

+МЕЖГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«БЕЛОРУССКО-РОССИЙСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра «Технологии металлов»

ХИМИЯ

*Методические рекомендации к практическим занятиям
для студентов всех специальностей и направлений подготовки
очной и заочной форм обучения*

Часть 1



Могилев 2026

УДК 54
ББК 24
Х46

Рекомендовано к изданию
учебно-методическим отделом
Белорусско-Российского университета

Одобрено кафедрой «Технологии металлов» «26» января 2026 г.,
протокол № 11

Составители: ст. преподаватель И. Р. Довгушева;
канд. биол. наук И. А. Лисовая;
ст. преподаватель С. В. Жукова

Рецензент канд. техн. наук, доц. Е. В. Ильюшина

Методические рекомендации к практическим занятиям по дисциплине «Химия» предназначены для студентов всех специальностей и направлений подготовки очной и заочной форм обучения. Содержат краткий теоретический материал пяти тем, а также примеры решения задач, контрольные вопросы и задачи для самостоятельного решения.

Учебное издание

ХИМИЯ

Часть 1

Ответственный за выпуск	Д. И. Якубович
Корректор	И. В. Голубцова
Компьютерная верстка	Н. П. Полевнича

Подписано в печать . Формат 60×84/16. Бумага офсетная. Гарнитура Таймс.
Печать трафаретная. Усл. печ. л. . Уч.-изд. л. . Тираж 26 экз. Заказ №

Издатель и полиграфическое исполнение:
Межгосударственное образовательное учреждение высшего образования
«Белорусско-Российский университет».
Свидетельство о государственной регистрации издателя,
изготовителя, распространителя печатных изданий
№ 1/156 от 07.03.2019.
Пр-т Мира, 43, 212022, г. Могилев.

© Белорусско-Российский
университет, 2026

Содержание

Введение.....	4
1 Классы неорганических соединений... ..	5
2 Основные понятия и законы химии.....	13
3 Энергетика химических процессов.....	21
4 Химическая кинетика и равновесие.....	29
5 Электролитическая диссоциация. Реакции ионного обмена.....	36
Список литературы.....	44

Введение

Изучение химии как одной из важнейших фундаментальных наук необходимо для формирования у студентов технических вузов целостного естественно-научного мировоззрения. Инженер должен обладать достаточными знаниями в области химии, поскольку это способствует развитию логического мышления, позволяет получить современное научное представление о веществе как одном из видов движущейся материи, о механизме и условиях превращения одних веществ в другие. Химические процессы являются основой многих производств, где требуются детальные расчеты материального баланса: расход сырья, выход продукции, производственные потери и т. п.

Курс химии будет благополучно усвоен только при систематической работе, изучение должно сопровождаться выполнением упражнений и решением задач. Решение задач и выполнение различных упражнений – эффективная и увлекательная форма учебной работы, один из лучших методов прочного усвоения, проверки и закрепления теоретического материала.

Практические занятия по дисциплине «Химия» проводятся с целью закрепления материала, который излагается на лекциях и самостоятельно прорабатывается студентами.

В части 1 методических рекомендации к практическим занятиям по дисциплине «Химия» содержится краткий теоретический материал пяти тем курса:

- 1) классы неорганических соединений;
- 2) основные понятия и законы химии;
- 3) энергетика химических процессов;
- 4) химическая кинетика и равновесие;
- 5) электролитическая диссоциация. Реакции ионного обмена.

Методические рекомендации в сжатой форме знакомят студентов с основными теоретическими положениями указанных тем, включают в себя алгоритмы решения расчетных задач различного типа, а также контрольные вопросы и задачи для самостоятельного решения.

Использование методических рекомендаций обеспечит системность, последовательность и эффективность освоения материала студентами, поможет преподавателю организовать групповую и самостоятельную работу обучающихся на занятии, а также при организации внеаудиторной самостоятельной работы студентов.

1 Классы неорганических соединений

1.1 Краткий теоретический материал

Все вещества делятся на *простые* и *сложные*. Простые вещества состоят из атомов одного элемента, в состав сложных входит два или более элементов. Простые вещества условно делят на *металлы* и *неметаллы*.

