

**Комплекс заданий к организации самостоятельной работы по дисциплине «Общая и неорганическая химия. Часть 1**

- **1. Газовые законы. Газовые смеси**
- **2. Моль. Эквивалент**
- **3. Основные классы неорганических соединений**
- **4. Тепловые эффекты химических реакций, химическая термодинамика**
- **5. Основы химической кинетики**
- **6. Химическое равновесие**
- **7. Ионное произведение воды**
- **8. Произведение растворимости**

## Введение

Самостоятельная проработка заданного объема теоретического материала должна сопровождаться обязательными практическими заданиями. Это могут быть типовые задачи минимального уровня, упражнения для приобретения конкретных навыков в написании уравнений реакций разных типов, набор вопросов и т. д. Такие, традиционно используемые приемы, не всегда достигают желаемого эффекта. При переходе к тестируемому контролю знаний задания для самоподготовки должны быть максимально адаптированы к предъявляемым требованиям. В связи с этим определенным интерес представляют обучающие тестовые задания. Чем они отличаются от обычных тестов и какова их структура?

Во-первых, дается краткий фрагмент учебного материала, который необходимо усвоить. Это может быть развернутое определение, выдержка из учебника, схема и пр. Во-вторых составляется ряд вопросов, ответом на которые и является данное определение. В-третьих, формируются усложненные задания, предполагающие сравнительную характеристику данного понятия со сходными или противоположными понятиями. В результате поиска верного ответа достигается желаемая цель: качественное усвоение учебного материала. Подобные обучающие тесты можно использовать при дистанционном обучении. Они же могут составить основу итоговых контрольных заданий. В использовании тестового контроля знаний привлекает объективность, простота и формальность процедуры проверки знаний. Однако для этого надо пройти сложный и увлекательный путь составления тестовых заданий.

Залогом успешного внедрения тестирования является, прежде всего, достаточно большой объем заданий разной степени сложности, который позволяет формировать тесты. Хотя методика составления тестов подробно описана в учебно-методической литературе, каждый раз подготовка тестовых заданий является творческим актом. В нем проявляется индивидуальность педагога, его собственное видение предмета, логичность в последовательности вопросов. При этом важным моментом является равноценность заданий при вариативном подходе.

В предлагаемом методическом руководстве даны разнообразные вариативные задания разной степени сложности, позволяющие максимально оптимизировать учебный процесс. Теоретический материал представлен в виде опорных конспектов.

## Опорный конспект №1. Тема: «Газовые законы. Газовые смеси»

Тема «Газовые законы и газовые смеси» является одной из ключевых тем, предваряющих переход к таким разделам физической химии, как «Фазовые равновесия», «Гомогенный катализ» и другие. Именно поэтому в процессе обучения необходимо приобретение стойких навыков в решении простых и комбинированных задач, где важно манипулировать с веществами в газообразном агрегатном состоянии. В данном разделе впервые вводится понятие «математическая модель» для описания газовых законов. Позже появятся понятия «идеальная жидкость» и «идеальный кристалл». Происходит формирование научного мышления, основанного на приемах анализа эмпирически полученной информации

### Кинетическая теория газов и основные газовые законы

В основе кинетической теории газов лежит понятие «идеальный газ». Это упрощенная математическая модель, пользуясь которой можно объяснить такие понятия, как давление газа, взаимодиффузия, эффузия и т. д.

Понятие идеального газа предполагает:

- пренебрежимо малый объем частиц,
- хаотическое непрерывное движение частиц,
- отсутствие взаимодействия между частицами,
- идеально упругие столкновения, не ведущие к потере кинетической энергии.

Согласно теории средняя кинетическая энергия частиц в газообразном состоянии пропорциональна температуре по абсолютной шкале Кельвина.

Основными параметрами, описывающими состояние газа, являются объем (V), температура (T) и давление (P), связанные между собой эмпирическими зависимостями - газовыми законами.

**Закон Бойля- Мариотта:** при  $T = \text{const}$  давление данной массы газа обратно пропорционально его объёму:

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{V_2}{V_1} \quad \text{или} \quad PV = \text{const} \quad (1.1)$$

**Закон Шарля и Гей-Люссака:** при  $p = \text{const}$  объём газа прямо пропорционален абсолютной температуре:

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \quad \text{или} \quad V/T = \text{const} \quad (1.2)$$

**Закон (гипотеза) Авогадро:** В равных объемах различных газов при одинаковых условиях содержится одинаковое число молекул.

**Следствие №1 из гипотезы Авогадро:** Одинаковое число молекул разных газов при одинаковых условиях занимает одинаковый объем.

**Следствие №2 из гипотезы Авогадро:** Относительная плотность газов – величина, показывающая, во сколько раз один газ тяжелее или легче

$$\text{другого: } D_y(x) = \frac{\rho(x)}{\rho(y)} = \frac{M(x)}{M(y)} \quad (1.3)$$

При решении конкретных физико-химических задач приходится сопоставлять результаты экспериментов, приводя их к единому «химическому масштабу». Таким масштабом являются «нормальные условия», которым отвечает температура, равная 0°C (273,15 К) и давление, равное 1 атмосфере ( $1,01325 \cdot 10^5$  Па или 760 мм рт. ст.). В таких условиях 1 моль идеального газа ( $6,02 \cdot 10^{23}$  молекул) занимает объем 22,4 л ( $22,4 \cdot 10^{-3}$  м<sup>3</sup>). Объем газа, его давление и абсолютная температура связаны между собой уравнением, объединяющим законы Бойля - Мариотта и Гей-Люссака:

$$\frac{PV}{T} = \frac{P_0V_0}{T_0} \quad (1.4)$$

где  $P_0$ ,  $V_0$  и  $T_0$ - параметры газа при **нормальных условиях**:

**Привести объём газа к нормальным условиям** – это значит пересчитать его объём при заданных условиях на объём при нормальных условиях:

$$V_0 = V \frac{P T_0}{P_0 T} \quad (1.5)$$

Произведение постоянных величин  $P_0V_0/T_0$  обозначается буквой  $R$ . Это универсальная газовая постоянная. В системе СИ она имеет размерность:

$$R = \frac{101325 \times 22,4 \times 10^{-3}}{273} = 8,314 \text{ Дж/моль К или } 8,314 \cdot 10^3 \text{ Дж/кмоль К}$$

Если давление газа измерено в атмосферах, а объем в литрах, то численное значение  $R = 0,082$  л атм/моль К. Физический смысл универсальной газовой постоянной: - это энергия, которую необходимо затратить, чтобы повысить температуру 1 кмоль газа на 1°C.

При измерении объема в мл, а давления в миллиметрах ртутного столба значение универсальной газовой постоянной  $R = 62\,360$  мл мм рт. ст./моль К

Таким образом, для 1 кмоль газа  $pV=RT$ ,

для  $n$  кмоль газа:

$$pV = nRT \quad (1.6)$$

Это выражение известно как **уравнение Менделеева - Клайперона** или **уравнение состояния идеального газа**.

### *Способы определения молекулярной массы газообразных веществ*

**А) по плотности газообразного вещества:**

Плотность газа  $\rho = \frac{m}{V}$ ; для 1 моль газа при нормальных условиях  $m = M$

г/моль;  $V = 22,4$  л/моль; тогда  $\rho = \frac{M}{22,4}$ , г/л

Пользуясь уравнением состояния идеального газа (1.6), можно записать:

$$M = \frac{m}{V} \frac{RT}{P} \quad \text{или} \quad M = \rho \frac{RT}{P} \quad (1.7)$$

**Б) по относительной плотности газа:**

Из закона Авогадро следует, что массы двух одинаковых объёмов различных газов (при одинаковых температуре и давлении) будут относиться, как их молекулярные массы:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1}{M_2} \quad (1.8)$$

Отношение  $\frac{m_1}{m_2}$  называется относительной плотностью первого газа по второму и обозначается  $D$ :

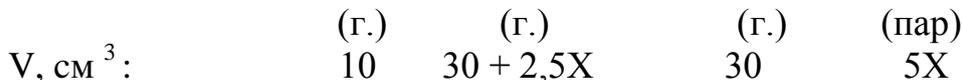
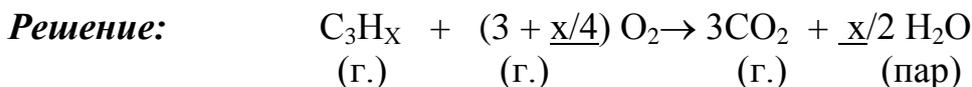
$$D = \frac{m_1}{m_2} \text{ или } D = \frac{M_1}{M_2} \quad (1.9)$$

$$\text{Следовательно, } M_1 = M_2 \times D \quad (1.10)$$

### В) эвдиометрическим методом:

*//Эвдиометрия- метод определения формулы газа по сжиганию в избытке кислорода и анализу конечных продуктов//.*

**Пример 1.** 10см<sup>3</sup> газообразного углеводорода C<sub>3</sub>H<sub>X</sub> взаимодействуют с избытком кислорода при 110°С. В результате объём конечных продуктов увеличился на 5 см<sup>3</sup>. Найти углеводород.



V, см<sup>3</sup>:                      10      30 + 2,5X                      30                      5X

По условию задачи: V(начальн.) + 5 = V(конечн.), тогда

10 + 30 + 2,5X + 5 = 30 + 5X, откуда X = 6, следовательно, искомым углеводород – C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (пропен или циклопропан )

### *Задачи для самостоятельного решения*

1. Давление газа, занимающего при некоторой температуре объём 0,3 м<sup>3</sup>, равно 101,5 кПа. Каким будет давление, если при той же температуре увеличить объём газа до 0,5 м<sup>3</sup>?
2. При 17°С объём газа 440 л. Какой объём займёт тот же газ при 47°С (P= const)?
3. В баллоне при 20°С находится газ под давлением 4,053 МПа (40 атм.). Каким станет давлением, если температура повышается до 30°С?
4. Приведите к нормальным условиям 608 л газа, имеющего температуру 91°С и давление 98642 Па.
5. При 25°С и 85312 Па газ занимает объём 820 мл. Вычислить объём газа при нормальных условиях.

6. Масса 1 л газа (н.у.) составляет 1,25 г. Вычислите молекулярную массу газа.
7. Вычислите массу 0,25 л неона при 90°C и 101308 Па.
8. Какой объем занимает газ массой 1 г при температуре 27°C и давлении  $1 \times 10^5$ , если его плотность по водороду равна 32? Какие газы тяжелее, а какие легче воздуха: NO<sub>2</sub>, CO, Cl<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>. Во сколько раз?
9. Некоторое вещество в парообразном состоянии, взятое массой 36,95 г, занимает объем 16,4 л при температуре 127°C и давлении  $0,96 \times 10^5$ . Чему равна молярная масса этого вещества?
10. Масса 87 мл паров некоторого вещества при 62°C и 101 041 Па равна 0,24 г. Найти его молярную массу.
11. Взрыв 10 см<sup>3</sup> газообразного углеводорода C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> с избытком кислорода сопровождается сжатием на 25 см<sup>3</sup>. (Все объёмы измерены при комнатной температуре и давлении!). Обработка продуктов реакции раствором NaOH уменьшила объём на 20 см<sup>3</sup>. Найти C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>.
12. Сжигание 10 см<sup>3</sup> C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> в 50 см<sup>3</sup> кислорода (избыток) сопровождается сжатием газов охлаждённых до 20°C, на 20 см<sup>3</sup>. Последующее уменьшение объёма на 20 см<sup>3</sup> наступило при обработке оставшихся газов раствором NaOH. Найти C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>.
13. Циан - соединение углерода с азотом. Найдите его формулу, если при сжигании 250 см<sup>3</sup> циана в избытке кислорода образовалось 500 см<sup>3</sup> CO<sub>2</sub>.

### *Газовые смеси. Закон парциальных давлений Дж. Дальтона*

Пусть имеется сосуд с перегородкой. Одна часть его объёма V<sub>A</sub> заполнена газом А под давлением P<sub>A</sub>(нач.), а другая - объёмом V<sub>B</sub> - газом В под давлением P<sub>B</sub>(нач.). Уберём перегородку. За счёт взаимной диффузии газы перемешаются, и давление каждого в смеси уменьшится по сравнению с начальным давлением во столько раз, во сколько раз увеличивается объём, занимаемый газом. По закону Бойля-Мариотта:

$$P_A(\text{нач.}) \cdot V_A(\text{нач.}) = P_A(\text{конечн.}) \cdot V(\text{смеси})$$

Конечное давление газа в смеси - парциальное давление - это та часть общего давления газовой смеси, которая приходится на долю данного газа. При отсутствии химических взаимодействий общее давление идеальной газовой смеси равно сумме парциальных давлений всех входящих в неё газов.

В нашем случае  $P = p_A^{\text{парц.}} + p_B^{\text{парц.}}$  или в общем виде:

$$P = \sum p_i^{\text{парц}}$$

По закону Дальтона парциальное давление газа в смеси равно тому давлению, которым обладал бы данный газ, если бы при той же температуре он занимал объём всей смеси.

Состав газовых смесей может быть выражен:

а) массовыми долями:  $\omega(i) = \frac{m(i)}{\Sigma m(i)}$

б) мольными (молярными) долями:  $\chi(i) = \frac{n(i)}{\Sigma n(i)}$

в) Объёмными долями:  $\varphi(i) = \frac{V(i)}{\Sigma V(i)}$

Т.к.  $V = V_m \times n$ , где  $V_m$ - молярный объём газа при заданных условиях, то

$$\varphi(i) = \chi(i)$$

Общее давление газов в смеси по закону Дальтона  $P = \Sigma p_i$ , поэтому парциальное давление газа в смеси можно рассчитать по формуле:

$$p_i = \varphi_i \cdot P(\text{общ.}) \quad (1.11)$$

Если известны массы газов в смеси и температура смеси, то общее давление рассчитывают по уравнению состояния идеального газа.

**Пример 2.** В закрытом сосуде ёмкостью 3 л смешаны 0,5 л азота с начальным давлением 103,5 кПа и 2,5 л водорода с начальным давлением 93,7 кПа. Определить парциальные давления газов и общее давление смеси.

**Решение:**

После смешивания давление каждого газа в смеси (парциальное давление) по сравнению с исходным давлением уменьшится во столько раз, во сколько увеличивается объём, занимаемый газом:

$$p_{N_2}^{\text{парц}} = \frac{0,5}{3} 103,5 \text{ кПа} = 17,25 \text{ кПа};$$

$$p_{H_2}^{\text{парц.}} = \frac{2,5}{3} 93,7 \text{ кПа} = 78,08 \text{ кПа}.$$

По закону Дальтона общее давление есть сумма парциальных давлений:

$$P_{\text{общ}} = p_{N_2}^{\text{парц}} + p_{H_2}^{\text{парц}} = 95,33 \text{ кПа}$$

**Пример 3.** В баллоне вместимостью 20 л при 18<sup>0</sup>С находится смесь из 28 г кислорода и 24 г аммиака. Определить парциальные давления каждого из газов и общее давление смеси.

**Решение:**

Общее давление газовой смеси можно рассчитать по уравнению Менделеева-Клапейрона:  $PV = nRT$ , где  $n$  - суммарное количество вещества в газовой смеси. Для нахождения  $n$  необходимо рассчитать количество  $O_2$  и  $NH_3$ :  
 $n = \frac{m}{M}$

Парциальное давление газов в смеси пропорционально их объёмной доле в смеси  $\varphi$  или мольной доле  $\chi$ :

$$\varphi(\text{O}_2) = n(\text{O}_2)/n, \quad \varphi(\text{NH}_3) = n(\text{NH}_3)/n:$$

Решение удобно оформить в виде таблицы:

Компонент	m, г	M, г/моль	$n_i = m_i/M_i$	$\varphi_i = n_i/n$	$p_i^{\text{парц}} =$ $\varphi_i P(\text{общ.})$
O <sub>2</sub>	28	32	0.88	0,38	103
NH <sub>3</sub>	24	17	1.41	0,62	168
Газовая смесь			2,29	1,00	271*)

$$*) P(\text{общ.}) = n(\text{общ.}) RT/V(\text{общ.}) = 2,29 \cdot 8,314 \cdot 291/0,02 = 271 \text{ кПа}$$

### ***Задачи для самостоятельного решения***

14. Вычислить объёмные доли ( $\varphi, \%$ ) неона и аргона в смеси, если их парциальные давления составляют соответственно 203,4 и 24,6 кПа.
15. Общее давление смеси аргона и водорода составляет 108,6 кПа. Какова объёмная доля аргона, если парциальное давление водорода 105,2 кПа?
16. Газовая смесь приготовлена из 3 л метана при давлении 95940 Па, 4 л водорода при давлении 83950 Па и 1 л оксида углерода (IV) при давлении 108700 Па. Объём смеси 8 л, Определить парциальные давления газов в смеси и общее давление.
17. Смешивают 3 л азота, находящегося под давлением 95940 Па с 2 л кислорода. Объём смеси 5 л, общее давление 104200 Па. Под каким давлением был введён кислород?
18. Два баллона с кислородом вместимостью 3 и 4 л соединены между собой трубкой с краном. При закрытом кране давление кислорода в первом баллоне равно 55970 Па, а во втором - 103500 Па. Температура газа одинакова. Каким станет давление в баллонах при той же температуре, если открыть кран? Объёмом трубки пренебречь.
19. Сосуд объёмом 3,2 л разделён пополам полупроницаемой перегородкой. В одну половину сосуда введены 2,4 г водорода и 30 г азота, а другой половине - вакуум. Через перегородку может

диффундировать только водород. Во время процесса поддерживается  $T = 100^{\circ}\text{C}$ . Какие давления установятся в обеих частях сосуда после установления равновесия?

