text{H}_2\text{O}$  сокращаем с  $6\text{H}_2\text{O}$  в правой части ( $6\text{OH}^- + 6\text{H}^+$ ). В левой части остаются  $4\text{H}_2\text{O}$ , а в правой части –  $2\text{OH}^-$ :



8. Добавляем в левую и правую части уравнения **одинаковое** число противоионов –  $2\text{K}^+$  и записываем уравнение в молекулярной форме:



9. Слева атомов кислорода 12, справа также 12, отсюда вывод – уравнение ОВР записано верно.

### Задачи

1. Какие из указанных ниже частиц могут быть только окислителями; только восстановителями; как окислителями, так и восстановителями?  $\text{KMnO}_4$ ;  $\text{SO}_3$ ;  $\text{K}$ ;  $\text{KI}$ ;  $\text{NO}$ ;  $\text{Cu}^{2+}$ ;  $\text{CO}_2$ ;  $\text{HNO}_2$ ;  $\text{Ba}$ ;  $\text{Cl}^-$ ;  $\text{MnO}_2$ ;  $\text{NH}_3$ ;  $\text{NaNH}_2$ ;  $\text{F}_2$ ;  $\text{H}_2\text{S}$ ;  $\text{Sn}^{2+}$ .

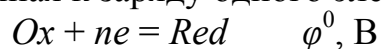
2. Приведите несколько примеров веществ и реакций с их участием при условии, что вещество обладает:
- только восстановительными свойствами;
  - только окислительными свойствами;
  - как теми, так и другими свойствами в зависимости от партнера.
3. Укажите, какие из приведенных реакций являются окислительно-восстановительными. Для окислительно-восстановительных реакций укажите тип.
- $P + O_2 \rightarrow P_4O_{10}$ ;
  - $HBr + HBrO_3 \rightarrow Br_2 + H_2O$ ;
  - $Na_2O + H_2O \rightarrow NaOH$ ;
  - $KNO_3 \rightarrow KNO_2 + O_2$ ;
  - $KClO_3 \rightarrow KClO_4 + KCl$ .
4. Закончите и уравняйте следующие реакции *методом электронно-ионного баланса (методом полуреакций)*,
- $Zn + H_2SO_{4(конц.)} \rightarrow$
  - $S + KOH \rightarrow$
  - $KMnO_4 + KNO_2 + H_2O \rightarrow$
  - $SnCl_2 + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow Sn(SO_4)_2 + \dots$
  - $CrCl_3 + H_2O_2 + NaOH \rightarrow Na_2CrO_4 + \dots$
  - $H_2SO_3 + I_2 + H_2O \rightarrow HI + \dots$
  - $PbS + HNO_3 \rightarrow PbSO_4 + \dots$
  - $MnO_2 + KClO_3 + KOH \rightarrow K_2MnO_4 + \dots$
  - $HNO_2 + Br_2 + H_2O \rightarrow HBr + \dots$
  - $K_2Cr_2O_7 + Al + H_2SO_4 \rightarrow$
  - $Mn(OH)_2 + Cl_2 + KOH \rightarrow MnO_2 + \dots$
5. Вычислите электрохимические эквиваленты веществ из предыдущей задачи:
- перманганата калия в реакции 3);
  - хлората калия в реакции 8);

## Тема X. Восстановительный потенциал

### Основные понятия и определения

Для того чтобы сказать, какой из окислителей или восстановителей сильнее/слабее, используют количественную характеристику – восстановительный потенциал. Измеряется в вольтах (В).

Стандартный восстановительный потенциал ( $\varphi^0$ ) – это стандартная энергия Гиббса полуреакции, отнесенная к заряду одного электрона:



$$\varphi^0 = -\frac{G^0}{nF},$$



Приняв условия стандартными ( $T = 298 \text{ K}$ ), подставив значение универсальной газовой постоянной, постоянной Фарадея и заменив натуральный логарифм на десятичный, получаем иной вид уравнения Нернста:

$$\varphi_{\text{Ox/Red}} = \varphi_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^b}.$$

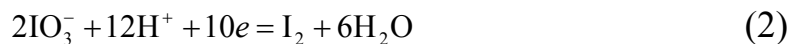
Так, для полуреакции



имеем запись уравнения Нернста:

$$\varphi_{\text{IO}_3^-/\text{I}^-} = \varphi_{\text{IO}_3^-/\text{I}^-}^0 + \frac{0.059}{6} \lg \frac{[\text{IO}_3^-]}{[\text{I}^-][\text{OH}^-]^6};$$

А для полуреакции



в выражение уравнения Нернста не будет входить концентрация твердой фазы ( $\text{I}_2$ ):

$$\varphi_{\text{IO}_3^-/\text{I}_2} = \varphi_{\text{IO}_3^-/\text{I}_2}^0 + \frac{0.059}{10} \lg [\text{IO}_3^-]^2 [\text{H}^+]^{12}.$$

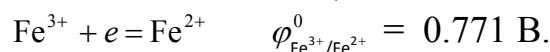
Под знаком логарифма никогда не записывают концентрацию воды и твердых фаз!

Потенциалы полуреакций (1) и (2) зависят от рН раствора, так как в уравнении Нернста под логарифмом есть либо  $[\text{H}^+]$ , либо  $[\text{OH}^-]$ .

Потенциалы полуреакций не зависят от рН раствора, если в полуреакциях нет  $\text{H}^+$  или  $\text{OH}^-$  и при этом окисленные и восстановленные формы не образуют иных форм (например, гидроксокомплексов и т.п.). В частности, не зависят от рН раствора стандартные восстановительные потенциалы для галогенов:  $\text{Br}_2 + 2e = 2\text{Br}^-$ .

### Вычисление константы равновесия ОВР

Рассмотрим простейшую ОВР:



Запишем уравнения Нернста для каждой полуреакции:

$$\varphi_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = \varphi_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 + \frac{0.059}{2} \lg \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]} \quad (1);$$

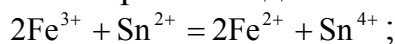
$$\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0.059 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \quad (2).$$

Преобразуем уравнение (2) таким образом, чтобы иметь одинаковый множитель перед логарифмом ( $0.059/2$ ) для обеих полуреакций (умножаем и делим на 2):



$$\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{0.059}{2} \cdot 2 \cdot \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{0.059}{2} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]^2}{[\text{Fe}^{2+}]^2}$$

Запишем уравнение ОВР и выражение для константы равновесия:



$$K = \frac{[\text{Sn}^{4+}][\text{Fe}^{2+}]^2}{[\text{Sn}^{2+}][\text{Fe}^{3+}]^2}.$$

В состоянии равновесия имеем равенство потенциалов  $\varphi_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$ :

$$\varphi_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 + \frac{0.059}{2} \lg \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]} = \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{0.059}{2} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]^2}{[\text{Fe}^{2+}]^2}.$$

Перегруппируем члены в полученном уравнении таким образом, чтобы получить под логарифмом константу равновесия:

$$\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 - \varphi_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 = \frac{0.059}{2} \lg \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]} - \frac{0.059}{2} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]^2}{[\text{Fe}^{2+}]^2};$$

$$\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 - \varphi_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 = \frac{0.059}{2} \lg \frac{[\text{Sn}^{4+}][\text{Fe}^{2+}]^2}{[\text{Sn}^{2+}][\text{Fe}^{3+}]^2};$$

$$\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 - \varphi_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 = \frac{0.059}{2} \lg K;$$

$$\lg K = \frac{(\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 - \varphi_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0) \cdot 2}{0.059}.$$

В общем виде выражение для константы равновесия ОВР при стандартных условиях запишется так:

$$\lg K = \frac{(\varphi_{\text{окислителя}}^0 - \varphi_{\text{восстановителя}}^0) \cdot N}{0.059},$$

где  $N$  – общее число электронов, которыми обмениваются восстановитель и окислитель.