Неорганические вещества разделяются на классы либо по составу (двухэлементные или бинарные соединения и многоэлементные соединения; кислородсодержащие, азотсодержащие и т. д.), либо по химическим свойствам, т. е. по их функциональным признакам (кислотно-основным, окислительно-восстановительным и т. д.).

Классификация по химическим свойствам.

1.1.1 Оксиды.

Оксиды – соединения, состоящие из двух элементов, одним из которых является кислород в степени окисления – 2.

Номенклатура (примеры): CaO – оксид кальция, SO₃ – оксид серы (VI), SO₂ – оксид серы (IV).

По функциональным признакам оксиды подразделяются на *солеобразующие* и *несолеобразующие (безразличные)*. Солеобразующие оксиды, в свою очередь, делятся на *основные, кислотные и амфотерные* (таблицы 1.1 и 1.2)

Несолеобразующие (безразличные) оксиды не имеют соответствующих гидратов, которые бы являлись кислотами или основаниями. Примеры: NO, N₂O, CO, SiO. Такие оксиды не проявляют ни кислотных, ни основных свойств.

Таблица 1.1 – Классификация солеобразующих оксидов по их кислотно-основному характеру

Солеобразующие оксиды		
Основные	Амфотерные	Кислотные
Гидраты* основных оксидов – основания	Гидраты амфотерных оксидов – амфотерные гидроксиды	Гидраты кислотных оксидов – кислоты
Основные оксиды образованы металлами, причем степень окисления металла в оксиде, как правило, равна +1 или +2. Na ₂ O, MgO, MnO Существуют исключения, например: BeO, ZnO, SnO (относятся к амфотерным оксидам)	Амфотерные оксиды образованы металлами, причем степень окисления металла в оксиде равна +3 или +4. Al ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ , MnO ₂ Исключение: BeO, ZnO, SnO – амфотерные оксиды	Кислотные оксиды образованы: неметаллами P ₂ O ₅ , CO ₂ , SO ₃ металлами, причем степень окисления металла в оксиде равна +5, +6, +7 V ₂ O ₅ , CrO ₃ , Mn ₂ O ₇
Примечание – * – гидраты – продукты соединения с водой, получаемые присоединением воды к данному веществу прямо или косвенно		

Таблица 1.2 – Химические свойства солеобразующих оксидов

Солеобразующие оксиды		
Основные	Амфотерные	Кислотные
Реакции соединения с водой (процесс гидратации)		
С водой реагируют оксиды щелочных и щелочноземельных металлов (Li_2O, Na_2O, K_2O, Rb_2O, Cs_2O, CaO, SrO, BaO). В результате образуются щелочи: $\text{Li}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{LiOH}$ $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca(OH)}_2$ В различной степени могут реагировать с водой и другие основные оксиды, например $\text{La}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{La(OH)}_3$ $\text{MgO} + \text{H}_2\text{O (пар)} = \text{Mg(OH)}_2$	Амфотерные оксиды с водой не реагируют	Кислотные оксиды реагируют с водой. Образуются кислоты: $\text{P}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_3\text{PO}_4$ $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HNO}_3$ $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$ $\text{Cl}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HClO}_4$ Исключение: SiO_2 с водой не реагирует
Реакции образования солей		
Основные оксиды реагируют с кислотами с образованием соли и воды: $\text{MgO} + 2\text{HCl} = \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{S} = \text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{BaO} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	Амфотерные оксиды реагируют как с кислотами с образованием солей и воды, так и со щелочами с образованием солей и воды: $\text{ZnO} + 2\text{HNO}_3 = \text{Zn(NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$ Цинк – в катионной форме. сплавы $\text{ZnO} + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{ZnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ Цинк входит в состав аниона кислотного остатка цинката натрия	Кислотные оксиды реагируют с основаниями с образованием солей и воды: $\text{CO}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Cu(OH)}_2 + \text{CO}_2 = (\text{CuOH})_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
Основные и кислотные оксиды реагируют друг с другом с образованием солей:		
Основные оксиды взаимодействуют с кислотными оксидами: $\text{BaO} + \text{P}_2\text{O}_5 = \text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ $\text{CaO} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3$	Амфотерные оксиды взаимодействуют как с кислотными, так и с основными оксидами: $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{SiO}_2 = \text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3$ ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$) $\text{BeO} + \text{K}_2\text{O} = \text{K}_2\text{BeO}_2$	Кислотные оксиды взаимодействуют с основными оксидами: $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{Na}_2\text{O} = 2\text{NaNO}_3$

1.1.2 Гидроксиды.