20. В сосуде объёмом 4000 л при  $T = 27^{\circ}\text{C}$  находится смесь из 3 кг  $\text{CO}_2$ , 1 кг  $\text{N}_2$  и 9 кг  $\text{CO}$ . Вычислить парциальные давления газов, образующих смесь и общее давление смеси.

### *Молярная масса газовой смеси*

Для расчёта средней молекулярной массы газовой смеси используют правила смешения:

а) Через массовые доли ( $\omega$ ):

$$M(\text{смеси}) = 1/\sum \omega_i/M_i \quad \text{или} \quad M(\text{смеси}) = 1/\sum n_i \quad (1.12)$$

б) Через объёмные доли ( $\varphi$ ):  $M(\text{смеси}) = \sum M_i \varphi_i \quad (1.13)$

в) Через мольные доли ( $\chi$ ):  $M(\text{смеси}) = \sum M_i \chi_i \quad (1.14)$

Пересчет состава газовой смеси из объёмных долей в массовые и наоборот удобно осуществлять в виде компактной таблицы.

$$\omega \rightarrow \varphi$$

**Пример 4.** Заданы массовые доли компонентов генераторного газа. Выразите состав газовой смеси в объёмных долях.

**Решение:**

Состав смеси	$\omega, \%$ или $m, \text{г}$	$M, \text{г/моль}$	$n = m/M$	$\varphi_i = n_i/\sum n_i$
$\text{CO}_2$	12,00	44	0,27	2,73
$\text{CO}$	20,00	28	0,71	7,16
$\text{N}_2$	54,00	28	1,93	19,47
$\text{H}_2$	14,00	2	7,00	70,64
Газовая смесь	100,00		9,91	100,00

$$\varphi \rightarrow \omega$$

**Пример 5.** Задан объёмный состав сухого коксового газа. Рассчитать состав газовой смеси в массовых долях.

**Решение:**

Состав смеси	$\varphi_i, \%$ или $V, \text{м}^3$	$M, \text{г/моль}$	$M_i \varphi_i$	$\omega, \%$
H <sub>2</sub>	56,7	2	113,4	10,65
CO	6,0	28	168,0	15,77
CO <sub>2</sub>	3,0	44	132,0	12,40
O <sub>2</sub>	0,8	32	25,6	2,40
CH <sub>4</sub>	26,0	16	416,0	39,06
N <sub>2</sub>	5,0	28	140,0	13,15
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	2,5	28	70,0	6,57
Газовая смесь	100,0		1065	100,00

### *Газы, насыщенные водяными парами*

Парциальные давления газов в смеси необходимо учитывать при проведении экспериментов с газами. Так, например, если газ собран над жидкостью, то при расчётах следует иметь в виду, что его давление является парциальным и равно разности общего давления газовой смеси (P) и парциального давления пара жидкости -  $p(\text{H}_2\text{O})$ :

$$P_c = P - p(\text{H}_2\text{O}) \quad (1.15)$$

Согласно закону Дальтона объем сухого газа составляет:

$$V_c = V_{\text{вл.}} \times \varphi_{\text{сухого газа}} \quad (1.16)$$

Объемная доля сухого газа равна:

$$\varphi_c = \frac{P - p(\text{H}_2\text{O})}{P} \quad (1.17)$$

Объединив уравнения 1.16 и 1.17, получим формулу для вычисления объема сухого газа в условиях опыта:

$$V_c = V_{\text{вл.}} \frac{P - p(\text{H}_2\text{O})}{P} \quad (1.18)$$

Для приведения объема влажного газа к нормальным условиям необходимо воспользоваться объединенным газовым законом (формула 1.4):

$$V_{c,0} = V_{\text{вл.}} \times \frac{(P - p(\text{H}_2\text{O}))^2}{P \times P_0} \times \frac{T_0}{T} \quad (1.19)$$

Уравнение Менделеева – Клайперона для влажного газа будет выглядеть следующим образом:

$$\frac{(P - p(\text{H}_2\text{O}))^2}{P} \times V_{\text{вл.}} = \frac{m}{M} RT \quad (1.20)$$

**Пример 6.** В газометре над водой при температуре 25°C находятся 5,20 л кислорода под давлением 102,4 кПа. Каков объем сухого кислорода, если  $P_{H_2O}^{25} = 3,164$  кПа?

**Решение:**

Объемная доля кислорода в газовой смеси пропорциональна парциальному давлению газа:

$$\varphi_{O_2} = \frac{P_{O_2}}{P};$$

$$P_{O_2} = P - P_{H_2O}^{t^\circ} = 102,4 - 3,164 = 99,236 \text{ кПа};$$

$$\varphi_{O_2} = \frac{99,236}{102,4} = 0,9691$$

Объем сухого газа

$$V_{O_2} = \varphi_{O_2} \cdot V_{\text{общ}};$$

$$V_{O_2} = 0,9691 \cdot 5,20 = 5,04 \text{ л.}$$

**Пример 7.** Какой объем займут при н.у. 120 мл азота, собранного над водой при 20°C и 100 кПа, если  $P_{H_2O}^{20} = 2,3$  кПа?

**Решение:**

$$P_{N_2} = P - P_{H_2O}^{t^\circ} = 100 - 2,3 = 97,7 \text{ кПа}$$

Объемная доля азота в смеси:  $\varphi = 97,7/100 = 0,997$ , а объем сухого азота:

$$V(N_2) = 120 \times 97,7 = 117,24 \text{ мл}$$

$$V_0 = \frac{P(N_2)V(N_2) \cdot T_0}{TP_0} = \frac{97,7 \cdot 117,24 \cdot 273}{293 \cdot 101,3} = 105 \text{ мл.}$$

**Пример 8.** 1 л сухого газа при н. у. имеет массу 2 г. Какова масса 1 л влажного газа при этих условиях?  $P_{H_2O} = 0,61$  кПа.

**Решение:** 1) Молярная масса газа при н. у. составит:

$$m/V \times 22,4 = 2/1 \times 22,4 = 44,8 \text{ г/моль}$$

2) Количество вещества воды в 1 л влажного газа:

$$n(H_2O) = \varphi(H_2O) \times V^*/V_m, \quad \varphi(H_2O) = P_{H_2O}/P_0$$

$$n(H_2O) = 0,61 \times 1/101,325 \times 22,4 = 0,27 \times 10^{-3} \text{ моль}$$

3) Изменение массы составит:

$$\Delta m = m(\text{газа}) - m(H_2O) = n(H_2O) \times (M_{\text{газа}} - M_{H_2O})$$

$$\Delta m = 0,27 \times 10^{-3} (44,8 - 18) = 0,007 \text{ г}$$

$$4) m(\text{вл. газа}) = 2 - 0,007 = 1,993 \text{ г}$$

### Задачи для самостоятельного решения

21. Над водой при 27°C и давлении 100 кПа собрано 450 мл водорода. Найдите, какой объем будет занимать сухой водород при нормальных условиях? (Для решения задачи воспользоваться данными таблицы 1 Приложения).
22. Чему равна масса метана объемом 10 л, насыщенного водяными парами при 20°C и давлении  $0,986 \cdot 10^5$  Па? (Для решения задачи воспользоваться данными таблицы 1 Приложения).
23. Каков объем 400 г кислорода, насыщенного водяными парами при 27°C и давлении 740 мм рт. ст.? (Для решения задачи воспользоваться данными таблицы 1 Приложения).
24. 200 м<sup>3</sup> газовой смеси  $3\text{H}_2 + 7\text{CH}_4$  находятся при 27°C и  $P = 780$  мм рт. ст. Газ насыщен водяными парами. Вычислить: а) массу газовой смеси в сухом состоянии; б) массы водорода и метана.
25. Какова масса 100 м<sup>3</sup>  $\text{CO}$ , взятого при 20°C и  $P = 720$  мм рт. ст., если газ насыщен водяными парами? .? (Для решения задачи воспользоваться данными таблицы 1 Приложения).
26. Масса некоторого объема сухого  $\text{CO}_2$  при н.у. 10 г. Найти массу такого же объема газа при 25°C и давлении 110 кПа после насыщения водяными парами. Взаимодействием углекислого газа с водой пренебречь! (Для решения задачи воспользоваться данными таблицы 1 Приложения).
27. Сколько граммов воды заключается в 1 м<sup>3</sup> воздуха, насыщенного водяными парами при 28°C? .? (Для решения задачи воспользоваться данными таблицы 1 Приложения).
28. Сколько граммов сухого кислорода содержится в 1 л влажного газа при 18°C и давлении 732 мм рт. ст, если  $P_{\text{H}_2\text{O}}^{18^\circ\text{C}} = 15,48$  мм рт. ст.

*//Подсказка: Воспользуйтесь формулой 1.20//*

### Озонированный кислород

В химической практике для усиления окислительной способности вместо воздуха или чистого кислорода используется частично озонированный кислород. Для этого поток кислорода пропускают через озонатор. При этом до 20 -25% кислорода превращается в озон по реакции:



Объем озонированного кислорода, согласно уравнению 5.1, должен быть меньше, чем объем чистого кислорода.

*Пример 9.* При прохождении через озонатор 10 л кислорода 9% его превратились в озон. Вычислите объем озонированного кислорода.

*Решение:* Согласно уравнению 5.1 из 10 л кислорода в озон превратилось  $10 \cdot 0,09 = 0,9$  л кислорода, а озона образовалось  $0,9 \cdot \frac{2}{3} = 0,6$  л.

В смеси осталось  $10 - 0,9 = 9,1$  л кислорода.

Суммарный объем полученной смеси газов составил  $0,6 + 9,1 = 9,7$  л.

### ***Задачи для самостоятельного решения***

29. (Обратная задача). Какой объем занимает кислород после разложения 600 мл озонированного кислорода, содержащего 30% озона?
30. Смесь озона и кислорода имеет плотность по водороду 18. Определите объемные доли газов в смеси.
31. Какой объем озонированного кислорода, содержащего 24% озона по объему, потребуется для сжигания 11,2 водорода?
32. Для полного сжигания 2 л этана используется 6,23 л озонированного кислорода. Найдите массовую долю озона в газовой смеси.
33. Если кислород, содержащийся в воздухе (объемная доля 24%) полностью перейдет в озон, чему будет равна плотность полученной газовой смеси относительно обычного воздуха?

## **Опорный конспект №2. Тема: «Моль. Эквивалент»**

Понятие «эквивалент» относится, пожалуй, к наиболее сложным для осмысления понятиям общей химии. Оно значительно эволюционировало по мере развития химической науки. Если первоначально эквивалент определялся для конкретного элемента в соединении как молекулярная масса, деленная на валентность, то позже это понятие стало охватывать поведение простых и сложных веществ в реакциях разного типа, в том числе и окислительно - восстановительных. Современная трактовка понятия связана, прежде всего, с переходом к молярным величинам, относящимся к количеству вещества в 1 моль, а также применению его к ионным соединениям.

Ключевыми понятиями всех стехиометрических расчетов являются понятия «моль» и «эквивалент».

*//☺Стехиометрия – область химии, изучающая количественный состав вещества, а также количественные изменения, происходящие с ним в ходе химических реакций//*

**Моль – это количество вещества в системе, которая содержит столько же элементарных химических частиц, сколько атомов углерода содержится в**

## 0,012 кг изотопа углерода-12.

Элементарные химические частицы должны быть указаны конкретно и могут представлять собой: атомы, молекулы, ионы, радикалы, формульные единицы вещества и пр. Количество вещества ( $n$ ) пропорционально числу конкретно указанных элементарных химических частиц. Коэффициент пропорциональности – постоянная величина (постоянная Авогадро):

$$N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ моль}^{-1}.$$

Соотношения между числом частиц ( $N$ ), массой ( $m$ ), объемом при нормальных условиях ( $V$ ) и количеством вещества ( $n$ ) даны на схеме и вытекают из решения пропорции:

$$\begin{array}{ccccccc} n = 1 \text{ моль} & \rightarrow & N_a 1 / \text{ моль} & \rightarrow & M g / \text{ моль} & \rightarrow & V m = 22,4 \text{ л} / \text{ моль} \\ n & - & N & - & m & - & V \end{array}$$

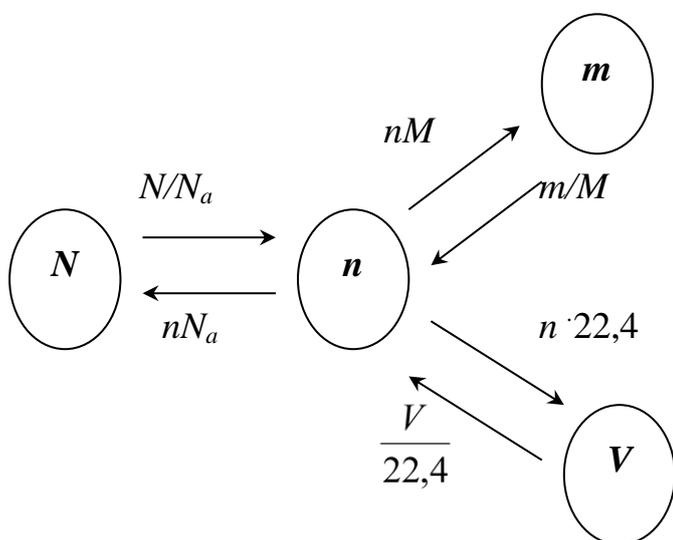


Рис.1. Схема, иллюстрирующая взаимосвязи между основными параметрами: количеством вещества, массой, объемом и числом частиц.

Пользуясь представленной схемой, как картой, легко найти путь от одного параметра, описывающего вещество, к другому.

### Задачи для самостоятельного решения

//☺Количество вещества – моль - пропорционально числу конкретно указанных элементарных химических частиц. Коэффициент пропорциональности - постоянная Авогадро. Можно сказать проще: «моль» - просто средство подсчитывать атомы и молекулы порциями по  $6,02 \times 10^{23}$  частиц.//

1. Вычислите постоянную Авогадро, зная, что число Фарадея равно 96487 Кл, а заряд электрона  $1,6022 \times 10^{-19}$  Кл.

2. Из радия массой 1 г за 1 сек выделяется  $5,03 \times 10^{-9}$  см<sup>3</sup> He (н. у.). По сцинтилляциям на экране, покрытом сульфидом цинка, определено, что в этом объеме содержится  $13,6 \times 10^{10}$  α – частиц. Рассчитайте по этим данным постоянную Авогадро.

//☺ Термин «молярная величина» означает величину, отнесенную к 1 моль вещества: молярная масса, молярный объем, молярная теплоемкость и т. д.//

3. Как перейти от энергии одной частицы к энергии 1 моль частиц? Запишите значение энергии  $3,37 \times 10^{-19}$  Дж в кДж/моль.

4. Заряд 1 моль электронов принимают равным 1F (Фарадей). Рассчитайте значение 1F, если заряд электрона равен  $1,6022 \times 10^{-19}$  Кл.

5. Масса 1 молекулы белого фосфора  $2,06 \times 10^{-22}$  г. Установите истинную формулу молекулы фосфора.

6. Наиболее точное взвешивание можно производить с точностью до  $10^{-10}$  г. Сколько атомов золота содержится в образце такой массы?

В 1792 – 1806 г.г. И. В. Рихтер опытным (эмпирическим) путем установил следующую закономерность: « **Вещества вступают в химические реакции в строго определенных весовых количествах**». Так, например, на 1 весовую часть водорода приходится 8 весовых частей кислорода, 3 весовые части углерода и т. д. Масса химического элемента, которая способна соединиться с одной весовой частью водорода или восемью весовыми частями кислорода была позже (В. Волластон) названа эквивалентом.

//☺ Эквивалент – равноценность, равнозначность//

Это был серьезный шаг на пути к установлению химических формул веществ, осмыслению понятия «соединительная сила» или «валентность» химического элемента в соединении. На протяжении многих десятилетий в учебно-методической литературе использовалось следующее определение понятия «эквивалент»: «**Эквивалент (Э) – это такое весовое количество вещества, которое в определенной химической реакции может замещать или присоединять 1 весовую часть водорода или 8 весовых частей кислорода**».

С развитием химической науки, переходу к молярным величинам возникла необходимость расширить и унифицировать понятие «эквивалент». Итак:

\***Эквивалент** – это реальная или условная химическая частица, которая в реакциях разных типов равноценна атому или иону водорода (H, H<sup>+</sup>, H<sup>-</sup>).

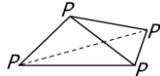
\***Z** – эквивалентное число.

Для веществ молекулярного строения эквивалентное число показывает, сколько атомов водорода могут гипотетически заменить данную молекулу или химический элемент в составе молекулы.

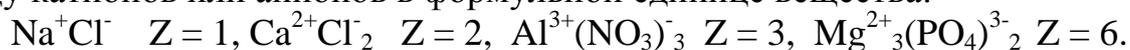
- **Эквивалентное число химического элемента** в соединении равно числу единиц валентности, связывающих его с другими атомами.

- **Эквивалентное число молекулы** равно числу связывающих электронов.