### Устойчивость соединений в водных растворах (правила запрета существования частиц в одном растворе)

Рассматривается устойчивость соединений по отношению к воде, так как вода может выступать в ОВР как окислитель или как восстановитель.

#### Стандартный кислый раствор (рН = 0)

$\text{H}_2\text{O}$  как окислитель:  $2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2$  0 В;

$\text{H}_2\text{O}$  как восстановитель:  $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = 2\text{H}_2\text{O}$  1.229 В.

Потенциал отвечающий 0 В, называется потенциалом *восстановительного разложения воды*, а потенциал 1.229 В – потенциалом *окислительного разложения воды*.

Уравнения Нернста для этих важнейших полуреакций удобно записать через рН (принимая парциальное давление  $p(\text{H}_2) = 1$  атм), предварительно пронормировав на единичное количество электронов:

$$\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2} = \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + 0.059 \lg[\text{H}^+];$$

$$\boxed{\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0.059 \text{pH}};$$

$$\varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = \varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 + 0.059 \lg[\text{H}^+] = 1.229 + 0.059 \lg[\text{H}^+];$$

$$\boxed{\varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1.229 - 0.059 \text{pH}}.$$

Те окислители, стандартный восстановительный потенциал для которых больше 1.229 В, будут окислять воду с выделением кислорода.

Те восстановители, стандартный восстановительный потенциал для которых меньше 0 В, будут восстанавливать воду с выделением водорода.

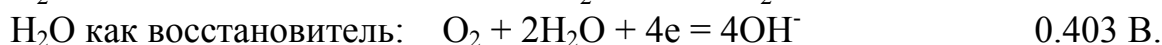
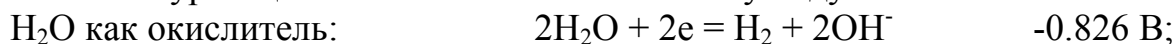
### Стандартный щелочной раствор (pH = 14)

При pH = 14 потенциалы восстановительного и окислительного разложения воды изменятся:

$$\varphi_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} = -0.059 \cdot 14 = -0.826 \text{ В};$$

$$\varphi_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = 1.229 - 0.059 \cdot 14 = 0.403 \text{ В}.$$

Полуреакции также изменятся по своему виду:

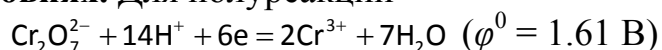


Те окислители, стандартный восстановительный потенциал для которых больше 0.403 В, будут окислять воду с выделением кислорода.

Те восстановители, стандартный восстановительный потенциал для которых меньше -0.826 В, будут восстанавливать воду с выделением водорода.

### Примеры решения задач

**ПРИМЕР 27. Вычисление восстановительного потенциала в нестандартных условиях.** Для полуреакции



рассчитайте значение восстановительного потенциала при: а) pH = 3; б) концентрации ионов хрома(III), равной  $10^{-2}$  М. Все концентрации прочих участников реакции примите стандартными.

**РЕШЕНИЕ.** Запишем выражение для уравнения Нернста полуреакции:

$$\varphi_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} = \varphi_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^0 + \frac{0.059}{6} \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}.$$

а) Определяем значение потенциала при pH = 3, все концентрации прочих участников реакции принимаем стандартными, т. е. равными 1 М. Если pH = 3, то  $[\text{H}^+] = 10^{-3}$  М, имеем для потенциала:

$$\varphi_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} = 1.61 + \frac{0.059}{6} \lg \frac{1 \cdot (10^{-3})^{14}}{1} = 1.61 + 0.01 \cdot (-42) = 1.19 \text{ В}.$$

б) Определяем значение потенциала при концентрации ионов хрома(III)  $10^{-2}$  М, все концентрации прочих участников реакции принимаем стандартными, т. е. равными 1 М. Имеем для потенциала:

$$\varphi_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} = 1.61 + \frac{0.059}{6} \lg \frac{1 \cdot 1}{(10^{-2})^2} = 1.61 + 0.01 \cdot 4 = 1.65 \text{ В.}$$

**ОТВЕТ:** а) восстановительный потенциал реакции равен 1.19 В; б) восстановительный потенциал реакции равен 1.65 В.

**ПРИМЕР 28. Вычисление константы равновесия окислительно-восстановительной реакции.** Составьте уравнение ОВР и определите ее константу равновесия при стандартных условиях, если в растворе существуют следующие окисленные и восстановленные формы:  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{Br}^-$ .

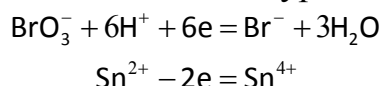
**РЕШЕНИЕ.** Константа равновесия ОВР связана со стандартными восстановительными потенциалами следующим соотношением:

$$\lg K = \frac{(\varphi_{\text{окислителя}}^0 - \varphi_{\text{восстановителя}}^0)N}{0.059},$$

где  $N$  – общее число электронов, участвующих в ОВР.

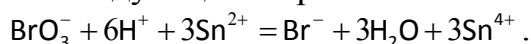
Определим окислитель и восстановитель. Очевидно, что окислителем будет выступать бромат-ион, поскольку стандартный восстановительный потенциал пары  $\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-$  равен 1.44 В и он больше стандартного восстановительного потенциала пары  $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ , равного 0.15 В, поэтому восстановителем будет  $\text{Sn}^{2+}$ , которое будет окисляться до  $\text{Sn}^{4+}$  (правило Z).

Запишем полуреакцию окисления и полуреакцию восстановления для определения общего числа электронов, участвующих в окислительно-восстановительном процессе и для написания уравнения ОВР:



Наименьшее общее кратное равно 6, поэтому общее число электронов, участвующих в переносе от восстановителя к окислителю равно 6.

ОВР будет выглядеть следующим образом:



Рассчитаем константу равновесия:

$$\begin{aligned} \lg K &= \frac{(1.44 - 0.15) \cdot 6}{0.059} = 131.19 \\ K &= 1.5 \cdot 10^{131}. \end{aligned}$$

**ОТВЕТ:** константа равновесия ОВР равна  $1.5 \cdot 10^{131}$ .

### Задачи

1. Какова связь между разностью потенциалов и изменением свободной энергии Гиббса реакции?