Гидроксиды – неорганические соединения того или иного элемента с кислородом и водородом. Гидроксиды можно рассматривать как продукты соединения (прямого или косвенного) соответствующих оксидов с водой, хотя значительная часть оксидов с водой непосредственно не взаимодействует.

Гидроксиды могут быть основными (основания), кислотными (кислород-содержащие кислоты) и амфотерными. Основные гидроксиды проявляют свойства оснований – NaOH, Ba(OH)₂ и т. п.; кислотные гидроксиды проявляют свойства кислот – HNO₃, H₃PO₄ и т. п.; амфотерные гидроксиды способны в зависимости от условий проявлять как основные, так и кислотные свойства – Zn(OH)₂, Al(OH)₃ и т. п.

1.1.2.1 Основания.

Основания – это сложные соединения, состоящие, как правило, из металла и одной или нескольких гидроксильных групп. Классификация оснований и их химические свойства представлены в таблицах 1.3 и 1.4. Основания при диссоциации в водных растворах дают только один вид анионов – гидроксид-анионы OH⁻:



Номенклатура (примеры): LiOH – гидроксид лития, Ca(OH)₂ – гидроксид кальция, Fe(OH)₂ – гидроксид железа (II), Fe(OH)₃ – гидроксид железа (III).

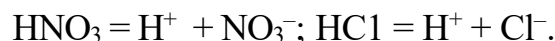
Таблица 1.3 – Классификация оснований по различным критериям

1 По растворимости в воде*	
Растворимые в воде основания (щелочи) – образованы щелочными и щелочно-земельными металлами: LiOH, NaOH, CsOH, Sr(OH) ₂ , KOH, RbOH, Ba(OH) ₂ , Ra(OH) ₂ . Гидроксид таллия TlOH также относится к щелочам	Нерастворимые – все остальные основания относятся к нерастворимым (например, Cu(OH) ₂ , Mn(OH) ₂ и т. д.)
2 По количеству гидроксогрупп в формульной единице. Число гидроксильных групп, способных обмениваться на кислотный остаток, определяет кислотность основания	
Однокислотные: LiOH, KOH, NaOH, RbOH, CsOH, а также гидроксид аммония NH ₄ OH	Многокислотные: Ba(OH) ₂ , Mn(OH) ₂ , La(OH) ₃
3 По степени электролитической диссоциации	
Сильные Основания, образованные элементами s-семейства, кроме Be и Mg: LiOH, NaOH, KOH, RbOH, Ba(OH) ₂ , Sr(OH) ₂ , CsOH, Ca(OH) ₂	Слабые Все остальные основания, а также NH ₄ OH
Примечание – * – растворимое основание NH ₄ OH является слабым основанием, тогда как Ca(OH) ₂ относится к малорастворимым соединениям, но является сильным основанием	

Таблица 1.4 – Химические свойства оснований

Щелочи	Нерастворимые основания
Все основания реагируют с кислотами (реакция нейтрализации)	
$2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cr}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl} = \text{CrCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
Основания реагируют с кислотными оксидами с образованием соли и воды: $6\text{KOH} + \text{P}_2\text{O}_5 = 2\text{K}_3\text{PO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$	
Щелочи реагируют с растворами солей, если один из продуктов реакции <i>выпадает в осадок</i> (т. е. если образуется нерастворимое соединение): $\text{CuSO}_4 + 2\text{KOH} = \text{Cu}(\text{OH})_2\downarrow + \text{K}_2\text{SO}_4$ $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Ba}(\text{OH})_2 = 2\text{NaOH} + \text{BaSO}_4\downarrow$	Нерастворимые в воде основания и амфотерные гидроксиды разлагаются при нагревании на соответствующий оксид и воду: $\text{Mn}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{MnO} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Cu}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$
Щелочи можно обнаружить индикатором. В щелочной среде: лакмус – синий, фенолфталеин – малиновый, метиловый оранжевый – желтый	–