Таблица 1. Понятие «эквивалент» в простых веществах

Молекула простого вещества	$F_2$	$O_2$	$N_2$	$P_4$
Структурная формула	$F - F$	$O = O$	$N \equiv N$	
Валентность	1	2	3	3
Эквивалентное число химического элемента	1	2	3	3
Эквивалентное число молекулы	2	4	6	12
Фактор эквивалентности, $f$	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$
Молярная масса эквивалента, $M_f$	19	$\frac{16}{2} = 8$	$\frac{14}{3} = 4,67$	$\frac{31}{3} = 10,33$

Для веществ ионного строения эквивалентное число равно суммарному заряду катионов или анионов в формульной единице вещества:



\* **f** - **фактор эквивалентности** – величина, обратная эквивалентному числу:  $f = 1/Z$ . Это число, показывающее, какая часть реальной химической частицы равноценна одному атому или иону водорода.

\***n<sub>f</sub>** – **количество вещества эквивалента** – такое количество элементарных химических частиц, которое равноценно:

- 1 моль ионов водорода в реакциях замещения, кислотно – основного взаимодействия или ионного обмена,

- 1 моль единиц валентности,
- 1 моль электронов в окислительно – восстановительных реакциях.

$$n_f = f \times n$$

\*  $M_f$  - молярная масса эквивалента вещества (понятие «эквивалент» в первоначальном определении) – масса 1 моль эквивалентов вещества:

$$M_f = f \times M$$

### *Способы расчета молярной массы эквивалента ( $M_f$ ) в ионных соединениях*

Молярная масса эквивалента ионного соединения может быть определена двумя способами:

1. Как произведение молярной массы формульной единицы вещества на фактор эквивалентности:  $M_f = f \times M$

2. Как сумма молярных масс эквивалентов катиона и аниона:

$$M_{\Sigma}(K_m^{n+} A_n^{m-}) = \frac{M(K^{n+})}{n} + \frac{M(A^{m-})}{m}$$

Второй способ удобнее и проще осуществлять табличным способом:

	Kat <sup>n+</sup> <sub>m</sub>	An <sup>m-</sup> <sub>n</sub>
<b>f</b>	1/n	1/m
<b>M<sub>f</sub></b>	M(Kat)/n	+ M(An)/m

### *Упражнения для самостоятельного решения*

7. Рассчитайте двумя способами молярную массу эквивалента для  $Al_2O_3$ ,  $Na_3PO_4$ ,  $Ca(OH)_2$ ,  $HClO_3$ .
8. Рассчитайте молярные массы эквивалента перечисленных соединений, исходя из их молярных масс:  $H_4P_2O_7$ ,  $Al_2(SO_4)_3$ ,  $NaHCO_3$ ,  $[Fe(OH)_2]_2SO_4$ ,  $Na_2Cr_2O_7$ .
9. Чему равен фактор эквивалентности воды при ее взаимодействии: а) с оксидом натрия, б) с металлическим натрием?
10. Одинаков ли эквивалент металла в двух соединениях:  $CrCl_3$  и  $Cr_2(SO_4)_3$ ;  $FeCl_2$  и  $FeCl_3$ ?

**\*Закон эквивалентов:**

**«Эквивалентные количества всех веществ, участвующих в реакции одинаковы»:**

Для реакции  $A + B = C$

$n_f(A) = n_f(B) = n_f(C)$  или

$m(A) : m(B) : m(C) = M_f(A) : M_f(B) : M_f(C)$

Этот закон лег в основу практических методов определения эквивалентов, атомных и молярных масс.

### **1. Метод прямого определения молярной массы эквивалента вещества**

**Пример 1.** При сжигании 2,28 г металла получено 3,78 г его оксида.

Найти молярную массу эквивалента вещества  $M_f$ .

**Решение:**

Находим массу кислорода, пошедшего на окисление металла:

$$3,78 - 2,28 = 1,5g$$

Далее из пропорции, согласно закону эквивалентов, находим эквивалент металла:

$$\frac{m(Me)}{m(O)} = \frac{M_f(Me)}{M_f(O)}, \text{ где } M_f(O) = 8 \text{ г/моль.}$$

$$M_f(Me) = \frac{2,28 \cdot 8}{1,5} = 12,16 \text{ г/моль.}$$

### **2. Аналитический метод нахождения молярной массы эквивалента вещества**

**Пример 2.** Вычислить молярную массу эквивалента металла, если химическим анализом установлено, что сульфид металла содержит 67,15% металла по массе, а эквивалент серы равен 16 г/моль.

**Решение:**

Пусть масса образца 100 г, тогда масса металла 67,15 г, а масса серы  $(100 - 67,5) = 32,85$  г.

По закону эквивалентов:

$$\frac{m(Me)}{m(S)} = \frac{M_{\text{Э}}(Me)}{M_{\text{Э}}(S)}, \text{ откуда}$$
$$M_f(Me) = \frac{16 \cdot 67,15}{32,85} = 32,71 \text{ г/моль.}$$

### **3. Электрохимический метод нахождения молярной массы эквивалента металла**

**Пример 3.** Определить молярную массу эквивалента никеля, если для выделения на катоде 4 г металла через раствор его соли было пропущено 13150 Кл электричества.

**Решение:**

В соответствии с уравнением, объединяющим два закона Фарадея,

$$m = \frac{M_f(Me)}{F} \cdot Q, \text{ где}$$

$m$  - масса продукта электролиза,

$F$  - число Фарадея (96500 Кл/моль),

$Q = I \cdot \tau$  - количество прошедшего через раствор электричества, Кл,

$I$  - сила тока, А,

$\tau$  - время, с,

Следовательно,  $M_f(Me) = \frac{m \cdot F}{Q}$

$$M_f(Me) = \frac{4 \cdot 96500}{13150} = 29,35 \text{ г/моль.}$$

#### 4. Нахождение молярной массы эквивалента металла методом вытеснения водорода

Для газообразных веществ вводится понятие «эквивалентный объем» - объем, занимаемый 1 моль эквивалента вещества ( $V_{m,f}$ , л/моль).

При нормальных условиях согласно гипотезе Авогадро  $V_m = 22,4$  л/моль

$$V_{m,f} = V_m \times f \text{ или } V_{m,f} = 22,4 \times f$$

Для водорода ( $H_2$ )  $V_{m,f} = 22,4/2 = 11,2$  л/моль,

Для кислорода ( $O_2$ )  $V_{m,f} = 22,4/4 = 5,6$  л/моль.

**Пример 4.** При взаимодействии 5 г металла с кислотой выделилось 2,8 л водорода (н.у.). Вычислить  $M_f(Me)$ .

**Решение:**

Согласно закону эквивалентов эквивалент металла должен вытеснить из кислоты эквивалент водорода.

При нормальных условиях:

$$5 \text{ г } Me \quad - \quad 2,8 \text{ л } H_2$$

$$M_f(Me) \quad - \quad 11,2 \text{ л/моль } H_2.$$

$$M_f(Me) = \frac{5 \cdot 11,2}{2,8} = 20 \text{ г/моль}$$

#### Примечание 1.

Если объем водорода измерен при условиях, отличающихся от нормальных, необходимо привести его к н.у. по формуле объединенного газового закона:

$$V_0 = V_i \frac{T_0}{T_i} \times \frac{P_i}{P_0}$$

#### Примечание 2.

Если выделяющийся водород собран методом вытеснения воды, хранится в газометре над водой, то он насыщен водяными парами. Объем сухого водорода рассчитывается с

учетом давления насыщенных водяных паров при температуре опыта  $\left(P_{H_2O}^{t^\circ}\right)$ , значения которых можно найти в Приложении 1.

$$P_{H_2} = P - P_{H_2O}^{t^\circ},$$

$$\text{и } \left(P - P_{H_2O}^{t^\circ}\right) \cdot V_{H_2} = n_{H_2} RT.$$

### 5. Нахождение молярной массы эквивалента по результатам реакций ионного обмена

**Общая постановка задачи:** В результате реакции ионного обмена из одного вещества образовалось другое. Найти  $M_{\text{Э}}(Me)$ , если известны массы исходного и конечного веществ.

**Пример 5.** Из фторида металла массой 1,52 г обработкой серной кислотой получено 1,81 г сульфата этого металла. Найти молярную массу эквивалента металла и металл.

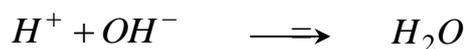
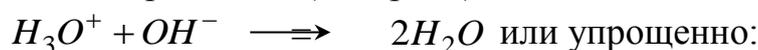
**Решение табличным способом:**

Помним (!!!), что  $M_{\text{Э}}(\text{соли}) = M_{\text{Э}}(\text{катиона}) + M_{\text{Э}}(\text{аниона})$

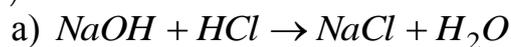
→		$Me^{n+} F_n$	$Me_2^{n+} (SO_4^{2-})_n$
$m, \text{Г}$		1,52	1,81
$M_{\text{Э}}, \text{г/моль}$		$\frac{1,52}{x + 19}$	$\frac{1,81}{x + 48}$
		$x = 133 \text{ г/моль} \Rightarrow \text{Cs}$	

### 6. Эквивалент кислоты и основания в реакциях нейтрализации

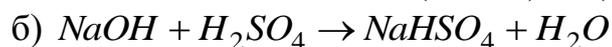
Реакция нейтрализации заключается в связывании гидроксильных ионов катионами гидроксония (водорода):



1 моль катионов водорода ( $H^+$ ) эквивалентен 1 моль анионов гидроксила ( $OH^-$ ).



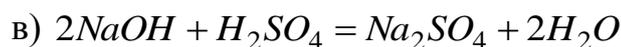
$$f(\text{щелочи}) = f(\text{кислоты}) = 1.$$



так как катион  $Na^+$  замещает только один катион водорода



$$f(H_2SO_4) = 1; M_f(H_2SO_4) = 98 \text{ г/моль.}$$



$$f(H_2SO_4) = \frac{1}{2}, M_f(H_2SO_4) = 49 \text{ г/моль.}$$

**Пример 6.** На нейтрализацию 1 г кислоты израсходовано 0,313 г  $NaOH$ . Вычислить эквивалент кислоты.

**Решение:**

По закону эквивалентов

$$\frac{m(\text{кислоты})}{m(\text{щелочи})} = \frac{M_f(\text{кислоты})}{M_f(\text{щелочи})}$$

$$M_f(NaOH) = M(NaOH) = 40 \text{ г/моль, тогда}$$

$$M_f(\text{кислоты}) = \frac{1 \cdot 40}{0,313} \approx 127,9 \text{ г/моль.}$$

### Задачи для самостоятельного решения

11. В оксиде кальция массой 0,7 г на долю кальция приходится 0,5 г. Чему равна молярная масса эквивалента металла?

12. Мышьяк образует два оксида, из которых один содержит 65,2% (по массе)  $As$ , а другой 75,7%  $As$ . Найти молярные массы эквивалента металла в обоих случаях и формулы оксидов.

13. В оксиде свинца содержится 7,81 % кислорода по массе. Найти молярную массу эквивалента металла.

14. Массовая доля алюминия в его хлориде 20,2 %. Чему равна молярная масса эквивалента металла?

15. В двух оксидах серы массовые доли серы 40 и 50 % соответственно. Найти  $M_f(S)$  в обоих оксидах.

16. В бромиде металла массовая доля брома 89,88 %. Найти металл.

17. В сульфиде металла массовая доля серы 29,48 %. Найти металл.

18. Сульфид исследуемого элемента содержит 28,84% серы. Водородное соединение этого элемента представляет собой газ, плотность которого при н. у. 3,614 г/л. Установите химический элемент.

В заданиях 19 - 25 найти  $M_f(Me)$  по результатам электролиза. По возможности установить металл.

	металл ?	$I, A$	$\tau$	$m(Me), г$
19	<i>In</i>	3,6	30 мин	2,57
20	<i>Me</i>	3,0	7 с	3,77
21	<i>Me</i>	2,4	1,5 ч	3,96
22	<i>Me</i>	2,0	3,0 ч	12,56
23	<i>Me</i>	1,8	1,2 мин	0,16
24	<i>Me</i>	5,0	10 мин	0,378
25	<i>Me</i>	3,0	36 мин	1,97

26\*. Напишите формулы трех гидридов, содержащих 12,5 % по массе водорода.

27.\* Обсудите правильность утверждения: «молярная масса эквивалента кислоты равна отношению молярной массы кислоты к числу атомов водорода в молекуле кислоты».

28.\* Чему равна молярная масса эквивалента ортофосфорной кислоты в реакциях с гидроксидом натрия, которые приводят к образованию дигидрофосфата, гидрофосфата и фосфата натрия?

*//☺Молярная масса эквивалента металла может быть найдена на основе реакции замещения, когда более активный металл вытесняет менее активный из растворов его солей. В этом случае необходимо учитывать положение металла в электрохимическом ряду напряжений.//*

29. Найдите молярную массу эквивалента двух металлов, если при массе навесок по 1,000 г каждая один из них вытесняет из солей кобальт массой 0,9014, а другой – медь массой 2,264 г.

30. В раствор, содержащий 2,24 г металла в виде сульфата, погрузили цинковую пластинку. После полного выделения металла на пластинке ее масса увеличилась на 0,94 г. Рассчитайте молярную массу эквивалента металла

40. Какая масса цинка потребуется для вытеснения меди из раствора, содержащего медный купорос, количество вещества эквивалента которого равно 0,1 моль.

41. 0,0873 г металла вытеснили из раствора кислоты 35 мл  $H_2$  (н.у.).  
Найти металл.

42. 1,96 г металла вытеснили из раствора кислоты 0,672 л  $H_2$  (н.у.).  
Найти металл.

43. 1 г двухвалентного металла вытеснил из раствора кислоты 0,921 л  $H_2$  (н.у.). Найти металл.

44. При 20°C и 101100 Па 1,2 г металла вытеснили из раствора кислоты 442 мл  $H_2$  (н.у.). Найти металл.

45. При 18°C и 101325 Па 1,37 г двухвалентного металла вытеснили из раствора кислоты 0,5 л  $H_2$  (н.у.). Найти металл.

46. Рассчитать атомную массу трехвалентного металла, если  $3,36 \cdot 10^{-3}$  кг его вытесняют из раствора щелочи 2,244 л  $H_2$  при 0°C и 99,8 кПа.

47. 0,350 г металла вытеснили из кислоты 230 мл  $H_2$ , собранного над водой при 20°C и 104,3 кПа. Найти металл.

В задачах 48 – 54 найти  $M_f(Me)$ , если:

48. Из 1 г оксида получено 3 г сульфата.

49. Из 5,7 г сульфата получено 2,6 г гидроксида.

50. Из 1,00 г карбоната получено 1,71 г нитрата.

51. Из 1,4 г гидроксида получено 4,15 г иодида.

52. Из 5,21 г сульфата получено 3,61 г гидроксида.

53. Из 2 г гидроксида получено 3,74 г сульфата.

54. Из 8,4 г гидрокарбоната получено 5,3 г карбоната.

55. Вычислите молярную массу эквивалента карбоната калия в двух реакциях ионного обмена с йодоводородной кислотой, если в результате реакций образуются: а) гидрокарбонат калия, б) карбонат калия.

56. При взаимодействии 0,2408 г металла с горячей концентрированной азотной кислотой получилось 0,3663 г нитрата, из которого после разложения выделилось 0,2594 г оксида металла. Найдите молярную массу эквивалента металла.

57. Для нейтрализации щавелевой кислоты гидроксидом калия на 1,24 г кислоты потребовался 1 г  $KOH$ .  $M_{\text{э}}(\text{кислоты}) = ?$

58. На нейтрализацию 2 г основания израсходовано 3,04 г соляной кислоты.  $M_{\text{э}}(\text{основания}) = ?$

59. 1,96 г металла вытеснили из раствора кислоты 0,672 л  $H_2$  (н.у.)  
Рассчитайте молярную массу эквивалента металла.

60. 1 г двухвалентного металла вытеснил из раствора кислоты 0,921 л  $H_2$  (н.у.). Рассчитайте молярную массу эквивалента металла.

61. При 20°C и 101100 Па 1,2 г металла вытеснили из раствора кислоты 442 мл  $H_2$ . Рассчитайте молярную массу эквивалента металла.

62. При 18°C и 101325 Па 1,37 г двухвалентного металла вытеснили из раствора кислоты 0,5 л  $H_2$  (н.у.). Рассчитайте молярную массу эквивалента металла.

63. Рассчитать атомную массу трехвалентного металла, если  $3,36 \cdot 10^{-3}$  кг его вытесняют из раствора щелочи 2,244 л  $H_2$  при  $0^\circ C$  и 99,8 кПа.

64. 0,350 г металла вытеснили из кислоты 230 мл  $H_2$ , собранного над водой при  $20^\circ C$  и 104,3 кПа. Рассчитайте молярную массу эквивалента металла.

65. \*. Образец сплава двух легких металлов массой 1,05 г обработали хлоридной кислотой; выделилось 1337,6 мл водорода, измеренного при температуре  $27,3^\circ C$  и давлении 770 мм рт. ст. Образец такой же массы частично растворился в концентрированном растворе гидроксида натрия, причем выделилось 1,080 л водорода при температуре  $18^\circ C$  и давлении 756 мм рт. ст.

Какие металлы находились в сплаве?

66\*. При взаимодействии 0,26 г исследуемого двухвалентного металла на воду было получено 162,8 мл водорода, измеренного при температуре  $25^\circ C$  и давлении 713,2 мм рт. ст. Известно, что этот металл растворяется в жидком аммиаке, соединяется с кислородом, азотом, водородом и другими веществами. Назовите этот металл.