2. От каких факторов зависит значение восстановительного потенциала? Сформулируйте в общем виде утверждение, для каких полуреакций восстановительный потенциал не зависит от pH и для каких зависит.
3. Сформулируйте в общем виде правила запрета.
4. Какова связь между  $\Delta E^\circ$  и константой равновесия?
5. Пользуясь таблицей потенциалов, определите направление самопроизвольного протекания следующих реакций:
  - a)  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{NaNO}_2 \rightarrow \text{NaNO}_3 + \text{Na}_2\text{S}$ ;
  - б)  $\text{HOCl} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ;
  - в)  $\text{NaI} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{I}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{NaOH}$ ;
  - г)  $\text{K}_2\text{S} + \text{NaOCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{S} + \text{NaCl} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ;
  - д)  $\text{FeCl}_3 + \text{KI} \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{KCl} + \text{I}_2$ ;
  - е)  $\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{Na}_2\text{S} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{S} + \text{NaOH}$ .
6. Можно ли осуществить реакции окисления фосфористой кислоты:
  - a)  $\text{H}_3\text{PO}_3 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$ ;
  - б)  $\text{H}_3\text{PO}_3 + \text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ag} + \dots$ ;
  - в)  $\text{H}_3\text{PO}_3 + \text{Cd}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cd} + \dots$ ;
  - г)  $\text{H}_3\text{PO}_3 + \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Hg} + \dots$  ?
7. Какая кислота выполняет в реакции  $\text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow$  функцию окислителя, а какая – восстановителя?
8. Можно ли восстановить сульфат железа(III) в сульфат железа(II):
  - a) раствором  $\text{SO}_2$ ;
  - б) бромидом калия;
  - в) железными опилками?
9. Можно ли приготовить раствор, содержащий смесь кислот  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  и  $\text{HI}$ ?
10. Растворяется ли висмут в 1 н растворе соляной кислоты?
11. Металлический хром внесли в стандартный кислый раствор соли трехвалентного железа. Какие превращения должны при этом произойти?
12. Какие превращения претерпевает  $\text{CrCl}_2$  в солянокислом растворе с  $\text{pH} = 0$ ?
13. Пользуясь таблицей потенциалов, установите, возможно ли диспропорционирование  $\text{H}_2\text{MnO}_4$  на  $\text{HMnO}_4$  и  $\text{MnO}_2$ .
14. В какой среде – кислой или щелочной – возможно диспропорционирование молекулярного йода?
15. Объясните, почему азотную кислоту можно использовать для получения диоксида углерода из карбоната натрия, но нельзя применять для получения диоксида серы из сульфита натрия.
16. Пользуясь таблицей потенциалов, подберите несколько веществ, которые должны разлагать воду с выделением кислорода, и напишите соответствующие реакции:
  - a) для случая стандартного кислого раствора;
  - б) для случая стандартного щелочного раствора.

17. Пользуясь таблицей потенциалов, выберите два-три *сложных* вещества, которые должны разлагать воду (стандартный кислый раствор) с выделением водорода.
18. Будут ли устойчивы следующие вещества:  
 а) хлорид олова(II) в стандартном кислом растворе;  
 б) сера в стандартном щелочном растворе;
19. Вычислите потенциал перехода  $\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+$  при:  
 а) концентрации нитрат-иона 0.001 моль/л;  
 б)  $\text{pH} = 5$ ,  
 принимая в каждом случае остальные концентрации стандартными.
20. Вычислите потенциал перехода  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ , если концентрации  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{FeCl}_2$  составляют 0.05 М и 0.85 М соответственно.
21. Сопоставьте константы равновесия следующих систем:  
 а)  $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{Br}^- \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+} + \text{Br}_2$ ;  
 б)  $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$ .
22. Составьте уравнение реакции и вычислите константу равновесия в системе:  
 а)  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{S}$ ;  
 б)  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ;  
 в)  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Cl}^-$ .
23. Чему равна константа равновесия реакции  

$$\text{Fe} + 2\text{Fe}^{3+}_{(p-p)} \rightleftharpoons 3\text{Fe}^{2+}_{(p-p)}$$
 в стандартном кислом растворе при  $18^\circ\text{C}$ ?

## **РАЗДЕЛ 2. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ**

1. При подготовке к лабораторным работам студенту необходимо:
  - Изучить теоретический материал по теме работы, используя методические пособия, учебники и конспект лекций;
  - Ознакомиться с содержанием работы и ясно представлять себе цель каждого опыта, условия его проведения;
  - Написать соответствующие уравнения химических реакций и попытаться заранее представить себе ожидаемые явления (выделение газа, осадка, их цвет, запах и т.д.).
2. Студент приступает к очередной работе только с разрешения преподавателя.
3. Проводя опыт, надо сопоставлять получаемые результаты с ожидаемыми, внося соответствующие коррективы и замечания в протокол лабораторной работы. В процессе проведения опыта надо соблюдать все меры предосторожности, перечисленные в правилах по технике безопасной работы, с которыми следует предварительно ознакомиться.

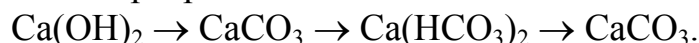
4. Все опыты и наблюдения, а также выводы из них записываются студентом в специальной тетради сразу после выполнения опыта. При оформлении протокола работы рекомендуется придерживаться последовательности:
- Фамилия И.О.
  - Дата выполнения работы.
  - Номер и название лабораторной работы.
  - Выполнение работы по пунктам: краткое описание хода опыта и наблюдаемых явлений и эффектов (выпадение осадка, его цвет и вид, выделение газа, поглощение или выделение тепла и т.д.); написание уравнений реакций по каждому опыту; ответы на вопросы, имеющиеся в тексте.
  - Выводы.
5. По окончании работы студент приводит в порядок свое рабочее место и сдает его дежурным или лаборантам.
6. Студент предъявляет полностью оформленный протокол лабораторной работы на следующем занятии. По каждой выполненной работе студент сдает зачет. При сдаче зачета студент должен хорошо разбираться во всех теоретических вопросах, относящихся к выполненной работе, ясно излагать условия опыта, уметь описать и объяснить наблюдаемые явления, составить молекулярные и ионные уравнения протекающих реакций.

**КАТЕГОРИЧЕСКИ ЗАПРЕЩАЮТСЯ  
КАКИЕ-ЛИБО ОТСТУПЛЕНИЯ ОТ УСЛОВИЙ ВЫПОЛНЕНИЯ  
ОПЫТОВ, ОПИСАННЫХ В РУКОВОДСТВЕ!!!**

### **Лабораторная работа 1. Основные классы неорганических соединений**

*В настоящей работе предлагается изучить химические свойства оксидов, кислот, оснований и солей и осуществить реакции, характерные для данного класса неорганических соединений.*

1. Получите в колбе Вюрца (установка в тяге) углекислый газ  $\text{CO}_2$ , приливая к мрамору  $\text{CaCO}_3$  азотную кислоту. Используя полученный углекислый газ, осуществите следующие превращения:



2. В две пробирки внесите по кусочку цинка и меди и добавьте в каждую раствор соляной кислоты. Что наблюдается? В третью пробирку внесите кусочек меди и добавьте (**в вытяжном шкафу!**) концентрированную азотную кислоту. Какой газ выделяется?
3. В пробирки с растворами солей меди и натрия положите по кусочку железной проволоки и оставьте в штативе на некоторое время. Что наблюдается?
4. Имея раствор соли цинка, получите гидроксид цинка и убедитесь в его амфотерности.