### ***Контрольный тест***

1. Укажите значение фактора эквивалентности для:
  - а) серы в водородном соединении;
  - б) фосфора в высшем оксиде;
  - в) магния в хлориде;
  - г) натрия в гидриде;
  - д) углерода в ацетилене.
2. Укажите эквивалентное число катиона и аниона в солях:
  - а) сульфид натрия;
  - б) бромид алюминия;
  - в) нитрат кальция;
  - г) сульфат аммония;
  - \*д) гидрокарбонат кальция.
3. Рассчитайте фактор эквивалентности для солей в реакциях ионного обмена:
  - а) ортофосфат калия;
  - \*б) дигидрофосфат кальция;
  - в) сульфат железа (III);
  - г) хлорид магния;
  - д) сульфат бария.

4. Изобразите структурную формулу и вычислите молярную массу эквивалента химического элемента в простом веществе:

- а) кислород  $O_2$ ;
- б) азот  $N_2$ ;
- \*в) белый фосфор  $P_4$ ;
- г) сера ромбическая  $S_8$ ;
- \*д) алмаз  $C$ .

5. Какая формула правильно отражает закон эквивалентов:

а)  $\frac{m_1}{m_2} = \frac{\mathcal{E}_2}{\mathcal{E}_1}$ ; б)  $m_1 \mathcal{E}_2 = m_2 \mathcal{E}_1$ .

6. Чему равно эквивалентное число серы в соединениях:

- а)  $H_2S$       б)  $SO_2$       в)  $SO_3$       г)  $SOCl_2$

7. Чему равен фактор эквивалентности веществ в их водородных соединениях для следующих неметаллов:

- а)  $Si$       в)  $F$       д)  $S$       ж)  $Cl$   
б)  $N$       г)  $C$       е)  $P$       з)  $Br$

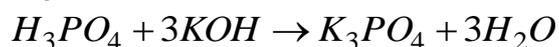
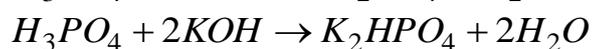
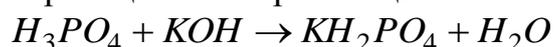
8. Чему равен фактор эквивалентности элементов в реакциях полной нейтрализации для:

- а)  $Ba(OH)_2$     в)  $H_2SO_4$     д)  $Fe(OH)_3$     ж)  $H_4SiO_4$   
б)  $NaOH$       г)  $H_3PO_4$     е)  $H_4P_2O_7$     з)  $Ti(OH)_4$

9. Укажите фактор эквивалентности солей в реакциях ионного обмена:

- а)  $KMnO_4$       б)  $K_2Cr_2O_7$       д)  $Na_2SO_4$       ж)  $AlBr_3$   
в)  $Fe_2(SO_4)_3$     г)  $MnCl_2$       е)  $Ca_3(PO_4)_2$     з)  $CaCO_3$

10. Укажите фактор эквивалентности  $f_3$  фосфорной кислоты в реакциях нейтрализации:



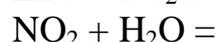
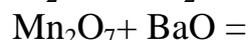
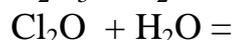
### Опорный конспект №3. Тема: «Классы неорганических соединений»

Повторить генетические связи между классами неорганических соединений, основные химические свойства и методы получения оксидов, гидроксидов (кислот и оснований) и солей.

#### 1. Задания для самостоятельной работы

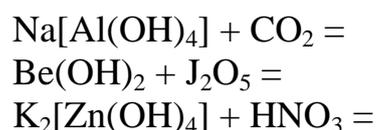
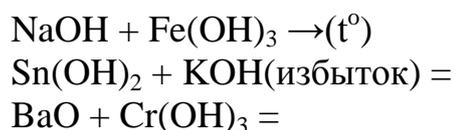
##### Оксиды

1. Какие соединения называют оксидами? Дайте несколько вариантов определения оксидов.
2. Какие из перечисленных соединений оксиды:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{BaO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$ ,  $\text{KO}_3$ ,  $\text{Cl}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ?
3. Назовите оксиды, используя метод Штока и метод численных приставок, зная, что в оксидах электроотрицательной составляющей является кислород:  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{Re}_2\text{O}_7$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ .
4. Можно ли по положению элемента в периодической таблице предсказать химическую природу его оксидов? Как именно?
5. Как изменяются кислотно-основные свойства оксидов переходных металлов в зависимости от степени окисления металла?
6. Перечислите основные способы получения оксидов. Приведите примеры, укажите условия осуществления реакций.
7. Допишите схемы реакций:



##### Основания

1. Дайте определение основаниям. На какие группы делятся основания в зависимости от свойств?
  2. Перечислите химические свойства оснований. Ответ подтвердите уравнениями химических реакций.
  3. Какие методы получения оснований вам известны? Приведите примеры.
  4. Допишите схемы реакций:  
 $\text{NaOH} + \text{Cl}_2\text{O}_7 =$   
 $\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{P}_2\text{O}_5 =$   
 $\text{KOH} + \text{ZnO} =$
- |                                                          |
|----------------------------------------------------------|
| $\text{La}(\text{OH})_3 + \text{CH}_3\text{COOH} =$      |
| $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{MnSO}_4 =$ |
| $\text{NaOH} + \text{Cr}(\text{OH})_3 =$                 |
5. С какими из перечисленных веществ может реагировать едкий натр:  $\text{Fe}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{KHCO}_3$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ? Составьте уравнения реакций.
  6. \*) Можно ли получить гидроксид (основание, амфотерный гидроксид), действуя на соль кислотой?
  7. \*) Допишите схемы реакций:



### Кислоты

1. Дайте определение кислотам. Как классифицируют кислоты? Какова их номенклатура? Назовите кислоты:  $\text{H}_3\text{PO}_3$ ,  $\text{HBO}_2$ ,  $\text{HClO}_2$ ,  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ,  $\text{HAuCl}_4$ ,  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_{12}$ .
2. Чем определяется заряд кислотного остатка? Укажите заряды кислотных остатков, которые входят в состав кислот (задание 1).
3. Насколько правильно утверждение, что основность кислоты определяется количеством атомов водорода в её молекуле? Укажите основность следующих кислот:  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .
4. В каких кислотах (Смотри предыдущее задание) не все атомы водорода способны замещаться на металл?
5. Какие из реакций возможны и почему?  
 $\text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{разб.}) =$                        $\text{Fe} + \text{CH}_3\text{COOH} =$   
 $\text{Ag} + \text{HNO}_3(\text{разб.}) =$                        $\text{Zn} + \text{H}_3\text{PO}_4(\text{избыток}) =$   
 $\text{Mg} + \text{HNO}_3(\text{конц.}) =$                        $\text{Fe} + \text{HCl} =$
6. Какие кислотные оксиды соответствуют кислотам:  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HClO}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{H}_2\text{MnO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{V}_3\text{O}_9$ ,  $\text{H}_6\text{TeO}_6$ ?
7. \* Всегда ли возможно проведение реакции нейтрализации в водном растворе?

### Соли

1. Дайте определение солям. Как классифицируют соли в зависимости от полноты замещения атомов водорода в кислотах или гидроксогрупп в основаниях?
2. Каковы правила номенклатуры солей?
3. Составьте формулы следующих солей: сульфат купрума(II), нитрат аммония, бромид алюминия, карбонат натрия, ортофосфат магния, хлорид феррума(III), гидроксохлорид кальция, гидрофосфат кальция, дигидрофосфат кальция, гидрокарбонат купрума(II), дихромат калия, перманганат калия.
4. Какие условия необходимо выполнить, чтобы осуществить реакцию между солью и основанием?
5. Получите всеми возможными способами: хлорид калия, сульфат купрума(II), карбонат плюмбума(II), дигидрофосфат аммония, гидроксохлорид магния.
6. Осуществите превращения:  
 а)  $\text{Al} \rightarrow \text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Al}(\text{OH})\text{SO}_4 \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{AlCl}_3$   
 б)  $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{ZnO} \rightarrow \text{ZnCl}_2 \rightarrow \text{ZnSO}_4 \rightarrow \text{ZnCO}_3$   
 в)  $\text{S} \rightarrow \text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NaHSO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NaCl}$

## 2. Задания для подготовки к модульной контрольной работе

### Оксиды

Даны кислородсодержащие бинарные соединения:

1.  $\text{Li}_2\text{O}$ , 2.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 3.  $\text{CaO}$ , 4.  $\text{BaO}_2$ , 5.  $\text{KO}_3$ , 6.  $\text{SO}_3$ , 7.  $\text{FeO}$ , 8.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 9.  $\text{MnO}_2$ , 10.  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ , 11.  $\text{MnO}$ , 12.  $\text{CO}$ , 13.  $\text{N}_2\text{O}$ , 14.  $\text{N}_2\text{O}_5$ , 15.  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ , 16.  $\text{NO}_2$ , 17.  $\text{CoO}$ , 18.  $\text{ZnO}$ , 19.  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 20.  $\text{Cl}_2\text{O}$

1. Рассчитайте степени окисления элементов, связанных с кислородом. Какие из бинарных соединений не являются оксидами?

2. Укажите характер оксида (основный, кислотный, амфотерный). Запишите рядом с формулой оксида формулу соответствующего ему гидроксида (основания, кислоты или амфотерного гидроксида). Какие из перечисленных оксидов не являются кислотообразующими?

3. Как изменяется характер свойств оксидов d-металлов в зависимости от степени окисления металла? Поясните на примере соединений 9,10,11.

4. Вещества 3,18,19 – порошки белого цвета. Как различить эти вещества при помощи химических реакций?

5. К какому классу соединений относится продукт реакции сплавления 2 и 17 – тенарова синь? Напишите уравнение реакции.

6. Как взаимодействуют с раствором едкого кали 14 и 16. В чем различие этих реакций?

7. Как взаимодействует 15 с раствором соляной кислоты?

8. Запишите не менее пяти реакций попарного взаимодействия оксидов из предложенного списка.

### Кислоты

Даны кислоты: 1.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 2.  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ , 3.  $\text{H}_3\text{PO}_3$ , 4.  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , 5.  $\text{HClO}_4$ , 6.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 7.  $\text{HPO}_3$ , 8.  $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , 9.  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , 10.  $\text{HNO}_3$ , 11.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 12.  $\text{HClO}$ , 13.  $\text{HCl}$ , 14.  $\text{H}_4\text{V}_2\text{O}_7$ , 15.  $\text{HAuCl}_4$

1. Рассчитайте степени окисления кислотообразующих элементов и запишите формулы соответствующих им оксидов.

2. Назовите кислоты двумя способами.

3. Запишите уравнения реакций полной диссоциации кислот в водном растворе и укажите основность кислот. За счет чего кислоты изменяют окраску индикатора?

4. Изобразите структурные формулы кислот 1, 2, 3, 11.

5. Расположите кислоты 1, 2, 5, 11 в порядке увеличения активности. Чем обусловлена сила кислот?

6. Как связана молярная масса эквивалента кислот с их основностью? Рассчитайте двумя способами  $M_{\text{э}}$  кислот 9 и 12.

7. С какими из перечисленных веществ взаимодействует кислота 13: CaO, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AgNO<sub>3</sub>, CuSO<sub>4</sub>, FeS, (CuOH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Cr(OH)<sub>3</sub>, Cu, Zn, K<sub>3</sub>[Cr(OH)<sub>6</sub>]? Запишите уравнения реакций.
8. Чем отличаются состав и структурные формулы кислот 7, 9, 11? При каких условиях происходят их взаимопревращения?

**Опорный конспект №4. Тема: «Расчеты по термохимическим уравнениям»**

Термохимическое уравнение реакции – уравнение с указанием теплового эффекта химической реакции (ТЭХР) и агрегатного состояния веществ:



В термодинамике мерой теплового эффекта химической реакции в изобарном процессе является функция состояния – ЭНТАЛЬПИЯ :  $H = U + PV$

При  $P = const$  :  $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$

Способы записи ТЭХР.

Тип реакции	Правило знаков	
	Термохимическое	Термодинамическое
Экзотермическая (выделение тепла)	+Q	-ΔH
Эндотермическая (поглощение тепла)	-Q	+ΔH

Стандартная молярная энтальпия реакции  $\Delta H_p^0$  – теплота, выделяемая или поглощаемая при взаимодействии определенного числа *моль* реагентов, задаваемого уравнением реакции, при давлении 1 атм..

$\Delta H_p^0$  можно рассчитать по закону Гесса (1840 г.) из стандартных молярных энтальпий образования всех продуктов и реагентов:

$$\Delta H_p^0 = \sum \Delta H_{f,m}^0(298) (\text{продукты}) - \sum \Delta H_{f,m}^0(298) (\text{реагенты}) \quad (1)$$

(С учетом стехиометрических коэффициентов)

$\Delta H_{f,m}^0(298)$  – **стандартная молярная энтальпия образования вещества** – теплота, выделяемая или поглощаемая при образовании 1 моль вещества из составляющих его простых веществ, находящихся в **стандартных состояниях**, - справочная величина.

**Стандартное состояние вещества** относится к чистому веществу, находящемуся в точно определенном агрегатном состоянии при давлении 1 атм. и температуре 298 К (25<sup>0</sup>С).

По определению:  $\Delta H_{f,m}^0$  (простое вещество) = 0

Для растворов стандартной является концентрация 1 моль/л

$\Delta H_{f,m}^0$  (298) некоторых веществ, кДж/моль

CH <sub>4</sub> (г.)	-74,9	CO(г.)	-110,5	H <sub>2</sub> O(г.)	-241,8
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (г.)	226,8	CO <sub>2</sub> (г.)	-393,5	H <sub>2</sub> O(ж.)	-285,8
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH(г.)	-277,6	HCl(г.)	-92,3	H <sub>2</sub> S(г.)	-21,0
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> (г.)	-1273,0	HI(г.)	26,6	SO <sub>2</sub> (г.)	-296,9

**Пример 1:** Определите тепловой эффект сгорания метана. Какое количество теплоты выделится при сгорании 1 м<sup>3</sup> газа?

**Решение:** CH<sub>4</sub> (г.) + 2O<sub>2</sub> (г.) = CO<sub>2</sub> (г.) + 2H<sub>2</sub>O (ж.), = ?  $\Delta H_p^0 =$  ?

$$\Delta H_{f,m}^0 (298): \quad -74,9 \quad 0 \quad -393,5 \quad -285,8 \times 2$$

$$\Delta H_p^0 = (-393,5) + (-285,8 \times 2) - (-74,9) = -790,2 \text{ кДж/моль}$$

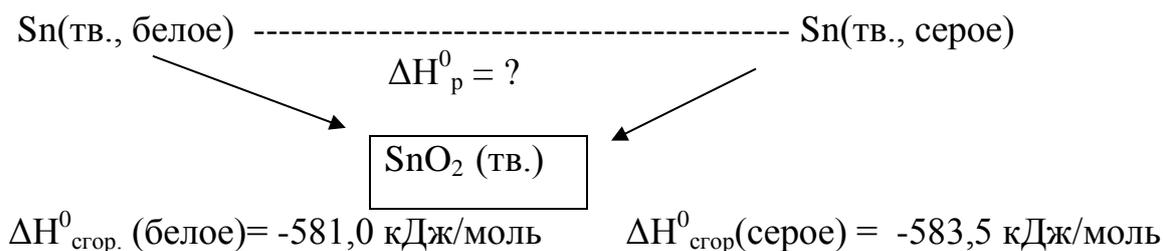
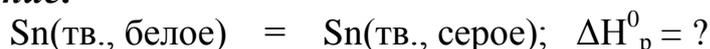
Сгоранию 1 моль CH<sub>4</sub> (22,4 л) соответствует выделение 790,2 кДж тепла  
 1000 л - X

$$X = 1000 \times 790,2 / 22,4 = \dots$$

**Определение  $\Delta H_p^0$  по энтальпийной диаграмме и по тепловым эффектам сгорания продуктов и исходных веществ**

**Пример 2:** Определите стандартную энтальпию реакции перехода олова из белой аллотропной модификации в серую, если известны тепловые эффекты сгорания каждой формы.

**Решение:**



$$\Delta H_p^0 + \Delta H_{\text{сгор.}}^0 (\text{серое}) = \Delta H_{\text{сгор.}}^0 (\text{белое})$$

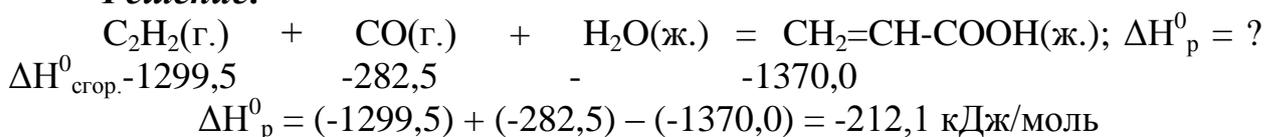
$$\Delta H_p^0 = -581,0 - (-583,5) = +2,5 \text{ кДж/моль}$$

При решении задачи получена очень удобная формула для расчета теплового эффекта реакции по теплотам сгорания реагентов и продуктов:

$$\Delta H_p^0 = \Sigma \Delta H_{\text{сгор.}}^0 (\text{реагенты}) - \Sigma \Delta H_{\text{сгор.}}^0 (\text{продукты}) \quad (2)$$

**Пример 3:** Вычислите тепловой эффект реакции, используя данные о теплотах сгорания реагентов и продуктов (кДж/моль).

**Решение:**



### Задачи для самостоятельного решения

1. Вычислите тепловой эффект перехода серы моноклинной в серу ромбическую, если  $\Delta H^0_{\text{сгор.}}$  (монокл.) = -297 кДж/моль, а  $\Delta H^0_{\text{сгор.}}$  (ромб.) = -296,6 кДж/моль.
2. Определите теплоту образования сероуглерода:  $\text{C} + 2\text{S} = \text{CS}_2$ , если известны теплоты сгорания  $\Delta H^0_{\text{сгор.}}$  (кДж/моль) серы: -297,5; сероуглерода: -1109,9; углерода (графит): -394,0
3. Вычислите теплоту гидролиза мальтозы:  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ , если теплота сгорания мальтозы  $\Delta H^0_{\text{сгор.}}$  ( $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ) = -1350,2, а глюкозы  $\Delta H^0_{\text{сгор.}}$  ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) = -673,0 ккал/моль.
4. Превращение желтого фосфора в красный идет по схеме:  $\text{P}(\text{ж.}) = \text{P}(\text{кр.})$ ;  $\Delta H^0_{\text{p}} = -4,42$  ккал/моль. Теплота образования  $\text{P}_2\text{O}_5$  из красного фосфора  $\Delta H^0_{\text{f}}$  ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) = -352 ккал/моль. Вычислить: а) теплоту образования оксида из желтого фосфора по энтальпийной диаграмме; б) рассчитать, сколько теплоты выделится при сгорании 100 г желтого фосфора, а сколько из красного?
5. Имеются термодинамические данные по теплотам сгорания углерода разных аллотропных модификаций:  $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$   
 А)  $\Delta H^0_{\text{гор.}}$  (С, алмаз) = -395,39 кДж/моль;  
 Б)  $\Delta H^0_{\text{гор.}}$  (С, графит) = -393,51 кДж/моль;  
 В)  $\Delta H^0_{\text{гор.}}$  (С, аморфный) = -409,20 кДж/моль.  
 Вычислите, используя энтальпийную диаграмму, тепловые эффекты следующих превращений: алмаз – графит; графит – аморфный уголь; аморфный уголь – алмаз.
6. Теплота сгорания глюкозы  $\Delta H^0_{\text{гор.}}$  ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) = -2817,1 кДж/моль, а этанола  $\Delta H^0_{\text{гор.}}$  ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) = -1366,9 кДж/моль. Вода в продуктах сгорания этанола – пар. Вычислите тепловой эффект биохимического процесса брожения глюкозы с образованием винного спирта по реакции:  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{тв.}) = 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{ж.}) + 2 \text{CO}_2$ ;  $\Delta H^0_{\text{p}} = ?$
7. Вычислить тепловой эффект образования метанола в стандартных условиях, если известен тепловой эффект реакции:  $\text{CH}_3\text{OH}(\text{ж.}) + 1,5\text{O}_2(\text{г.}) = \text{CO}_2(\text{г.}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж.})$ ;  $\Delta H^0_{\text{p}} = -728,5$  кДж/моль.
8. Постройте энтальпийную диаграмму и вычислите стандартную энтальпию реакции (путь А), используя следующие термодинамические данные:  
 Путь А: 1)  $\text{P}(\text{тв.}) + 2,5 \text{Cl}_2(\text{г.}) = \text{PCl}_5$ ;  $\Delta H^0_1 = ?$

- 2)  $P(\text{тв.}) + 1,5 \text{ Cl}_2(\text{г.}) = \text{PCl}_3(\text{ж.}): \Delta H^0_2 = -17,5 \text{ кДж/моль};$   
 Путь Б: 3)  $\text{PCl}_3(\text{ж.}) + \text{Cl}_2(\text{г.}) = \text{PCl}_5(\text{тв.}); \Delta H^0_3 = -437,3 \text{ кДж/моль}$
9. Определите теплоту образования нафталина:  $10\text{C}(\text{графит}) + 4\text{H}_2(\text{г.}) = \text{C}_{10}\text{H}_8(\text{тв.})$ , если теплоты сгорания нафталина, графита и углерода равны, соответственно (кДж/моль): - 5162; -394; -285.
10. При отравлении угарным газом из гемоглобина (Hb) образуется карбоксигемоглобин (Hb–CO). Определите, возможно ли самопроизвольное разрушение карбоксигемоглобина, если  $\Delta H(\text{Hb}) = -1821,3 \text{ кДж/моль}$ ,  $\Delta H(\text{Hb} - \text{CO}) = -2901 \text{ кДж/моль}$ .
11. Рассчитайте изменение энтропии при полном окислении 1 моль глюкозы, используя справочные данные.
12. Рассчитайте изменение энтальпии реакции гидролиза мочевины:  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2(\text{тв.}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж.}) = \text{CO}_2(\text{г.}) + 2 \text{NH}_3(\text{г.})$ , если известны стандартные молярные энтальпии образования исходных и конечных веществ  $\Delta H^0_{\text{f,m}}$  (298) кДж/моль: аммиак – (-79,9); мочевины – (-317,7); вода – (-285,8); углекислый газ – (-413,6). Сделайте вывод о возможности самопроизвольного протекания процесса в стандартных условиях.

## Опорный конспект №5 . Тема: «Химическая кинетика»

### *Зависимость скорости реакции от концентрации реагентов*

Раздел химии, изучающий скорости химических реакций, называется **химической кинетикой**.

Для реакции, протекающей в гомогенной системе,  $m\text{A} + n\text{B} = \text{A}_m\text{B}_n$  зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ описывается законом действия масс и выражается кинетическим уравнением:

$$v = -\frac{dC}{d\tau} = k \times C^m_{\text{A}} \times C^n_{\text{B}}, \text{ где } k \text{ – константа скорости химической реакции}$$

**Молекулярность реакции** – число частиц, участвующих в элементарном акте химического превращения; характеризует элементарный механизм отдельных стадий сложного процесса.

**Порядок реакции** – сумма показателей степеней при концентрациях реагирующих веществ ( $n + m$ ) в кинетическом уравнении элементарных реакций; характеризует формальную кинетическую зависимость скорости от концентрации. В общем случае  $v = k \times C^x_{\text{A}} \times C^y_{\text{B}}$  и  $m + n \neq x + y$

**Пример 1.** В гомогенной системе протекает химическая реакция:

$2\text{A} + \text{B} = \text{C}$ . Запишите кинетическое уравнение реакции; укажите формальный порядок реакции; рассчитайте, как изменится скорость реакции, если давление в системе увеличить вдвое?

**Решение:** Кинетическое уравнение:  $v(\text{нач.}) = k[\text{A}]^2[\text{B}]$ ; формальный порядок реакции  $2 + 1 = 3$ ; при увеличении давления в 2 раза концентрация

реагирующих веществ также увеличится в 2 раза, а скорость реакции станет:  $v(\text{кон.}) = k[2A]^2[2B]$ . Разделив выражение конечной скорости на начальную получим, что скорость реакции возрастет в  $2^3 = 8$  раз.

**Пример 2:** В реакции  $A + 2B = AB_2$  повышение концентрации вещества В вызвало возрастание скорости реакции в 3,2 раза. Каков порядок реакции по веществу В и общий порядок реакции?

**Решение:**  $v = k[A][B]^x$  Пусть частный порядок реакции по веществу В равен  $x$ . Тогда по условию удвоение концентрации вещества В будет связано с ростом скорости уравнением:  $2^x = 3,2$ ;  $x = 1,78$ . Порядок реакции равен:  $1,68 + 1 = 2,68$

### Математическое описание реакций разного порядка

Порядок реакции	0	1	2
Кинетическое уравнение $v = f(C)$	$C = C^0 - kt$	$C = C^0 e^{-kt}$	$1/C = 1/C^0 + kt$ при $C_A^0 = C_B^0$
Константа скорости, $k$	$k = \frac{C^0 - C}{t}$	$k = \frac{2,303}{t} \lg \frac{C^0}{C^0 - C}$	$k = \frac{1}{t} \frac{C}{C^0(C^0 - C)}$
Размерность константы	Моль/л с	1/с	л/моль с
Период полуреакции, $\tau_{1/2}$	$\frac{C^0}{2k}$	$\frac{0,6932}{k}$	$\frac{1}{kC^0}$
Графическая интерпретация: прямая линия в координатах...	$C = f(t)$	$\lg C = f(t)$	$1/C = f(t)$

$C^0$  – начальная концентрация вещества, моль/л;  $C$  – число молей вещества, прореагировавшего за время  $t$ ;  $(C^0 - C)$  – конечная концентрация вещества.

### Зависимость скорости реакции от температуры

Упрощенно влияние температуры на скорость химической реакции можно оценить с помощью эмпирического правила Вант-Гоффа:

**Увеличение температуры реакции на 10 градусов влечет повышение скорости реакции в 2 – 4 раза.**

$V_2 = V_1 \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$ , где  $\gamma$  – температурный коэффициент скорости реакции.

**Пример 3.** Во сколько раз увеличится скорость реакции при повышении температуры процесса с 20 до 40°C, если температурный коэффициент скорости реакции равен 3?

**Решение:**  $\frac{V_{40}}{V_{20}} = \gamma^{\frac{40-20}{10}} = 3^2 = 9$  Скорость возрастет в 9 раз.

Более строгая математическая зависимость скорости реакции от температуры предложена Сванте Аррениусом. Она описывает связь между константой скорости химической реакции, температурой процесса и энергией активации.

Эмпирическое уравнение Аррениуса (1889 г.):  $k = Ae^{-E_a/RT}$ , где  $k$  – константа скорости химической реакции при температуре  $T$ ,  $A$  – константа, зависящая от частоты соударения определенным образом ориентированных в пространстве частиц,  $E_a$  – энергия активации. Это энергия, которой должны обладать молекулы, чтобы прореагировать. Для большинства реакций энергия активации лежит в интервале 15 – 60 ккал/моль, что соответствует энергиям химических связей.

Уравнение Аррениуса по форме напоминает уравнение распределения молекул по скоростям Больцмана. Максимум на кривой соответствует энергии кратковременно существующего активированного комплекса, т. е. молекулы, в которой одна из связей находится в процессе разрушения или образования.

Энергию активации можно рассчитать, зная константы скорости химической реакции при двух температурах:

$$\lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2,303R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

Тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс будет равен  $E_a/R$ , откуда легко вычислить значение энергии активации.

(Представленная зависимость получается после дифференцирования уравнения Аррениуса в логарифмической форме по  $T$  с последующим интегрированием между значениями  $T_1$  и  $T_2$ )

**Пример 4:** Рассчитайте энергию активации для реакции, скорость которой удваивается при переходе от 300 к 310 К. ( $R = 1,987$  ккал/моль  $\times$  К)

**Решение:**  $\lg 2 = \frac{E_a(310 - 300)}{2,303 \times 1,987 \times 310 \times 300}$        $E_a = 12,8$  ккал/моль

Величину энергии активации можно определить графически, построив график зависимости  $\lg k = f(1/T)$ , представляющий собой прямую линию.

### *Задачи для самостоятельного решения*

1. В реакции  $A + 2B = C$  повышение концентрации вещества  $B$  в 2 раза вызвало повышение скорости реакции в 2,25 раз. Каков истинный порядок реакции по веществу  $B$  и общий порядок?
2. В реакции  $H_2 + Br_2 = 2HBr$  при повышении концентрации брома в 3 раза скорость реакции возросла в 3,165 раза. Каковы порядок реакции по бромю и общий порядок?

3. Если прямая реакция экзотермическая, а обратная эндотермическая, то какая из них характеризуется более высоким значением энергии активации? (Проиллюстрируйте свое решение).
4. На сколько градусов требуется повысить температуру системы, чтобы скорость реакции, протекающей в ней, увеличилась в 30 раз. Температурный коэффициент скорости реакции равен 2,5.
5. При повышении температуры реакции на 50°C скорость реакции увеличилась в 525 раз. Найти температурный коэффициент скорости реакции.
6. Энергия активации некоторой реакции в отсутствие катализатора равна 80 кДж/моль, а в присутствии катализатора она понижается до 53 кДж/моль. Во сколько раз возрастет скорость реакции в присутствии катализатора при 20 °С?
7. Рассчитайте время полураспада и среднее время жизни молекулы (1/k) для некоторой реакции первого порядка, константа скорости которой 94,2 с<sup>-1</sup>.
8. При увеличении температуры от 0 до 13 °С скорость некоторой реакции возросла в 2,97 раза. Чему равна энергия активации этой реакции?
9. Пользуясь уравнением Аррениуса, оцените диапазон значений энергии активации, при которых будет справедливо правило Вант-Гоффа для комнатной температуры 298 К.
10. Энергия активации некоторой реакции в 3 раза больше, чем энергия активации другой реакции. При нагревании от T<sub>1</sub> до T<sub>2</sub> константа скорости второй реакции увеличилась в X раз. Во сколько раз увеличилась константа скорости первой реакции при нагревании от T<sub>1</sub> до T<sub>2</sub>?

**Задание для самостоятельной работы по теме «Химическая кинетика»**

№	Вариант			
	1	2	3	4
1	<p>Дано уравнение реакции, протекающей в гомогенной системе.</p> <p>А) Записать кинетическое уравнение этой реакции;</p> <p>Б) Рассчитать, во сколько раз и как изменится скорость реакции, если повысить давление в системе в 3 раза?</p> <p>В) Во сколько раз надо повысить концентрацию первого компонента, чтобы скорость реакции возросла в 10 раз?</p>			
	$4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 =$ $2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	$2\text{NO} + \text{O}_2 =$ $2\text{NO}_2$	$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$	$2\text{NO} + \text{H}_2 =$ $\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$
2	<p>Рассчитать энергию активации реакции, если при температуре T<sub>1</sub>, °С реакция заканчивается за τ<sub>1</sub> с., а при температуре T<sub>2</sub>, °С – за τ<sub>2</sub> с.</p>			

	$T_1 = 37, T_2 = 47$ $\tau_1 = 150, \tau_2 = 75$	$T_1 = 17, T_2 = 37$ $\tau_1 = 80, \tau_2 = 40$	$T_1 = 20, T_2 = 40$ $\tau_1 = 105, \tau_2 = 50$	$T_1 = 27, T_2 = 37$ $\tau_1 = 100, \tau_2 = 64$
3	Вычислить температурный коэффициент скорости реакции $\gamma$ , если при повышении температуры на $A^\circ\text{C}$ скорость возросла в $B$ раз			
	$A = 70, B = 3000$	$A = 38, B = 140$	$A = 65, B = 200$	$A = 45, B = 1000$

### Опорный конспект №6. Тема: «Химическое равновесие»

*Реакции, идущие одновременно в двух противоположных направлениях называются обратимыми.*

*Равновесие может осуществляться только в замкнутой системе, содержащей постоянное количество вещества при постоянной температуре.*

*При равновесии микроскопические процессы продолжают, но они взаимно уравновешены, следовательно, макроскопических изменений не наблюдается.*

*Химические реакции протекают самопроизвольно в направлении достижения равновесия. При этом состояние равновесия определяется одновременно двумя факторами – минимальной энергией и максимальной беспорядочностью движения.*

В равновесных условиях скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции. Для реакции  $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$   $\vec{V} = k_1[A]^a[B]^b$ ,  $\vec{V} = k_2[C]^c[D]^d$ . Константа равновесия химической реакции, выраженная через молярные концентрации исходных и конечных веществ, является математическим выражением закона действия масс Гульдберга и Вааге:

$$K_c = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

При  $K_c \gg 1$  реакция идет глубоко, при  $K_c \ll 1$  выход ничтожно мал.

Для реакций, протекающих в газовой фазе, константа равновесия записывается через парциальные давления реагирующих веществ  $K_p$ . Обе константы связаны между собой уравнением:

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

где  $\Delta n = (c + d) - (a + b)$  – разность между числом молей газообразных продуктов реакции и числом молей газообразных исходных веществ. При  $\Delta n = 1$   $K_c = K_p / RT$ .

**Пример 1.** Для реакции  $2\text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO} + \text{O}_2$  при  $2000^\circ\text{C}$  состав равновесной смеси в объемных долях ( $\varphi\%$ ) составил: 85,2  $\text{CO}_2$ , 9,9  $\text{CO}$ , 4,9  $\text{O}_2$ , а общее давление в системе  $P = 1,13 \times 10^5$  Па. Найти  $K_c$  и  $K_p$ .

**Решение:** Найдем парциальные давления газов в смеси:  $p_i = P \times \varphi_i$

$$P(\text{CO}_2) = 1,013 \cdot 10^5 \times 0,852 = 0,863 \times 10^5 \text{ Па}$$

$$P(\text{CO}) = 1,013 \cdot 10^5 \times 0,099 = 1,100 \times 10^5 \text{ Па}$$

$$P(\text{O}_2) = 1,013 \cdot 10^5 \times 0,049 = 0,050 \times 10^5 \text{ Па}$$

Найдем выражение для константы скорости через парциальные давления:

$$K_p = \frac{P^2(\text{CO}) P(\text{O}_2)}{P^2(\text{CO}_2)} = \frac{(0,1 \times 10^5)^2 (0,05 \times 10^5)}{(0,863 \times 10^5)^2} = 67,1 \text{ Па}$$

$$\Delta n = 3 - 2 = 1, \text{ следовательно, } K_c = \frac{67,1}{8,31 \times 2273} = 3,6 \times 10^{-3} \text{ моль/м}^3.$$

Константу равновесия можно выразить через мольные (молярные) доли веществ в реакционной смеси  $K_\chi$ . Она связана с константой, выраженной через парциальные давления соотношением:  $K_\chi = K_p^{-\Delta n}$ .