5. Исходя из оксида меди(II), получите сначала нитрат меди(II) в виде раствора, а затем получите гидроксид меди(II).
6. Поместите в пробирку кусочек алюминия или немного алюминиевой стружки и добавьте 1-2 мл концентрированного раствора гидроксида натрия. Дайте содержимому постоять 2-3 минуты. Что наблюдается?

### **Лабораторная работа 2. Водородный показатель. Гидролиз**

**Теоретический материал:** константа диссоциации и ионное произведение воды;  $pH$  и  $pOH$ ; сильные и слабые электролиты; буферные растворы; гидролиз солей; кислотно-основные индикаторы.

*В этой работе необходимо сначала определить водородный показатель раствора с помощью индикаторов, а затем применить этот метод к изучению протолитических (с участием ионов водорода) равновесий.*

Метод определения  $pH$  с помощью индикаторов основан на том, что каждый индикатор меняет свою окраску при изменении величины  $pH$  только в свойственном ему узком интервале значений  $pH$ . Это значит, что можно найти два индикатора, один из которых укажет верхнюю, а другой – нижнюю границу области значений  $pH$ , в которой лежит значение  $pH$  исследуемого раствора. Например, индикатор фенолфталеин меняет окраску с бесцветной на малиновую при увеличении  $pH$  от 8 до 10, метилоранж меняет окраску с красной на желтую при изменении  $pH$  от 3 до 5. Следовательно,  $pH$  раствора, в котором фенолфталеин бесцветный, а метилоранж желтый, лежит в интервале от 5 до 8.

Руководствуясь принципом, изложенным выше, и пользуясь набором индикаторов, можно определить  $pH$  раствора с точностью до единиц значений. При определениях удобно пользоваться специальной наглядной шкалой, составленной из растворов с различными значениями  $pH$ , окрашенных индикаторами. Над каждым раствором указана величина  $pH$  или область его значений, в которой индикатор имеет собственную окраску. Изменение окраски индикаторов приведено в таблице ниже.

Кроме индивидуальных индикаторов, широко применяется так называемый универсальный индикатор. Универсальный индикатор является смесью индивидуальных, поэтому при изменении  $pH$  в широком интервале значений он меняет свою окраску не один, а несколько раз. К индикатору прилагается шкала с указанием значений  $pH$ , отвечающих каждой окраске индикатора. Универсальный индикатор применяется в растворе или на индикаторной бумаге.

<b>Индикатор</b>	<b>Окраска индикатора</b>	<b>Значение <math>pH</math></b>
Метиловый фиолетовый	Желто-зеленая	$pH \leq 0$
	Голубая	$1 \leq pH \leq 2$
	Фиолетовая	$pH \geq 3$
Метилоранж	Красная	$pH \leq 3$

	Желтая	$\text{pH} \geq 5$
Метил-рот	Красная Желтая	$\text{pH} \leq 4$ $\text{pH} \geq 6$
Пара- нитрофенол	Бесцветная Желтая	$\text{pH} \leq 5$ $\text{pH} \geq 7$
Фенолфталеин	Бесцветная Малиновая	$\text{pH} \leq 8$ $\text{pH} \geq 10$
Ализарин желтый	Желтая Красно- оранжевая	$\text{pH} \leq 10$ $\text{pH} \geq 12$
Индиго-кармин	Синяя Желтая	$\text{pH} \leq 12$ $\text{pH} \geq 14$

**Примечание.** При написании протокола проведите расчет  $\text{pH}$  каждого из исследованных растворов и сравните полученные данные с экспериментальными.

***Часть 1. Определение концентрации водородных ионов в растворе  
Все определения  $\text{pH}$  растворов следует проводить только в чистых  
пробирках!***

- 1.1. Налейте в одну пробирку 1 мл 1 н раствора  $\text{HCl}$ , в другую пробирку столько же 1 н раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . В каждую пробирку добавьте по 2 капли метилвиолета. Отметьте окраску растворов.  
В третью пробирку налейте 1 мл 1 н раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и добавьте 2 капли метилоранжа. На основе полученных данных определите соответствующие концентрации ионов водорода в исследуемых растворах кислот, рассчитайте степень диссоциации кислот и сделайте выводы об их относительной силе.  
С раствором  $\text{HCl}$  проделайте описанный ниже опыт (п. 1.2).
- 1.2. Раствор  $\text{HCl}$  из предыдущего опыта разбавьте дистиллированной водой примерно в 10 раз. Отметив изменение окраски индикатора, сделайте соответствующие выводы о влиянии разбавления на  $\text{pH}$  раствора сильной кислоты.
- 1.3. Определите  $\text{pH}$  1 н раствора  $\text{NaOH}$  и 1 н раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Сделайте соответствующие выводы об относительной силе этих оснований.
- 1.4. К 1 н раствору  $\text{CH}_3\text{COOH}$  прилейте 2 капли метилоранжа. Отметьте окраску индикатора. Затем добавьте в ту же пробирку равный объем 1 н  $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ . Объясните причину изменения окраски. Напишите уравнение соответствующего химического равновесия и укажите, как оно смещается при добавлении  $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ .
- 1.5. К 1 н раствору  $\text{NH}_4\text{OH}$  добавьте 2 капли ализарина желтого, затем равный объем 0.1 М раствора  $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ . Объясните причину изменения окраски. Напишите уравнение соответствующего равновесия.



## Часть 2. Гидролиз

**Для каждого раствора соли определите точное значение pH (примите, что концентрация раствора каждой соли равна 0.1 М)!**

Прежде чем начать определение pH указанных ниже растворов солей, **попытайтесь, судя по типу соли, предсказать, в какой области будет находиться pH ее раствора: в кислой, близкой к нейтральной или щелочной.**

Проведя опыт, сравните его результаты с предсказанными. Затем напишите в ионной и молекулярной форме уравнения каждой проведенной реакции гидролиза. В ионной форме следует написать все возможные стадии гидролиза, подчеркнув основную, в молекулярной – только основную. Для всех солей рассчитайте pH растворов и сравните с экспериментом.

- 2.1. Определите pH растворов солей  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ;  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ;  $\text{NaCl}$ ;  $\text{MgSO}_4$ ;  $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ . Почему растворы этих солей имеют различные значения pH? Подтвердите полученные данные расчетом, считая концентрацию растворов равной 0.1 М.
- 2.2. Исследуйте растворы  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{NaHCO}_3$  в отдельных пробирках при помощи фенолфталеина, ализарина желтого и индиго-кармина. Почему окраска этих растворов различна?

## Лабораторная работа 3. Примеры окислительно-восстановительных реакций

**Теоретический материал:** окислительно-восстановительные реакции; окислитель, восстановитель; метод полуреакций; восстановительный потенциал; таблица потенциалов.

В работе предлагается провести ряд окислительно-восстановительных реакций и объяснить, почему они протекают и какие продукты в результате образуются. О полученных продуктах реакций следует делать заключения на основе собственных наблюдений.

**Для каждой реакции необходимо:**

- Определить окислитель и восстановитель.
- Найти продукты окисления и восстановления.
- Уравнять реакцию *методом полуреакций*.
- На основании таблицы восстановительных потенциалов доказать, что реакция возможна или, если реакция протекает в нестандартных условиях, что изменение потенциала таково, что реакция становится возможной.