**Пример 2.** Выведите соотношение между константами равновесия  $K_c$  и  $K_p$ , а затем  $K_p$  и  $K_\chi$  для реакции  $3\text{H}_2(\text{г.}) + \text{N}_2(\text{г.}) \leftrightarrow 2\text{NH}_3(\text{г.})$ .

**Решение:** Константа равновесия, выраженная через равновесные концентрации веществ, участвующих в реакции,  $K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{H}_2]^3 [\text{N}_2]}$ . Константа

равновесия, выраженная через парциальные давления газообразных веществ,

$$K_p = \left[ \frac{P^2(\text{NH}_3)}{P^3(\text{H}_2) \times P(\text{N}_2)} \right]_{\text{равн.}}$$
 Концентрацию газа можно выразить через его

давление при помощи уравнения состояния идеального газа:  $PV = nRT$ . Из этого уравнения следует:

$$[\text{газ}] = \frac{n}{V} = \frac{P}{RT}, \quad [\text{NH}_3] = \frac{P(\text{NH}_3)}{RT}, \quad [\text{H}_2] = \frac{P(\text{H}_2)}{RT}, \quad [\text{N}_2] = \frac{P(\text{N}_2)}{RT}.$$

Константа равновесия, выраженная через мольные доли веществ в

$$\text{реакционной смеси } K_\chi = \left[ \frac{\chi^2(\text{NH}_3)}{\chi^3(\text{H}_2) \times \chi(\text{N}_2)} \right]_{\text{равн.}},$$

$$\text{где } \chi(\text{NH}_3) = \frac{n(\text{NH}_3)}{n(\text{NH}_3) + n(\text{N}_2) + n(\text{H}_2)}, \quad \chi(\text{N}_2) = \frac{n(\text{N}_2)}{n(\text{NH}_3) + n(\text{N}_2) + n(\text{H}_2)},$$

$$\chi(\text{H}_2) = \frac{n(\text{H}_2)}{n(\text{NH}_3) + n(\text{N}_2) + n(\text{H}_2)},$$

Парциальное давление можно выразить через мольную долю вещества и общее давление смеси  $P$ :

$$p(\text{NH}_3) = \chi(\text{NH}_3) \times P, \quad p(\text{H}_2) = \chi(\text{H}_2) \times P, \quad p(\text{N}_2) = \chi(\text{N}_2) \times P, \quad \text{причем}$$

$$P = p(\text{NH}_3) + p(\text{H}_2) + p(\text{N}_2).$$

$$K_p = \left[ \frac{P^2(\text{NH}_3)}{P^3(\text{H}_2) \times P(\text{N}_2)} \right] = \frac{\chi^2(\text{NH}_3) \times P^2}{\chi^3(\text{H}_2) \times P^3 \times \chi(\text{N}_2) \times P} = K_\chi \times P^{-2}, \quad K_\chi = K_p \times P^2.$$

**Упражнение.** Запишите выражение, связывающее константу  $K_p$  и степень диссоциации водяного пара  $\alpha$  для реакции:  $2\text{H}_2\text{O}(\text{г.}) \leftrightarrow 2\text{H}_2(\text{г.}) + \text{O}_2(\text{г.})$  при

$P = \text{const.}$

*Для гетерогенных процессов в выражение для константы скорости реакции и константы равновесия не входят величины, относящиеся к чистым твердым и жидким веществам, а также растворителям.*

Например, для реакции  $2\text{Pb} + \text{O}_2 = 2\text{PbO}_2$   $V = k[\text{O}_2]$ .

Для равновесной системы  $\text{C(тв.)} + \text{CO}_2(\text{г.}) \leftrightarrow 2\text{CO}$   $K_c = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{CO}_2]}$ .

*Смещение равновесия химической реакции диктует принцип Ле Шателье, «бегство от насилия»:*

*Если на систему, находящуюся в устойчивом равновесии, оказывать внешнее воздействие (изменять температуру, давление, концентрации веществ), то равновесие смещается в том направлении, в котором эффект воздействия уменьшается.*

Так течению экзотермического процесса способствует понижение температуры (отвод тепла из зоны реакции), а эндотермическому процессу, наоборот, благоприятствует дополнительный нагрев реакционной среды. Если объем газообразных продуктов реакции меньше объема исходных веществ, течению прямой реакции поможет повышение давления, если же реакция идет с повышением объема конечных продуктов, для ее успешного проведения необходимо снизить давление.

#### **Обучающие задания**

☺ Перевод равновесной химической системы из одного состояния равновесия в другое называется смещением (сдвигом) химического равновесия, которое осуществляется изменением термодинамических параметров системы – температуры, концентрации, давления- и определяется принципом Ле Шателье.

**Температура.** Этот фактор применим ко всем химическим системам вне зависимости от агрегатного состояния реагентов и продуктов.

Повышение температуры (нагревание): Эндотермические реакции ( $\rightarrow$ ).

Экзотермические реакции ( $\leftarrow$ ).

Понижение температуры (охлаждение): Эндотермические реакции ( $\leftarrow$ ).

Экзотермические реакции ( $\rightarrow$ ).

**Концентрация.** Для гомогенных реакций введение избытка реагента вызовет смещение равновесия в прямом, а введение избытка продукта – в обратном направлении. Для гетерогенных реакций введение дополнительного количества жидкого или твердого вещества **не влияет** на состояние равновесия.

**Давление.** Влияние на состояние равновесия проявляется только при наличии в системе газов. Увеличение давления смещает равновесие в сторону, где объем, занимаемый газами, меньше; уменьшение давления – в сторону, где

объем, занимаемый газами, больше. При равенстве количества вещества (объемов) реагентов и продуктов давление **не влияет** на смещение равновесия.

**Задание 1.** На основании принципа Ле Шателье определите, в каком направлении сместится равновесие в системе при повышении температуры?

- 1)  $2\text{NO}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \leftrightarrow 2\text{NO}_2(\text{г}); \Delta H^0 < 0$
- 2)  $2\text{SO}_3(\text{г}) \leftrightarrow 2\text{SO}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}); \Delta H^0 > 0$
- 3)  $\text{C}(\text{тв}) + \text{CO}_2(\text{г}) \leftrightarrow 2\text{CO}(\text{г}); \Delta H^0 > 0$
- 4)  $2\text{NH}_3(\text{г}) \leftrightarrow \text{N}_2(\text{г}) + 3\text{H}_2(\text{г}); \Delta H^0 > 0$
- 5)  $\text{C}(\text{тв}) + 2\text{Cl}_2(\text{г}) \leftrightarrow \text{CCl}_4(\text{г}); \Delta H^0 < 0$
- 6)  $\text{C}(\text{тв}) + 2\text{N}_2\text{O}(\text{г}) \leftrightarrow \text{CO}_2(\text{г}) + 2\text{N}_2(\text{г}); \Delta H^0 < 0$

**Задание 2.** На основании принципа Ле Шателье установите, в каком направлении сместится равновесие в системах при повышении давления?

- 1)  $2\text{Fe}(\text{тв}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{г}) \leftrightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{тв}) + 3\text{H}_2(\text{г})$
- 2)  $\text{C}_3\text{H}_8(\text{г}) + 5\text{O}_2(\text{г}) \leftrightarrow 3\text{CO}_2(\text{г}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{г})$
- 3)  $\text{CO}_2(\text{г}) + 2\text{N}_2(\text{г}) \leftrightarrow \text{C}(\text{тв}) + 2\text{N}_2\text{O}(\text{г})$
- 4)  $\text{CO}(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г}) \leftrightarrow \text{CClO}(\text{г})$
- 5)  $\text{CH}_4(\text{г}) + 4\text{S}(\text{тв}) \leftrightarrow \text{CS}_2(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{S}(\text{г})$
- 6)  $\text{N}_2\text{H}_4(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \leftrightarrow \text{N}_2(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г})$

**Задание 3.** На основании принципа Ле Шателье установите, в каком направлении сместится равновесие в системах при повышении температуры и понижении давления одновременно?

- 1)  $\text{C}(\text{тв}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) \leftrightarrow \text{CO}(\text{г}) + \text{H}_2(\text{г}); \Delta H^0 > 0$
- 2)  $2(\text{NO})\text{Cl}(\text{г}) + \text{Br}_2(\text{г}) \leftrightarrow 2(\text{NO})\text{Br}(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г}); \Delta H^0 > 0$
- 3)  $\text{CO}(\text{г}) + 2\text{H}_2(\text{г}) \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH}(\text{г}); \Delta H^0 < 0$
- 4)  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{г}) \leftrightarrow 2\text{NO}_2(\text{г}); \Delta H^0 > 0$
- 5)  $8\text{H}_2\text{S}(\text{г}) = 8\text{I}_2(\text{г}) \leftrightarrow \text{S}_8(\text{г}) + 16\text{HI}(\text{г}); \Delta H^0 > 0$
- 6)  $2\text{CO}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \leftrightarrow 2\text{CO}_2(\text{г}); \Delta H^0 < 0$

**Задание 4.** Как нужно изменить термодинамические параметры T и p для увеличения выхода продуктов в системах?

- 1)  $\text{H}_2(\text{г}) + \text{Br}_2(\text{г}) \leftrightarrow 2\text{HBr}(\text{г}); \Delta H^0 < 0$
- 2)  $\text{N}_2(\text{г}) + 3\text{H}_2(\text{г}) \leftrightarrow 2\text{NH}_3(\text{г}); \Delta H^0 < 0$
- 3)  $\text{SO}_3(\text{г}) + \text{NO}(\text{г}) \leftrightarrow \text{SO}_2(\text{г}) + \text{NO}_2(\text{г}); \Delta H^0 > 0$
- 4)  $\text{PCl}_5(\text{г}) \leftrightarrow \text{PCl}_3(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г}); \Delta H^0 > 0$
- 5)  $\text{CO}_2(\text{г}) + 2\text{SO}_3(\text{г}) \leftrightarrow \text{CS}_2(\text{г}) + 4\text{O}_2(\text{г}); \Delta H^0 > 0$
- 6)  $2\text{CuO}(\text{тв}) + \text{CO}_2(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) \leftrightarrow [\text{CuOH}]_2\text{CO}_3(\text{тв}); \Delta H^0 < 0$

#### **Аналитические задания**

☺ Г.Н. Льюис и М Ранделл в 1923 году так сформулировали свое видение равновесного процесса: « ...под равновесием мы понимаем состояние, в котором свойства системы, определенные экспериментально, не претерпевают дальнейшего изменения даже по истечении определенного

периода времени. Однако это не значит, что отдельные частицы остаются неизменными.»

Прокомментируйте данное утверждение, ответив на следующие вопросы:

1. В чем состоит различие между обратимыми и необратимыми химическими реакциями?
2. Что называется состоянием химического равновесия?
3. Прекращается ли реакция при равновесии? Что, собственно говоря, «равно» при химической реакции, достигающей равновесия?
4. Всякое ли химическое равновесие является истинным? Приведите примеры равновесных и установившихся процессов.
5. Как установить, что равновесие достигнуто?
6. Что происходит с молекулами в состоянии равновесия?
7. Какие факторы влияют на состояние равновесия?

### **Решение расчетных задач**

Типовые расчетные задачи по теме «Химическое равновесие» наиболее удобно решать табличным способом, разбивая процесс на три этапа: 1 - начало реакции, 2 - изменение концентрации реагирующих веществ и продуктов реакции в ходе реакции, 3 – наступление равновесия.

**Общая постановка задачи:** Дано уравнение равновесной реакции. Заданы начальные концентрации реагентов и условие наступления равновесия. Найти равновесные концентрации всех веществ в системе.

**Обратная задача:** по равновесным значениям концентрации следует найти начальные концентрации.

**Пример 3.** Чему равна массовая доля водорода и йода, превращающихся в йодоводород, если они взяты в реакцию количеством вещества 1 моль каждый, константа равновесия ( $K_c$ ) при температуре опыта равна 4.

**Решение:** Пусть к моменту наступления равновесия прореагировало по  $x$  моль исходных газообразных веществ, а объем реакционного сосуда 1 л.

Концентрация $C$ , моль/л	$H_2$	+	$I_2$	$\leftrightarrow$	$2 HI$
Начальная, $C_0$	1		1		0
Изменение концентрации в процессе реакции, $\Delta C$	- $x$		- $x$		+ $2x$
Равновесная, $[C]$	(1 - $x$ )		(1 - $x$ )		$2x$

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{(2x)^2}{(1-x)^2} = 4$$

$(2x)^2 = 4(1 - 2x + x^2)$ ;  $x = 0,5$  моль/л, значит,  $\omega(H_2) = \omega(I_2) = 50\%$ .

### **Задачи для самостоятельного решения**

#### **1 уровень (простейшие)**

1. В состоянии равновесия в системе  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{NH}_3$  равновесные концентрации составили, моль/л:  $[\text{N}_2] = 3$ ;  $[\text{H}_2] = 9$ ;  $[\text{NH}_3] = 4$ . Найти исходные концентрации водорода и азота.
2. Вычислите начальные концентрации хлора и оксида углерода(II) в реакции  $\text{CO} + \text{Cl}_2 \leftrightarrow \text{COCl}_2$ , если равновесные концентрации составили, моль/л:  $[\text{Cl}_2] = 0,5$ ;  $[\text{CO}] = 0,3$ ;  $[\text{COCl}_2] = 1,2$ .
3. Равновесные концентрации реакции  $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{SO}_3$  составили, моль/л:  $[\text{SO}_2] = 0,0002$ ;  $[\text{O}_2] = 0,004$ ;  $[\text{SO}_3] = 0,003$ . Найти исходные концентрации кислорода и оксида серы(IV).
4. Вычислите равновесные концентрации веществ в реакции  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \leftrightarrow 2\text{HI}$ , если начальные концентрации, моль/л:  $[\text{H}_2] = 1,2$ ;  $[\text{I}_2] = 0,8$  и известно, что в реакцию вступило 50% водорода.
5. Начальные концентрации веществ в реакции  $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{SO}_3$  были равны, моль/л:  $[\text{SO}_2] = 1,6$ ;  $[\text{O}_2] = 1,2$ . Найти концентрации веществ в момент, когда образовалось 0,6 моль/л  $\text{SO}_3$ .
6. Равновесная смесь веществ в реакции  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \leftrightarrow 2\text{HI}$  содержит в объемных долях ( $\varphi\%$ ): водорода – 32, йода – 38, йодоводорода – 30. Найти начальные концентрации водорода и йода в этих же единицах.

#### **Задачи с использованием константы равновесия, выраженной через молярные концентрации веществ. 2 уровень**

7. В системе  $\text{CO} + \text{Cl}_2 \leftrightarrow \text{COCl}_2$  начальные концентрации, моль/л:  $[\text{CO}] = 0,28$  и  $[\text{Cl}_2] = 0,09$ . Равновесная концентрация:  $[\text{CO}]^* = 0,20$ . Чему равна константа равновесия  $K_c$ ?
8. При  $450^\circ\text{C}$  для реакции:  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \leftrightarrow 2\text{HI}$   $K_c = 50,0$ . Чему равна константа равновесия реакции диссоциации йодоводорода при той же температуре?
9. При  $650^\circ\text{C}$   $K_c = 1$  для реакции:  $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ . В начальный момент времени концентрации углекислого газа и водорода составляли, соответственно, 0,2 и 0,8 моль/л. Найти равновесные концентрации всех веществ.
10. При  $494^\circ\text{C}$   $K_c = 2,2$  для реакции:  $2\text{NO} + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{NO}_2$ . Равновесные концентрации  $[\text{NO}] = 0,02$ ;  $[\text{O}_2] = 0,03$  моль/л. Найти исходные концентрации реагирующих веществ.

#### **Задачи с использованием константы равновесия, выраженной через парциальные давления. 2 уровень**

11. Парциальное давление  $\text{CO}_2$  по достижении равновесия в системе  $\text{C(кр.)} + \text{CO}_2(\text{г.}) \leftrightarrow 2\text{CO}(\text{г.})$  равно 20,26 кПа. Общее давление газовой смеси 101,3 кПа. Определить  $K_p$ .

12.  $\text{CO}$  и  $\text{Cl}_2$  помещены в закрытый сосуд при постоянной температуре. Начальная концентрация веществ 1 моль/л, общее давление смеси 101325 Па. В результате реакции  $\text{CO}(\text{г.}) + \text{Cl}_2(\text{г.}) \leftrightarrow \text{COCl}_2(\text{г.})$  к моменту наступления равновесия осталось 50%  $\text{CO}$ . Каким стало равновесное давление в сосуде?

13. Как изменится давление при наступлении равновесия в процессе Габера  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{NH}_3$ , протекающем в закрытом сосуде при постоянной температуре, если начальные концентрации азота и водорода составили, соответственно, 2 и 6 моль/л, а равновесие наступило, когда прореагировало 10% первоначального количества азота?

14. Равновесный состав газовой смеси, в которой протекает реакция  $2\text{NO} + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{NO}_2$ , составляют ( в объемных процентах,  $\phi$ ):  $\text{NO} - 44$ ,  $\text{O}_2 - 20$ ,  $\text{NO}_2 - 36$ . Давление в системе 1,05 105 Па, а температура  $T = 298 \text{ K}$ . Вычислите  $K_p$  и  $K_c$  реакции.