### Внимание!

**В реакциях 1 – 4 для аналитического обнаружения выделяющихся в ходе реакции галогенов ( $\text{Br}_2$  и  $\text{I}_2$ ), следует приливать ~ 1 мл раствора  $\text{CCl}_4$ . Путем экстрагирования (интенсивное перемешивание, встряхивание) необходимо перевести галоген в**

органический слой –  $\text{CCl}_4$ .

**Окраска  $\text{Br}_2$  в слое  $\text{CCl}_4$  – от желто-оранжевой до коричневой.**

**Окраска  $\text{I}_2$  в слое  $\text{CCl}_4$  – от розовой до фиолетовой.**

1. Налейте в пробирку 1-2 мл раствора  $\text{KClO}_3$ , затем добавьте несколько миллилитров раствора  $\text{KI}$  и раствор  $\text{CCl}_4$ . Подождите 2-3 минуты. Что наблюдается? Осторожно добавьте в пробирку несколько капель концентрированной азотной кислоты. Отметьте изменение окраски раствора. Объясните происходящее и напишите уравнение реакции.
2. **Опыт проводить в вытяжном шкафу.** Налейте в пробирку примерно 1 мл раствора  $\text{KI}$ , затем прилейте 2-3 капли бромной воды. Отметьте изменение цвета раствора, прилейте раствор  $\text{CCl}_4$ . К полученному раствору добавьте примерно 1 мл раствора  $\text{NaOH}$ . Объясните происходящее. Напишите уравнения реакций.
3. К 1-2 мл раствора  $\text{KBrO}_3$  добавьте 1 мл раствора  $\text{KI}$ . Подождите несколько минут. Происходят ли какие-нибудь изменения с раствором? Повторите опыт, предварительно подкислив раствор  $\text{KBrO}_3$  несколькими каплями азотной кислоты. Докажите выделение брома, добавив раствор  $\text{CCl}_4$ . Объясните происходящее и напишите уравнения реакций.
4. К 1-2 мл раствора нитрата свинца добавьте 0.5 мл раствора сульфида натрия. Образовавшийся осадок  $\text{PbS}$  обработайте 3%-ным раствором пероксида водорода. Что происходит? Напишите уравнения реакций.
5. Налейте в одну пробирку 2-3 мл раствора пероксида водорода, а в другую – такое же количество раствора перманганата калия. В первую пробирку по каплям добавьте раствор  $\text{KMnO}_4$ , а во вторую – по каплям –  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Наблюдайте происходящее. Напишите уравнения реакций, учитывая, что раствор  $\text{H}_2\text{O}_2$  содержит следы серной кислоты.
6. К 1-2 мл подкисленного раствора  $\text{FeSO}_4$  добавьте несколько капель раствора  $\text{KMnO}_4$ . Докажите образование в растворе ионов трехвалентного железа, для чего к полученному раствору добавьте раствор роданида калия. Что наблюдается? Напишите уравнения реакций.
7. К 1-2 мл раствора  $\text{KMnO}_4$  добавьте 1-2 мл раствора  $\text{NaOH}$ , а затем по каплям раствор  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . Отметьте происходящее и напишите уравнение реакции.
8. К раствору сульфата марганца(II) добавьте по каплям раствор перманганата калия. Что наблюдается? Напишите уравнение реакции и, учитывая пункты 6-7, сделайте вывод о влиянии кислотности среды на протекание реакции восстановления  $\text{KMnO}_4$ .
9. К 1-2 мл раствора  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  добавьте 1 мл раствора сульфита натрия, а затем несколько капель разбавленной серной кислоты. Отметьте изменение окраски раствора. Напишите уравнение реакции.

10. К 1 мл раствора  $K_2Cr_2O_7$  добавьте 1-2 мл раствора  $Na_2S$ . Наблюдайте появление осадка. Напишите уравнение реакции.
11. **Опыт проводить в вытяжном шкафу.** К 1-2 мл раствора хлорида сурьмы(III) добавьте 4-5 мл раствора сульфида натрия. К выпавшему осадку добавьте несколько миллилитров концентрированной азотной кислоты и слегка подогрейте. Объясните происходящее и напишите уравнения реакций.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

**Таблица 1. Стандартные энтальпии образования и стандартные энтропии некоторых веществ**

Вещество	Состояние	$\Delta_f H^\circ_{298}$ , кДж/моль	$S^\circ_{298}$ , Дж/(К·моль)
Al	кр	0	28.3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	кр	-1676	50.9
BCl <sub>3</sub>	ж	-427.1	206.3
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	кр	-1273	54
Ba	кр	0	62.5
BaCl <sub>2</sub>	кр	-844	123.7
BaO	кр	-548	72
C	графит, кр	0	5.7
C	алмаз, кр	1.8	2.4
CH <sub>4</sub>	газ	-74.6	186.2
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	газ	52.4	219.2
CH <sub>3</sub> COOH	ж	-484.1	159.8
CH <sub>3</sub> COOH	газ	-434.8	282.5
CO	газ	-110.5	197.7
CO <sub>2</sub>	газ	-393.6	213.8
CS <sub>2</sub>	ж	-88.7	151
CS <sub>2</sub>	газ	-116.1	237.8
Ca	кр	0	41.6
CaCl <sub>2</sub>	кр	-795.9	108
CaO	кр	-635.1	38.1
CaCO <sub>3</sub>	кр	-1207	88
Cl <sub>2</sub>	газ	0	217.2
HCl	газ	-91.9	186.9
Cu	кр	0	33.2
Cu <sub>2</sub> O	кр	-173	92.9
CuO	кр	-143.5	43.5
F <sub>2</sub>	газ	0	202.7
HF	газ	-271	173
Fe	кр	0	27
FeO	кр	-257.2	57.3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	кр	-821.9	90
H <sub>2</sub>	газ	0	131.2
H <sub>2</sub> O	газ	-242	188.8
H <sub>2</sub> O	ж	-286	70.1

I <sub>2</sub>	кр	0	116.1
HI	газ	26.6	206.5
K	кр	0	64.7
KCl	кр	-437.5	82.5
KClO <sub>3</sub>	кр	-389.2	141.5
KBr	кр	-393.5	95.9
KNO <sub>2</sub>	кр	-370.6	152.1
KNO <sub>3</sub>	кр	-494.5	132.9
Mn	кр	0	32
MnO	кр	-385.1	61.5
MnO <sub>2</sub>	кр	-520.8	53.1
N <sub>2</sub>	газ	0	191.6
NH <sub>3</sub>	газ	-46.2	192.5
NH <sub>4</sub> Cl	кр	-314.2	96
N <sub>2</sub> O	газ	82	219.9
NO	газ	90.3	210.8
NO <sub>2</sub>	газ	33.9	240.1
N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	газ	83.3	307
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	газ	11.1	304.4
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	кр	-43	178.2
HNO <sub>3</sub>	ж	-174.1	155.6
HNO <sub>3</sub>	газ	-135.1	265.2
Na	кр	0	51.3
NaF	кр	-573	51.2
NaCl	кр	-411.4	72.1
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	кр	-1129.4	135
O <sub>2</sub>	газ	0	205.2
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	ж	-178.8	109.5
PCl <sub>3</sub>	ж	-317.7	217.3
PCl <sub>3</sub>	газ	-280	311.7
PCl <sub>5</sub>	кр	-435.6	171
PCl <sub>5</sub>	газ	-366.9	364
P <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	кр	-1640	143
P <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	кр	-2984	228.9
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	ж	-1279	110.5
S	ромбическая, кр	0	31.9
S	моноклинная, кр	0.4	32.6
SF <sub>4</sub>	газ	-770	289.8
SF <sub>6</sub>	газ	-1221	291.9
SO <sub>2</sub>	газ	-297.0	248.2
SO <sub>3</sub>	газ	-396.0	256.8