15. При равновесии в системе  $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ , наступившем при температуре 1323 К и давлении 102300 Па, состав газовой смеси ( в объемных процентах,  $\phi$ ):  $\text{CO}_2 - 12$ ,  $\text{H}_2 - 18$ ,  $\text{CO} - 32$ ,  $\text{H}_2\text{O} - 38$ . Вычислите  $K_p$  и  $K_c$  реакции.

***Связь между константой равновесия химической реакции и основными термодинамическими функциями:  $H$  – энтальпией,  $S$  – энтропией и  $G$  – энергией Гиббса.***

$$\Delta G^0 = - RT \ln K_c \quad (1)$$

Так как  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , можно записать:

$$\Delta H - T\Delta S = - RT \ln K_c \quad (2)$$

Разделив обе части уравнения на  $T$ , получим:

$$R \ln K_c = \Delta S - \Delta H/T \quad (3)$$

Для стандартных условий( температура 298 К и давление 1 атмосфера) после перевода натурального логарифма в десятичный в системе СИ получим следующее соотношение:

$$\Delta G = -19,1 T \lg K_c \text{ или } \lg K_{c,298} = - 0,175 \Delta G^0_{298} \quad (4,5)$$

При  $\Delta G < 0$   $\lg K_c > 0$  и  $K_c > 1$ , следовательно, равновесие сдвинуто вправо.

При  $\Delta G = 0$  оба процесса равновероятны. Температура, при которой  $\Delta G = 0$ , есть температура начала реакции. Она может быть легко найдена из соотношения  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ :

$$T_{\Delta G = 0} = \Delta H / \Delta S \quad (6)$$

При  $\Delta S^0$  и  $\Delta H^0$ , не зависящих от температуры, формула  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  выражает линейную зависимость  $\Delta G$  от температуры. Следовательно, зная константы равновесия реакции при двух температурах, можно вычислить термодинамические параметры. И наоборот, пользуясь табличными значениями термодинамических функций, можно вычислить константу равновесия при заданной температуре:

$$\lg \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H^0}{19,15} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (7) \text{ или}$$

$$\frac{\Delta G_1^0}{T_1} - \frac{\Delta G_2^0}{T_2} = \Delta H^0 \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (8).$$

**Пример 4.** Константы равновесия реакции  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$  при температурах  $727^\circ\text{C}$  и  $927^\circ\text{C}$  равны, соответственно, 1,4 и 0,74. Найдите энергию Гиббса этой реакции и определите ее направление при указанной температуре.

**Решение:** Воспользуемся уравнением (4):

$$\Delta G_1 = -19,1 (727 + 273) \lg 1,4 = -2789 \text{ Дж/моль},$$

$$\Delta G_2 = -19,1 (927 + 273) \lg 0,74 = +2502 \text{ Дж/моль}.$$

Таким образом, в интервале температур  $727 - 927^\circ\text{C}$  значение  $\Delta G$  проходит через нуль, а направление реакции меняется с прямого на обратное.

Следовательно, реакцию следует проводить при температурах, не превышающих  $800^\circ\text{C}$ .

### *Задачи для самостоятельного решения*

#### *3 уровень (комбинированные задачи)*

16. Вычислить температуру, при которой для реакции  $2\text{NO}_2(\text{г.}) \leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_4(\text{г.})$   $K_c = 1$ . В каком направлении сместится реакция, если температура будет меньше найденной? (Изменениями энтальпии и энтропии от температуры пренебречь!)

17. Стандартное изменение энергии Гиббса для реакции  $\text{A} + \text{B} \leftrightarrow \text{AB}$  при  $298 \text{ K}$  равно  $-8 \text{ кДж/моль}$ . Начальные концентрации веществ  $\text{A}$  и  $\text{B}$  равны по  $1 \text{ моль/л}$ . Найти константу равновесия и равновесные концентрации веществ.

18. Константа диссоциации уксусной кислоты равна  $1,75 \cdot 10^{-5}$ . Чему равно изменение энергии Гиббса в процессе диссоциации?

19. Произведение растворимости хлорида серебра при  $25^\circ\text{C}$   $1,6 \cdot 10^{-10}$ , а при  $50^\circ\text{C}$   $1,3 \cdot 10^{-9}$ . Найти энтальпию, энтропию и энергию Гиббса процесса растворения, а также произведение растворимости при  $40^\circ\text{C}$ .

20. Энергия Гиббса реакции  $\text{BaCO}_3(\text{кр.}) \leftrightarrow \text{BaO}(\text{кр.}) + \text{CO}_2(\text{г.})$  в стандартных условиях положительна. При какой температуре станет возможной данная реакция?

21. Константа нестойкости иона при стандартных условиях равна  $6,8 \cdot 10^{-8}$ . Вычислить энергию Гиббса процесса диссоциации и сделать вывод о реакции, которая может самопроизвольно протекать в растворе, содержащем эти ионы и аммиак, при этих условиях

## Контролируемые задания

### 1. Диагностическое корректирующее тестирование по теме «Химическое равновесие»

№	Содержание задания	Варианты ответов		
		а	б	в
1	К какому типу термодинамических систем следует отнести: а) жидкую ртуть и ее пары в термометре; б) чайник на плите с кипящей водой?	Открытая	Закрытая	Изолированная
2	Как влияет катализатор на смещение химического равновесия?	Не влияет	Смещает влево	Смещает вправо
3	В каком случае изменение давления в закрытой системе не влияет на смещение равновесия?	Если объемы газообразных веществ и продуктов реакции равны	Если в системе имеются твердые вещества	Если используется катализатор
4	Смещение равновесия в закрытой реакционной системе подчиняется принципу:	Вант-Гоффа	Ле-Шателье	Гесса
5	В каком направлении сместится равновесие при повышении давления в системе: а) $\text{NO} + \text{Cl}_2 \leftrightarrow 2\text{NOCl}_2$ б) $\text{N}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{NO}$	Вправо	Влево	Не сместится
6	Как следует изменить давление в системе, чтобы сместить равновесие газофазной реакции вправо? а) $2\text{CO} + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{CO}_2$ б) $\text{PCl}_5 \leftrightarrow \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$	Повысить	Понизить	Оставить без изменения
7	В каком направлении сместится равновесие при повышении температуры в системе:	Вправо	Влево	Не сместится

	а) $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \leftrightarrow 2\text{HCl}$ , $\Delta H < 0$ б) $2\text{HBr} \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{Br}_2$ , $\Delta H > 0$			
8	Как следует изменить температуру в системе, чтобы сместить равновесие вправо? а) $\text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \leftrightarrow \text{SO}_3 + Q$ б) $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \leftrightarrow 2 \text{NH}_3 + Q$	Повысить	Понизить	Оставить без изменения
9	Как повлияет увеличение концентрации второго компонента на смещение химического равновесия в системе: $\text{CO}(\text{г.}) + 3 \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{тв.}) \leftrightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{тв.}) + \text{CO}_2(\text{г.})$	Сместится вправо	Сместится влево	Не повлияет
10	Константы равновесия химической реакции $\text{A}_2(\text{г.}) + \text{B}_2(\text{г.}) \leftrightarrow 2\text{C}(\text{г.})$ описываются уравнением:	$\frac{[\text{A}]^2[\text{B}]^2}{[\text{C}]^2}$	$\frac{[\text{C}]^2}{[\text{A}_2][\text{B}_2]}$	$\frac{[\text{C}]^2}{[\text{A}_2][\text{B}]^2}$
11	В растворе, содержащем соли $\text{FeCl}_3$ и $\text{KCN}$ , образуется окрашенное соединение: $\text{FeCl}_3 + 3\text{KCN} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{CN})_3 + 3 \text{KCl}$ Как изменится интенсивность окраски раствора, если в него добавить кристаллы $\text{FeCl}_3$ ?	Усилится	Ослабеет	Не изменится
12	Как объяснить, что карбонат аммония полностью разлагается уже при комнатной температуре?	Реакция идет со значительным увеличением объема	В открытом сосуде газы смешиваются с воздухом и удаляются от твердой поверхности	Карбонат аммония – соль слабого основания и слабой кислоты
13	Плотность ромбической серы 2,06, а моноклинной 1,96 г/см <sup>3</sup> . Как повлияет увеличение давления на равновесные превращения	Образуется ромбическая сера	Образуется моноклинная сера	Равновесное состояние не нарушится

	этих модификаций?			
14	Какое значение энергии Гиббса предполагает наступление химического равновесия в системе?	$\Delta G < 0$	$\Delta G = 0$	$\Delta G > 0$

**2. Задание для самостоятельной работы по теме «Химическое равновесие». (Обязательный минимальный уровень)**

	Вариант			
	I	II	III	IV
а	$\text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_3$ <small>(г) (г) (г)</small> $+101.3 \text{ кДж}$	$2\text{CO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}_2$ <small>(г) (г) (г)</small> $+570.3 \text{ кДж}$	$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ <small>(г) (г) (г)</small> $+9.12 \text{ кДж}$	$\text{C}_2\text{H}_6 \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4$ <small>(г) (г) (г)</small> $\Delta H > 0$
б	$\text{PCl}_5 \rightleftharpoons \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$ <small>(г) (г) (г)</small> $\Delta H = 130 \text{ кДж}$	$\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$ <small>(г) (г) (г)</small> $\Delta H < 0$	$\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ <small>(г) (г)</small> $-23.07 \text{ кДж}$	$\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{COCl}_2 + \text{Q}$ <small>(г) (г) (г)</small>
в	$\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}$ <small>(г) (г) (г)</small> $-180.3 \text{ кДж}$	$2\text{HBr} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{Br}_2$ <small>(г) (г) (г)</small> $-70.46 \text{ кДж}$	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ <small>(г) (г) (г)</small> $(\text{г}) + \text{Q}$	$\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{HCl}$ <small>(г) (г) (г)</small> $\Delta H = -184.5 \text{ кДж}$
г	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{CO} \rightleftharpoons 3\text{Fe} + 4\text{CO}_2 - \text{Q}$ <small>(тв) (г) (тв) (г)</small>	$2\text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2 + \text{Q}$ <small>(г) (тв) (г)</small>	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} \rightleftharpoons 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}_2 - \text{Q}$ <small>(тв) (г) (тв) (г)</small>	$\text{CO} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C} + \text{H}_2\text{O}$ <small>(г) (г) (тв) (г)</small> $+163.6 \text{ кДж}$

Даны схемы обратимых реакций (а – г) с указанием термодинамического теплового эффекта.

1. Запишите выражения для концентрационной константы равновесия каждой реакции.
2. Запишите выражение константы равновесия реакции (в), выраженное через парциальные давления.
3. Укажите условия, при которых равновесие реакций (б) смещается вправо.
4. В какой из реакций изменение давления не влияет на состояние равновесия?
5. Как сместится равновесие реакции (а), если:
  - а)  $\downarrow p$ ;
  - б)  $\uparrow T$ ;

- в) использовать катализатор;  
 г) ввести в реакционную смесь *He* при const p.
6. Для каких реакций одновременное ↓T и ↑p ведет к смещению равновесия в одном направлении?
7. В реакции (а) равновесие наступило, когда концентрации всех веществ составили 2 моль/л. Каковы были исходные концентрации?

### 3. Задание для расчетной контрольной работы

1. Рассчитайте равновесный выход продукта реакции  $3\text{O}_2(\text{г}) \leftrightarrow 2\text{O}_3(\text{г})$ , если известны начальная масса и равновесное количество вещества  $\text{O}_2$ .

Вариант	$m_{\text{нач.}}(\text{O}_2)$ , г	$n_{\text{равн.}}(\text{O}_2)$ , моль
1	25,24	0,64
2	12,56	0,32
3	27,83	0,81
4	18,92	0,51
5	24,81	0,73
6	15,08	0,43

2. Рассчитайте константу равновесия реакции  $3\text{A}(\text{г}) + 4\text{B}(\text{г}) \leftrightarrow \text{C}(\text{г}) + 2\text{D}(\text{г})$ , если при постоянной температуре известны равновесные концентрации веществ (моль/л).

Вариант	[A]	[B]	[C]	[D]
1	0,05	0,21	0,94	0,77
2	0,07	0,32	1,05	0,59
3	0,03	0,15	0,84	0,66
4	0,08	0,41	0,79	0,72
5	0,06	0,28	0,94	0,83
6	0,09	0,37	0,89	0,52

3. По следующим данным при постоянной температуре для реакции  $2\text{NF}_3(\text{г}) + 3\text{H}_2(\text{г}) \leftrightarrow 6\text{HF}(\text{г}) + \text{N}_2(\text{г})$  определите равновесные концентрации фтороводорода и начальные концентрации (моль/л) реагентов.

Вариант	[NF <sub>3</sub> ]	[H <sub>2</sub> ]	[N <sub>2</sub> ]
1	0,86	0,43	1,24
2	1,15	0,72	0,97
3	0,73	1,06	1,36
4	1,25	0,94	0,82
5	0,69	0,88	1,23
6	1,38	1,02	0,78

4. Даны гомогенные реакции. Заданы константы равновесия и начальные концентрации, одинаковые для обоих реагентов. Определите равновесные концентрации всех веществ (моль/л).

Вариант	Реакция	$K_c$	$C_0$ , моль/л
1	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	2,25	0,75
2	$H_2 + SO_3 \leftrightarrow H_2O + SO_2$	1,36	0,65
3	$SO_3 + CO \leftrightarrow SO_2 + CO_2$	1,89	0,95
4	$H_2 + CO_2 \leftrightarrow H_2O + CO$	2,64	1,05
5	$H_2O + SO_2 \leftrightarrow H_2 + SO_3$	1,56	0,45
6	$SO_2 + CO_2 \leftrightarrow SO_3 + CO$	3,06	0,55

### Опорный конспект №7 . Тема: «Ионное произведение воды. Водородный показатель pH»

Самоионизация молекул воды или реакция диссоциации – равновесный процесс - описывается уравнением:



Константа равновесия реакции диссоциации при 22°C:

$$K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = 1,8 \times 10^{-16}$$

В 1 л воды содержится  $n(H_2O) = 1000/18 = 55,56$  моль. Это значительно больше концентраций ионов гидроксила и водорода.

Константа воды или **ионное произведение воды** – выражение:

$$K_w = K [H_2O] = [H^+][OH^-]; \quad K_w(22^\circ C) = 1,8 \times 10^{-16} \times 55,56 = 1 \times 10^{-14}$$

Следовательно,  $[H^+] = [OH^-] = 1 \times 10^{-7}$

**Водородным показателем** является выражение:  $pH = -\lg[H_3O^+]$

(Упрощенно:  $pH = -\lg[H^+]$ ). По аналогии:  $pOH = -\lg[OH^-]$

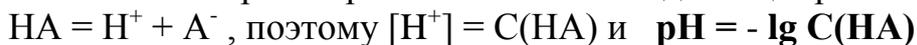
Таким образом, в чистой воде (нейтральная среда) имеем соотношения:

$$\underline{pH = pOH = 7, \quad pH + pOH = 14}$$

$10^0$	Кислая среда	$10^{-7}$	Щелочная среда	$10^{-14}$	$[H_3O^+]$ , моль/л
0		7		14	pH

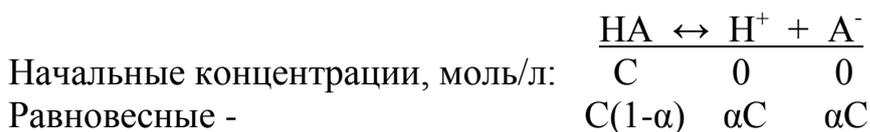
#### 1. pH разбавленных растворов сильных кислот ( $c < 0,05$ моль/л):

Разбавленные растворы сильных кислот диссоциированы нацело:



#### 2. pH растворов слабых кислот и оснований:

Диссоциация слабых кислот – обратимый процесс:



$\alpha$  – степень диссоциации – отношения числа диссоциированных молекул к общему числу взятых молекул. Константа диссоциации  $K = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$

Подставив равновесные значения, имеем:

$$K = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} \quad \text{- закон разведения Оствальда}$$

В состоянии равновесия  $[\text{H}^+] = [\text{A}^-]$ , откуда легко вывести соотношения:

$$1) \quad K = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{HA}]} \Rightarrow [\text{H}^+] = \sqrt{K \times C_K}$$

$$2) \quad K = \frac{[\text{H}^+] \alpha}{1 - \alpha}, \Rightarrow K \approx [\text{H}^+] \times \alpha, \Rightarrow [\text{H}^+] = \frac{K}{\alpha} \quad (\text{при значениях } \alpha \ll 1)$$

$$3) \quad [\text{H}^+] = \alpha \times C$$

### *Задачи для самостоятельного решения*

1. Установите связь между константой и степенью диссоциации слабой кислоты (выведите закон разведения Оствальда) при концентрации раствора C моль/л.
2. Во сколько раз необходимо разбавить раствор слабого электролита АВ, чтобы удвоить степень его диссоциации?
3. Как изменится рН раствора при добавлении к нему равного объема воды?
4. Во сколько раз необходимо увеличить или уменьшить концентрацию водородных ионов, чтобы рН раствора: а) увеличилась на единицу; б) уменьшилась на 2 единицы?
5. Для каких электролитов разбавление их растворов в 10 раз приводит к повышению рН на единицу?
6. Для каких электролитов разбавление их растворов в 10 раз приводит к понижению рН на единицу?
7. В раствор КОН добавлено некоторое количество хлорида аммония. Изменится ли рН раствора и как?
8. Число ионов водорода в растворе в 100 раз больше, чем ионов гидроксила. Чему равен рН раствора?
9. Покажите, что рН водного раствора слабой одноосновной кислоты НА равен:  $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK} + \text{pC}_K)$ , где  $\text{pC}_K = -\lg C(\text{кислоты})$ .
10. Покажите, что рН водного раствора натриевой соли слабой одноосновной кислоты НА равен:  $\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} (\text{pK} - \text{pC}(\text{соли}))$ .

## Опорный конспект №8. Тема: «Произведение растворимости»

Равновесие в насыщенном растворе вещества над его осадком описывается правилом произведения растворимости:

В насыщенном растворе малорастворимого электролита произведение концентраций ионов является постоянной величиной.

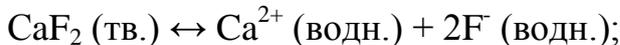
(Сокращенно произведение растворимости принято обозначать  $ПР$ ,  $K_{so}$  или  $K^0_s$ )

Рассмотрим гетерогенное равновесие ОСАДОК  $\leftrightarrow$  РАСТВОР:



**Пример 1.** Найти произведение растворимости фторида кальция, если известно, что насыщенный водный раствор при 25°C содержит 0,0168 г/л растворенного вещества.

**Решение:**



$$ПР = [Ca^{2+}][F^-]^2; \quad M(CaF_2) = 78 \text{ г/моль};$$

Рассчитаем молярные концентрации соли и ионов в насыщенном водном растворе:

$$CaF_2 = 0,0168/78 = 2,15 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}, \quad [Ca^{2+}] = 2,15 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}, \quad [F^-] = 4,30 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л},$$

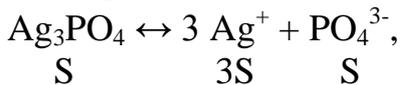
тогда  $ПР = 2,15 \cdot 10^{-4} (4,30 \cdot 10^{-4})^2 = 4,0 \cdot 10^{-11} \text{ моль}^3/\text{л}^3$

**Растворимость вещества (S) связана с произведением растворимости**

$$\text{соотношением: } S = \sqrt[n+m]{ПР/n^n m^m} \quad (2)$$

**Пример 2.** Вычислить растворимость ортофосфата серебра, если  $ПР = 1,3 \times 10^{-20}$ .

**Решение:**



$$ПР = [Ag^+]^3 [PO_4^{3-}] = 27 S^4, \quad S = \sqrt[4]{1,3 \cdot 10^{-20}/27} = 4,7 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$$

**Условие образования осадка малорастворимого вещества:**

$$(K^{m+})^n (A^{n-})^m > ПР \quad (3)$$

(в скобках даны текущие концентрации ионов)

**Пример 3.** Образуется ли осадок при сливании равных объемов 0,02 М растворов хлорида натрия и нитрата таллия?  $ПР(TlCl) = 1,7 \cdot 10^{-4}$ .

**Решение:**

При сливании растворов происходит их разбавление вдвое. Следовательно, в конечном растворе концентрации будут составлять:



$(Tl^+)(Cl^-) = 0,01 \cdot 0,01 = 10^{-4} < ПР$ , следовательно, осадок не образуется.

### Эффект общего иона:

При добавлении одного из ионов в равновесную систему наблюдается смещение равновесия реакции (1) в сторону образования осадка.

Следствие 1. Растворимость любого электролита в растворе, содержащем общий с данным электролитом ион, меньше, чем в воде.

Следствие 2. Степень диссоциации слабых электролитов понижается при наличии в растворе общего иона.

**Пример 4.** Во сколько раз растворимость сульфата бария в 0,01 М растворе хлорида бария меньше, чем в воде? ПР ( $\text{BaSO}_4$ ) =  $1,1 \cdot 10^{-10}$ .

**Решение:**

Рассчитаем растворимость сульфата бария в воде: из уравнения (2) ПР ( $\text{BaSO}_4$ ) =  $S^2$ ,

$$S = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-10}} = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Пусть растворимость сульфата бария в растворе хлорида бария равна  $Y$  моль/л, тогда  $[\text{SO}_4^{2-}] = Y$  моль/л, а  $[\text{Ba}^{2+}] = Y + 0,01$  моль/л. Подставим эти значения в (1):

ПР ( $\text{BaSO}_4$ ) =  $[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$  ;  $(Y + 0,01) \cdot Y \sim 1,1 \cdot 10^{-10}$ . Растворимость сульфата бария в воде около  $10^{-5}$  моль/л, а в растворе хлорида бария еще ниже, поэтому значением  $Y$  в скобках можно пренебречь:

$$0,01 Y = 1,1 \cdot 10^{-10}, Y = 1,1 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л.}$$

$S/Y = 1,05 \cdot 10^{-5} / 1,1 \cdot 10^{-8} \sim 1000$ , таким образом, в растворе хлорида бария растворимость меньше, чем в воде в 1000 раз.

### Фракционное или дробное осаждение

Осаждение ионов из смеси происходит в той последовательности, в какой достигается произведение растворимости малорастворимых электролитов, образующихся при действии реактива-осадителя.

Если раствор содержит два иона, способные осаждаться при добавлении осадителя, то оба осадка одновременно будут выпадать только при условии, что концентрации ионов относятся между собой как произведения растворимости образующихся осадков. В противном случае в осадок выпадет только одно, наименее растворимое, вещество.

$$(\text{K}^{n+})^1 / (\text{K}^{n+})^{11} = \text{ПР}(\text{K}_m^1 \text{A}_n) / \text{ПР}(\text{K}_m^{11} \text{A}_n) \quad (4)$$

**Пример 5.** При каком соотношении концентраций ионов  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  их сульфаты будут осаждаться одновременно? ПР ( $\text{SrSO}_4$ ) =  $3,6 \cdot 10^{-7}$ , ПР ( $\text{BaSO}_4$ ) =  $10^{-10}$

**Решение:**

В соответствии с уравнением (4)  $(\text{Sr}^{2+}) / (\text{Ba}^{2+}) = \text{ПР}(\text{SrSO}_4) / \text{ПР}(\text{BaSO}_4)$ ;  
 $3,6 \cdot 10^{-7} / 10^{-10} = 3600$

### Условие растворения осадка

Для растворения какого-либо осадка необходимо связать один из посылаемых им в раствор ионов другим ионом, который образовывал бы с ним малодиссоциирующее соединение.

**Пример 6.** Почему гидроксид магния растворим в хлориде аммония?

**Решение:**

Осадок гидроксида магния находится в равновесии с ионами в растворе:  
 $\text{Mg}(\text{OH})_2 \leftrightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^-$ .

Хлорид аммония диссоциирует в водном растворе:  $\text{NH}_4\text{Cl} \leftrightarrow \text{Cl}^- + \text{NH}_4^+$ .  
В результате аммоний-катион связывает гидроксид-ион в малодиссоциирующее соединение.

### Контролируемые задания

#### 1. Вопросы для обсуждения

1.1. При каких условиях осадки

-выпадают,

-растворяются,

находятся в равновесии с насыщенным раствором?

1.2. Как связаны между собой произведение растворимости и растворимость для бинарных трех-, четырех- и пятиионных труднорастворимых электролитов?

1.3. Как влияет на растворимость вещества введение в его насыщенный раствор одноименного иона?

1.4. В каких случаях происходит растворение осадков с образованием комплексных соединений?

#### 2. Задачи аналитического характера

1. Предлагаемые пары веществ имеют одинаковые значения произведения растворимости. Не проводя расчетов, установите, одинаковы или различны их растворимости? Для какого вещества в каждом наборе растворимость выше? а)  $\text{TlBrO}_3$  и  $\text{Pb}(\text{BrO}_3)_2$ , б)  $\text{Tl}_2\text{SO}_3$  и  $\text{KIO}_4$ , в)  $\text{BaCO}_3$  и  $\text{BaWO}_4$ , г)  $\text{AgReO}_4$  и  $\text{AgBrO}_3$ .

2. Не проводя вычислений, расположите вещества каждого набора в порядке увеличения растворимости в воде. Почему для оценки их растворимости можно использовать справочные значения произведения растворимости?

а)  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgI}$ ,  $\text{AgCl}$ ; б)  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ ; в)  $\text{PbS}$ ,  $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{PbCrO}_4$ ;  
г)  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaWO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ ; д)  $\text{TlI}$ ,  $\text{TlCl}$ ,  $\text{TlBr}$ .

3. Укажите, осадок какого вещества появится раньше при добавлении (по каплям) раствора первого вещества к эквимольной смеси второго и третьего вещества каждого набора?

а)  $K_2S$  к  $[Pb(NO_3)_2 + Mn(NO_3)_2]$ ; б)  $NaOH$  к  $[CuCl_2 + FeCl_2]$   
 в)  $CaCl_2$  к  $[Na_2CO_3 + Na_2SO_4]$ ; г)  $AgNO_3$  к  $[KSCN + KBrO_3]$

(При решении заданий 2.2 и 2.3 воспользуйтесь справочными данными значений произведения растворимости).

### 3. Расчетные задачи повышенной сложности

- Сколько литров воды потребовалось бы для растворения 1 мг сульфида меди?  $IP = 8,5 \cdot 10^{-45}$ .
- Можно ли превратить сульфат бария, находящийся в виде осадка, в карбонат бария непосредственно? Если да, то каким образом?
- Во сколько раз изменится растворимость карбоната бария после добавления к 1л насыщенного раствора  $BaCO_3$  1г карбоната натрия? Объясните, исходя из принципа Ле-Шателье.
- Карбонат кальция практически нерастворим в воде, но хорошо растворяется в растворе соляной кислоты. Объясните этот факт на основе принципа Ле-Шателье.
- Как можно объяснить, что сульфид железа (+2) растворим, сульфид меди (+2) нерастворим в соляной кислоте, тогда как оба сульфида растворимы в азотной кислоте?
- К раствору, с концентрацией 0,001 моль/л сульфида натрия и 0,1 моль/л гидроксида натрия добавили каплю раствора нитрата меди (+2) с концентрацией 1 моль/л. Образуется ли осадок и какой?  $IP (CuS) = 8,5 \cdot 10^{-45}$ ,  $IP (Cu(OH)_2) = 2,2 \cdot 10^{-20}$ .
- В 1л раствора содержится по 0,5 г хлорида кальция и нитрата свинца. Какой осадок выпадет первым при добавлении карбоната натрия, если  $IP(CaCO_3) = 4,8 \cdot 10^{-9}$ , а  $IP(PbCO_3) = 3,3 \cdot 10^{-14}$ .

### 4. Задания для контрольной работы

№	Содержание задания	Вариант			
		1	2	3	4
1	Вычислить произведение растворимости соли, если задана концентрация (моль/л) катиона в насыщенном растворе	$BaSO_4$ $2,45 \cdot 10^{-3}$	$AgI$ $1,2 \cdot 10^{-8}$	$PbBr_2$ $2,7 \cdot 10^{-2}$	$BaCO_3$ $8,9 \cdot 10^{-4}$
2	Вычислить	$Ag_3PO_4$	$PbCl_2$	$Ag_2SO_4$	$PbI_2$

	растворимость соли, если известно значение произведения растворимости.	$1,3 \cdot 10^{-20}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$7,7 \cdot 10^{-5}$	$8,7 \cdot 10^{-9}$
<b>3</b>	Выпадет ли осадок, если слили два раствора с известными концентрациями и объемами, а также дано значение произведения растворимости	1 мл 0,2 Н $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и 2 мл 0,01 Н $\text{NaCl}$ $\text{PP}(\text{PbCl}_2)=1,7 \cdot 10^{-5}$	5 мл 0,01 Н $\text{AgNO}_3$ и 5 мл 0,01 Н $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ $\text{PP}(\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)=2 \cdot 10^{-7}$	6 мл 0,001 М $\text{CaCl}_2$ и 3 мл 0,001 М $\text{Na}_2\text{CO}_3$ $\text{PP}(\text{CaCO}_3)=4,8 \cdot 10^{-9}$	4 мл $10^{-4}$ Н $\text{SrCl}_2$ и 4 мл $10^{-5}$ Н $\text{K}_2\text{SO}_4$ $\text{PP}(\text{SrSO}_4)=3,2 \cdot 10^{-7}$

### Приложение

Таблица 1. Давление насыщенного водяного пара при различных температурах

Температура, $^{\circ}\text{C}$	Давление, Р, Па	Температура, $^{\circ}\text{C}$	Давление, Р, Па	Температура $^{\circ}\text{C}$	Давление, Р, Па
0	610,4	14	1598,5	28	3780,0
1	657,2	15	1705,2	29	4005,0
2	705,2	16	1817,2	30	4242,2
3	757,3	17	1937,1	32	4753,0
4	813,3	18	2065,1	34	5318,0
5	871,9	19	2197,1	36	5940,0
6	934,6	20	2338,4	38	6623,0
7	1001,2	21	2486,4	40	7374,0
8	1073,2	22	2643,7	50	12334,0
9	1147,8	23	2809,1	60	19920,0
10	1227,9	24	2983,7	70	31160,0

11	1311,9	25	3167,7	80	43360,0
12	1402,5	26	3361,0	90	70100,0
13	1497,2	27	3565,0	100	101325,0

Таблица 2. Константы диссоциации слабых электролитов в водных растворах при 25°C

№	Электролит (неорганические соединения)	K	pK	№	Электролит (органические кислоты)	K	pK
1	HNO <sub>2</sub>	4 · 10 <sup>-4</sup>	4,59	10	Муравьиная НСООН	1,8 · 10 <sup>-4</sup>	3,74
2	NH <sub>4</sub> OH	1,8 · 10 <sup>-5</sup>	4,75	11	Уксусная СН <sub>3</sub> СООН	1,8 · 10 <sup>-5</sup>	4,75
3	H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	2,2 · 10 <sup>-10</sup> 1,6 · 10 <sup>-12</sup>	9,66 11,80	12	Гликолевая НОСН <sub>2</sub> СООН	1,5 · 10 <sup>-4</sup>	3,83
4	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	1,6 · 10 <sup>-2</sup> 6,3 · 10 <sup>-8</sup>	1,80 7,21	13	Молочная СН <sub>3</sub> СНСООН ОН	1,4 · 10 <sup>-4</sup>	3,86
5	H <sub>2</sub> S	6 · 10 <sup>-8</sup> 1 · 10 <sup>-14</sup>	7,22 14,00	14	Хлоруксусная СlСН <sub>2</sub> СООН	1,4 · 10 <sup>-3</sup>	2,87
6	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4,5 · 10 <sup>-7</sup> 4,7 · 10 <sup>-11</sup>	6,35 10,33	15	Бензойная С <sub>6</sub> Н <sub>5</sub> СООН	6,1 · 10 <sup>-5</sup>	4,21
7	НСlО	5,0 · 10 <sup>-8</sup>	7,30	16	Фенол С <sub>6</sub> Н <sub>5</sub> ОН	1,0 · 10 <sup>-10</sup>	10,00
8	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	7,5 · 10 <sup>-3</sup> 6,3 · 10 <sup>-8</sup> 1,3 · 10 <sup>-12</sup>	2,12 7,20 11,89	17	Щавелевая НООС-СООН	5,4 · 10 <sup>-2</sup> 5,4 · 10 <sup>-5</sup>	1,27 4,27
9	HCN	7,9 · 10 <sup>-10</sup>	9,10	18	Акриловая СН <sub>2</sub> =СНСООН	5,5 · 10 <sup>-5</sup>	4,26

Таблица 3. Ионное произведение воды при различной температуре

№	Температура, °С	Ионное произведение воды, К×10 <sup>14</sup>	№	Температура, °С	Ионное произведение воды, К×10 <sup>14</sup>
---	--------------------	----------------------------------------------------	---	--------------------	----------------------------------------------------

1	15	0,4505	7	45	4,018
2	20	0,6809	8	50	5,474
3	25	1,008	9	55	7,297
4	30	1,469	10	60	9,614
5	35	2,090	11	100	59,0
6	40	2,919			

Таблица 4.  $\Delta H_{f,m}^0$  (298) некоторых веществ, кДж/моль.

CH <sub>4</sub> (г.)	-74,9	CO(г.)	-110,5	H <sub>2</sub> O(г.)	-241,8
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (г.)	226,8	CO <sub>2</sub> (г.)	-393,5	H <sub>2</sub> O(ж.)	-285,8
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH(г.)	-277,6	HCl(г.)	-92,3	H <sub>2</sub> S(г.)	-21,0
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> (г.)	-1273,0	HI(г.)	26,6	SO <sub>2</sub> (г.)	-296,9

Таблица 5. Стандартные энтальпии  $\Delta H_{f,m}^0$ , энтропии  $S_{f,m}^0$  и энергии Гиббса  $\Delta G_{f,m}^0$  образования некоторых веществ.

Вещество	$\Delta H_{f,m}^0$ (298), кДж/моль	$S_{f,m}^0$ Дж/(моль К)	$\Delta G_{f,m}^0$ (298), кДж/моль
CH <sub>3</sub> OH (ж)	-238,6	127	-166
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (ж)	-278	161	-174,2
Глицерин, C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> (ж)	-671	205	-479
CH <sub>3</sub> COOH (ж)	-487	160	-392
Глюкоза (раствор), C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	-1263,8	269,5	-917,0
Глюкоза (кристал.), C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	-1274,5	212,1	-910,6
CH <sub>3</sub> CHОНСООН-молочная кислота, раствор	-686	222	-539
CO <sub>2</sub> (г)	-393,5	214	-394,4
H <sub>2</sub> O (ж)	-285,8	70	-237
H <sub>2</sub> O (г)	-242	189	-229