SO <sub>3</sub>	ж	-439	122
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	ж	-814.1	156.9
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	ж	-1128.5	214.8
SiO	газ	-103	211.5
SiO <sub>2</sub>	кр	-910.6	41.87
TiO <sub>2</sub>	анатаз, кр	-939	49.9
TiO <sub>2</sub>	рутил, кр	-944	50.3
ZnO	кр	-350.6	43.6
ZnS	сфалерит, кр	-205	57.7

**Таблица 2. Стандартные энтальпии образования одноатомных газов**

АТОМ	$\Delta_f H^\circ_{298}$ , кДж/моль	АТОМ	$\Delta_f H^\circ_{298}$ , кДж/моль
Al	329.3	H	218
As	174.1	I	106.8
B	561	Na	107.5
Br	118.8	N	472.7
C	716.7	O	249.2
Ca	177.8	P	316.3
Cl	121.3	S	277
F	79.5	Si	452

**Таблица 3. Константы диссоциации кислот и оснований**

Вещество	Формула	$K_0$
<b>Кислоты</b>		
Азотистая	HNO <sub>2</sub>	$4 \cdot 10^{-4}$
Алюминиевая (мета)	AlO <sub>2</sub>	$4 \cdot 10^{-13}$
Серная	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	(I) $1 \cdot 10^{-4}$
		(II) $1.1 \cdot 10^{-2}$
Сернистая	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	(I) $1.58 \cdot 10^{-2}$
		(II) $1.2 \cdot 10^{-8}$
Сероводородная	H <sub>2</sub> S	(I) $1.1 \cdot 10^{-7}$
		(II) $1 \cdot 10^{-13}$
Уксусная	CH <sub>3</sub> COOH	$1.8 \cdot 10^{-5}$
Угольная	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	(I) $4.3 \cdot 10^{-7}$
		(II) $4.7 \cdot 10^{-11}$
Фосфорная	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	(I) $7.2 \cdot 10^{-3}$
		(II) $6.2 \cdot 10^{-8}$
		(III) $4.6 \cdot 10^{-13}$

Хлорноватистая	HClO	$2.8 \cdot 10^{-8}$
Цианистоводородная	HCN	$4.9 \cdot 10^{-10}$
<b>Основания</b>		
Гидроксид алюминия	Al(OH) <sub>3</sub>	(III) $1.0 \cdot 10^{-9}$
Гидроксид аммония	NH <sub>4</sub> OH	$1.79 \cdot 10^{-5}$
Гидроксид хрома	Cr(OH) <sub>3</sub>	(II) $7.9 \cdot 10^{-6}$
		(III) $1.5 \cdot 10^{-10}$
Гидроксид цинка	Zn(OH) <sub>2</sub>	(I) $4.4 \cdot 10^{-5}$
		(II) $1.5 \cdot 10^{-9}$
Гидроксид свинца	Pb(OH) <sub>2</sub>	(I) $9.6 \cdot 10^{-4}$
		(II) $3.0 \cdot 10^{-8}$

**Таблица 4. Произведения растворимости малорастворимых в воде электролитов при 25°C (в шкале молярности)**

Вещество	ПР	Вещество	ПР
Ag <sub>2</sub> S	$7.9 \cdot 10^{-51}$	Ce <sub>2</sub> (SeO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	$3.8 \cdot 10^{-25}$
AgCl	$1.8 \cdot 10^{-10}$	CuS	$3.9 \cdot 10^{-35}$
AgBr	$5.1 \cdot 10^{-13}$	Cu <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$7.6 \cdot 10^{-36}$
AgI	$8.3 \cdot 10^{-17}$	FeS	$6.3 \cdot 10^{-15}$
Ag <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub>	$1.0 \cdot 10^{-22}$	Hg <sub>2</sub> (SCN) <sub>2</sub>	$3.0 \cdot 10^{-20}$
Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	$1.1 \cdot 10^{-12}$	MgCO <sub>3</sub>	$1.1 \cdot 10^{-8}$
BaCO <sub>3</sub>	$1.4 \cdot 10^{-9}$	MnS	$1.2 \cdot 10^{-13}$
BaSO <sub>4</sub>	$1.1 \cdot 10^{-10}$	PbCrO <sub>4</sub>	$3.3 \cdot 10^{-13}$
Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	$1.0 \cdot 10^{-97}$	PbI <sub>2</sub>	$7.1 \cdot 10^{-9}$
CaCO <sub>3</sub> (кальцит)	$3.0 \cdot 10^{-9}$	PbS	$1.0 \cdot 10^{-36}$
CaCO <sub>3</sub> (арагонит)	$4.4 \cdot 10^{-9}$	Pb <sub>2</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	$9.6 \cdot 10^{-19}$
CaF <sub>2</sub>	$3.1 \cdot 10^{-11}$	SrSO <sub>4</sub>	$6.6 \cdot 10^{-7}$
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$1.2 \cdot 10^{-29}$	SrCO <sub>3</sub>	$5.3 \cdot 10^{-10}$
CaSO <sub>4</sub>	$3.4 \cdot 10^{-5}$	ZnS	$2.2 \cdot 10^{-24}$
CdS	$6.3 \cdot 10^{-29}$	Zn <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$1.3 \cdot 10^{-27}$
CeF <sub>3</sub>	$8.0 \cdot 10^{-16}$	Zr <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub>	$1.0 \cdot 10^{-132}$

**Таблица 5. Плотности водных растворов некоторых кислот при 18°C (г/см<sup>3</sup>)**

Концентрация кислоты, %	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HNO <sub>3</sub>	HCl
4	1.027	1.022	1.019

6	1.040	1.033	1.029
8	1.055	1.044	1.039
10	1.069	1.056	1.049
12	1.083	1.068	1.059
14	1.098	1.080	1.069
16	1.112	1.093	1.079
18	1.127	1.106	1.089
20	1.143	1.119	1.100

**Таблица 6. Стандартные восстановительные потенциалы в кислом растворе (pH = 0)**

<b>Окислитель</b>	<b>Восстановитель</b>	<b><math>E^{\circ}</math>, В</b>
$3\text{N}_2 + 2\bar{e}$	$2\text{N}_3^-$	-3.040
$\text{Na}^+ + \bar{e}$	Na	-2.714
$\text{Mg}^{2+} + 2\bar{e}$	Mg	-2.370
$\text{H}_2 + 2\bar{e}$	$2\text{H}^-$	-2.230
$\text{Al}^{3+} + 3\bar{e}$	Al	-1.622
$\text{Mn}^{2+} + 2\bar{e}$	Mn	-1.192
$\text{Cr}^{2+} + 2\bar{e}$	Cr	-0.910
$\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e}$	Zn	-0.763
$\text{Te} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e}$	$\text{H}_2\text{Te}$	-0.740
$\text{As} + 3\text{H}^+ + 3\bar{e}$	$\text{AsH}_3$	-0.600
$\text{Sb} + 3\text{H}^+ + 3\bar{e}$	$\text{SbH}_3$	-0.510
$\text{H}_3\text{PO}_3 + 3\text{H}^+ + 3\bar{e}$	$\text{P}_{(\text{бел})} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0.502
$\text{Fe}^{2+} + 2\bar{e}$	Fe	-0.440
$\text{Cu}(\text{CN})_2 + \bar{e}$	$\text{Cu} + 2\text{CN}^-$	-0.429
$\text{Cr}^{3+} + \bar{e}$	$\text{Cr}^{2+}$	-0.409
$\text{Cd}^{2+} + 2\bar{e}$	Cd	-0.407
$\text{Se} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e}$	$\text{H}_2\text{Se}$	-0.399
$\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e}$	$\text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-0.276
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e}$	HCOOH	-0.199
$\text{Sn}^{2+} + 2\bar{e}$	Sn	-0.136
$\text{Pb}^{2+} + 2\bar{e}$	Pb	-0.126
<b><math>2\text{H}^+ + 2\bar{e}</math></b>	<b><math>\text{H}_2</math></b>	<b>0</b>
$\text{P}_{(\text{бел})} + 3\text{H}^+ + 3\bar{e}$	$\text{PH}_3$	0.063
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2e$	$2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0.080
$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e}$	$\text{H}_2\text{S}$	0.142
$\text{Sn}^{4+} + 2\bar{e}$	$\text{Sn}^{2+}$	0.151
$\text{Cu}^{2+} + \bar{e}$	$\text{Cu}^+$	0.153
$[\text{BiCl}_4]^- + 3\bar{e}$	$\text{Bi} + 4\text{Cl}^-$	0.168
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\bar{e}$	$\text{SO}_2_{(\text{p-p})} + \text{H}_2\text{O}$	0.172



$\text{Bi}^{3+} + 3\bar{e}$	Bi	0.317
$\text{SO}_{2(\text{p-p})} + 6\text{H}^+ + 6\bar{e}$	$\text{H}_2\text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	0.231
$2\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8\bar{e}$	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 5\text{H}_2\text{O}$	0.290
$\text{As}^{3+} + 3\bar{e}$	As	0.300
$\text{PbSO}_4 + 8\text{H}^+ + 8\bar{e}$	$\text{PbS} + 4\text{H}_2\text{O}$	0.304
$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e}$	Cu	0.337
$2\text{CO}_3^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\bar{e}$	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.441
$\text{SO}_{2(\text{p-p})} + 4\text{H}^+ + 4\bar{e}$	$\text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	0.450
$\text{Cu}^+ + \bar{e}$	Cu	0.521
$\text{I}_{2(\text{кр})} + 2\bar{e}$	$2\text{I}^-$	0.536
$\text{MnO}_4^- + \bar{e}$	$\text{MnO}_4^{2-}$	0.558
$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e}$	$\text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0.560
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e}$	$\text{H}_2\text{O}_2$	0.682
$\text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e}$	$\text{Se} + 3\text{H}_2\text{O}$	0.740
$\text{Fe}^{3+} + \bar{e}$	$\text{Fe}^{2+}$	0.771
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + \bar{e}$	$\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0.772
$\text{Ag}^+ + \bar{e}$	Ag	0.779
$\text{Hg}_2^{2+} + 2\bar{e}$	Hg	0.796
$\text{Hg}^{2+} + 2\bar{e}$	Hg	0.854
$\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8\bar{e}$	$\text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	0.864
$\text{Hg}^{2+} + 2\bar{e}$	$\text{Hg}_2^{2+}$	0.908
$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\bar{e}$	$\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0.930
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\bar{e}$	$\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.955
$\text{Br}_2 + 2\bar{e}$	$2\text{Br}^-$	1.065
$\text{SeO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\bar{e}$	$\text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	1.151
$2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\bar{e}$	$\text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1.195
<b><math>\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e}</math></b>	<b><math>2\text{H}_2\text{O}</math></b>	<b>1.229</b>
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\bar{e}$	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.239
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\bar{e}$	$2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1.333
$\text{Cl}_2 + 2\bar{e}$	$2\text{Cl}^-$	1.358
$\text{Au}^{3+} + 2\bar{e}$	$\text{Au}^+$	1.402
$2\text{HIO} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e}$	$\text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1.439
$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\bar{e}$	$\text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1.440
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\bar{e}$	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.455
$\text{Au}^{3+} + 3\bar{e}$	Au	1.498
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\bar{e}$	$\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.507
$2\text{ClO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\bar{e}$	$\text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1.470
$\text{H}_5\text{IO}_6 + \text{H}^+ + 2\bar{e}$	$\text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1.601
$\text{Au}^+ + \bar{e}$	Au	1.691
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e}$	$2\text{H}_2\text{O}$	1.776
$\text{NaBiO}_3 + 4\text{H}^+ + 2\bar{e}$	$\text{BiO}^+ + \text{Na}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	1.808

$\text{Co}^{3+} + \bar{e}$	$\text{Co}^{2+}$	1.820
$\text{FeO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\bar{e}$	$\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.900
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\bar{e}$	$2\text{SO}_4^{2-}$	1.961
$\text{F}_2 + 2\bar{e}$	$2\text{F}^-$	2.866

**Таблица 7. Восстановительные потенциалы в стандартном щелочном растворе (pH = 14)**

<b>Окислитель</b>	<b>Восстановитель</b>	<b><math>E^0, \text{В}</math></b>
$\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\bar{e}$	$\text{Mg} + 2\text{OH}^-$	-2.689
$[\text{Al}(\text{OH})_4]^- + 3\bar{e}$	$\text{Al} + 4\text{OH}^-$	-2.336
$\text{H}_2\text{PO}_2^- + \bar{e}$	$\text{P}_{(\text{бел})} + 2\text{OH}^-$	-2.050
$\text{Mn}(\text{OH})_2 + 2\bar{e}$	$\text{Mn} + 2\text{OH}^-$	-1.550
$[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-} + 2\bar{e}$	$[\text{Sn}(\text{OH})_3]^- + 3\text{OH}^-$	-0.960
$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e}$	$\text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0.932
$\text{Se} + 2\bar{e}$	$\text{Se}^{2-}$	-0.924
$\text{P} + 3\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e}$	$\text{PH}_3 + 3\text{OH}^-$	-0.915
$\text{HSnO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e}$	$\text{Sn} + 3\text{OH}^-$	-0.909
<b><math>2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e}</math></b>	<b><math>\text{H}_2 + 2\text{OH}^-</math></b>	<b>-0.826</b>
$\text{AsO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e}$	$\text{As} + 4\text{OH}^-$	-0.680
$\text{SO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e}$	$\text{S} + 6\text{OH}^-$	-0.659
$\text{SO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 6\bar{e}$	$\text{S}^{2-} + 6\text{OH}^-$	-0.598
$\text{S} + 2\bar{e}$	$\text{S}^{2-}$	-0.476
$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 6\bar{e}$	$\text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$	-0.125
$\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e}$	$\text{Mn}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^-$	-0.043
$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e}$	$\text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	0.010
$\text{Co}(\text{OH})_3 + \bar{e}$	$\text{Co}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	0.170
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}_2\text{O} + 5\bar{e}$	$\text{Mn}(\text{OH})_2 + 6\text{OH}^-$	0.353
<b><math>\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e}</math></b>	<b><math>4\text{OH}^-</math></b>	<b>0.403</b>
$2\text{BrO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e}$	$\text{Br}_2 + 4\text{OH}^-$	0.434
$2\text{ClO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 10\bar{e}$	$\text{Cl}_2 + 12\text{OH}^-$	0.476
$\text{MnO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e}$	$\text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	0.605
$\text{BrO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\bar{e}$	$\text{Br}^- + 6\text{OH}^-$	0.612
$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e}$	$\text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	0.621
$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\bar{e}$	$\text{Cl}^- + 6\text{OH}^-$	0.625
$\text{BrO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e}$	$\text{Br}^- + 2\text{OH}^-$	0.761

**Таблица 8. Стандартные восстановительные потенциалы для отдельных элементов**

Электродный процесс	$E^{\circ}$ , В
<b>Азот</b>	
$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	1.004
$\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + \bar{e} \rightarrow \text{NO} + 2\text{OH}^-$	-0.453
$\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8\bar{e} \rightarrow \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	0.864
$2\text{NO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\bar{e} \rightarrow \text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1.244
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\bar{e} \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.955
$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0.930
$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightarrow \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	0.010
$3\text{N}_2 + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{N}_3^-$	-3.040
<b>Бром</b>	
$\text{Br}_{2(\text{ж})} + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{Br}^-$	1.065
$\text{HBrO} + \text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}$	1.331
$\text{BrO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Br}^- + 2\text{OH}^-$	0.761
$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\bar{e} \rightarrow \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1.440
$\text{BrO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\bar{e} \rightarrow \text{Br}^- + 6\text{OH}^-$	0.612
$2\text{BrO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\bar{e} \rightarrow \text{Br}_{2(\text{ж})} + 6\text{H}_2\text{O}$	1.511
$2\text{BrO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 10\bar{e} \rightarrow \text{Br}_{2(\text{ж})} + 12\text{OH}^-$	0.517
$\text{BrO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{BrO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	1.763
<b>Водород</b>	
$2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2$	0
$\text{H}_2 + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{H}^-$	-2.230
$2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0.826
<b>Железо</b>	
$\text{Fe}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Fe}$	-0.440
$\text{Fe}^{3+} + \bar{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	0.771
$\text{Fe}^{3+} + 3\bar{e} \rightarrow \text{Fe}$	-0.037
$\text{FeO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\bar{e} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.900
$\text{FeO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$	0.720
<b>Йод</b>	
$\text{I}_{2(\text{кр})} + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{I}^-$	0.536
$\text{HIO} + \text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{I}^- + \text{H}_2\text{O}$	0.987
$\text{IO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightarrow \text{I}^- + 2\text{OH}^-$	0.484
$2\text{HIO} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{I}_{2(\text{кр})} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.439
$2\text{IO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightarrow \text{I}_{2(\text{кр})} + 4\text{OH}^-$	0.433
$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\bar{e} \rightarrow \text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1.085

$\text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\bar{e} \rightarrow \text{I}^- + 6\text{OH}^-$	0.253
$2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\bar{e} \rightarrow \text{I}_{2(\text{кр})} + 6\text{H}_2\text{O}$	1.195
$2\text{IO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 10\bar{e} \rightarrow \text{I}_{2(\text{кр})} + 12\text{OH}^-$	0.196
$\text{IO}_3^- + 5\text{H}^+ + 4\bar{e} \rightarrow \text{HIO} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.128
$\text{IO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} \rightarrow \text{IO}^- + 4\text{OH}^-$	0.137
$\text{H}_5\text{IO}_6 + \text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1.601
<b>Кислород</b>	
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	0.682
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1.776
<b>Марганец</b>	
$\text{Mn}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Mn}$	-1.192
$\text{Mn}^{3+} + \bar{e} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$	1.499
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.239
$\text{MnO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	2.257
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\bar{e} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.507
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\bar{e} \rightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1.692
$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	0.621
$\text{MnO}_4^- + \bar{e} \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$	0.558
<b>Медь</b>	
$\text{Cu}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{Cu}$	0.521
$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}$	0.337
$\text{Cu}^{2+} + \bar{e} \rightarrow \text{Cu}^+$	0.153
$\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + \bar{e} \rightarrow \text{CuI}$	0.860
$\text{Cu}(\text{CN})_2 + \bar{e} \rightarrow \text{Cu} + 2\text{CN}^-$	-0.429
<b>Олово</b>	
$\text{Sn}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Sn}$	-0.136
$\text{Sn}^{4+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Sn}^{2+}$	0.151
$\text{Sn}^{4+} + 4\bar{e} \rightarrow \text{Sn}$	0.007
$[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-} + 2\bar{e} \rightarrow [\text{Sn}(\text{OH})_3]^- + 3\text{OH}^-$	-0.960
<b>Сера</b>	
$\text{S} + 2\bar{e} \rightarrow \text{S}^{2-}$	-0.476
$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2\text{S}$	0.142
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4\bar{e} \rightarrow 2\text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	0.465
$\text{SO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 6\bar{e} \rightarrow \text{S}^{2-} + 6\text{OH}^-$	-0.598
$\text{SO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} \rightarrow \text{S} + 6\text{OH}^-$	-0.659
$2\text{SO}_2(\text{p-p}) + 2\text{H}^+ + 4\bar{e} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	0.400
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0.080
$2\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8\bar{e} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 5\text{H}_2\text{O}$	0.290
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{SO}_2(\text{p-p}) + \text{H}_2\text{O}$	0.172

$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightarrow \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0.932
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-}$	1.961
<b>Хлор</b>	
$\text{Cl}_2 + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{Cl}^-$	1.358
$\text{HClO} + \text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1.494
$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	0.920
$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\bar{e} \rightarrow \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1.451
$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\bar{e} \rightarrow \text{Cl}^- + 6\text{OH}^-$	0.625
$2\text{ClO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\bar{e} \rightarrow \text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1.470
$\text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	1.189
<b>Хром</b>	
$\text{Cr}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cr}$	-0.852
$\text{Cr}^{3+} + 3\bar{e} \rightarrow \text{Cr}$	-0.744
$\text{Cr}^{3+} + \bar{e} \rightarrow \text{Cr}^{2+}$	-0.408
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\bar{e} \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1.333
$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$	-0.125
$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} \rightarrow [\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-} + 2\text{OH}^-$	-0.165

Королев Дмитрий Александрович  
Кривошапкин Павел Васильевич

**Учебно-методическое пособие по курсам общей,  
неорганической и физической химии**

**Учебно-методическое пособие**

В авторской редакции

Редакционно-издательский отдел Университета ИТМО

Зав. РИО

Н.Ф. Гусарова

Подписано к печати

Заказ №

Тираж

Отпечатано на ризографе

**Редакционно-издательский отдел**  
**Университета ИТМО**  
197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49, литер А