1.1.2.2 Кислоты. Кислоты – это вещества, состоящие из атомов водорода и кислотного остатка. При диссоциации в водных растворах дают только один вид катионов – катионы водорода H^+ :



Кислоты классифицируют по их силе, по основности и по наличию или отсутствию кислорода в составе кислоты.

Классификация кислот по содержанию кислорода:

- бескислородные (HCl , HBr , HI , H_2S , HCN);
- кислородсодержащие (H_2SO_4 , HNO_3 , H_3PO_4).

Классификация кислот по числу атомов водорода в молекуле кислоты, способных замещаться атомами металлов (по основности):

- одноосновные (HCl , HBr , HI , HNO_3);
- двухосновные (H_2SO_4 , H_2SO_3 , H_2CO_3 , H_2S);
- трехосновные (H_3PO_4 , H_3AsO_4).

Кислоты также можно классифицировать и по другим признакам.

Классификация кислот по степени диссоциации:

- слабые (H_2S , H_2SiO_3 , H_2CO_3 , CH_3COOH и т. д.);
- сильные (HCl , HBr , HI , HNO_3 , H_2SO_4).

По растворимости:

- растворимые в воде (H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , CH_3COOH);
- нерастворимые в воде (H_2SiO_3).

По стабильности:

- стабильные (H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4);
- нестабильные (H_2CO_3 , H_2SO_3 , HNO_2).

По летучести:

- летучие (HCl , HNO_3 , CH_3COOH);

– нелетучие (H_2SO_4 , H_3PO_4 , H_2SiO_3).

Номенклатура важнейших кислот и соответствующих им кислотных остатков представлена в таблице 1.5.

Таблица 1.5 – Важнейшие кислоты и кислотные остатки

Кислота		Кислотный остаток	
Название	Формула	Название	Формула
Марганцовая	HMnO_4	Перманганат	MnO_4^-
Азотная	HNO_3	Нитрат	NO_3^-
Азотистая	HNO_2	Нитрит	NO_2^-
Фосфорная	H_3PO_4	Фосфат	PO_4^{3-}
Фосфористая	H_3PO_3	Фосфит	PO_3^{3-}
Серная	H_2SO_4	Сульфат	SO_4^{2-}
Сернистая	H_2SO_3	Сульфит	SO_3^{2-}
Сероводородная	H_2S	Сульфид	S^{2-}
Родановодородная	HCNS	Роданид	CNS^-
Ванадиевая	HVO_3	Ванадат	VO_3^-
Угольная	H_2CO_3	Карбонат	CO_3^{2-}
Кремниевая	H_2SiO_3	Силикат	SiO_3^{2-}
Уксусная	CH_3COOH	Ацетат	CH_3COO^-
Хлороводородная (соляная)	HCl	Хлорид	Cl^-
Фтороводородная (плавиковая)	HF	Фторид	F^-
Бромоводородная	HBr	Бромид	Br^-

1.1.2.3 Амфотерные гидроксиды – гидроксиды, проявляющие как основные, так и кислотные свойства, т. е. реагирующие, соответственно, как с кислотами, так и со щелочами. Амфотерному оксиду соответствует амфотерный гидроксид: например, $\text{ZnO} - \text{Zn}(\text{OH})_2$ или H_2ZnO_2 ; $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Al}(\text{OH})_3$ или H_3AlO_3 (HAlO_2).

Амфотерные гидроксиды практически нерастворимы в воде. И основные, и кислотные свойства таких гидроксидов выражены слабо. Они одновременно являются и слабыми кислотами, и слабыми основаниями. Для поливалентных металлов экспериментально подтверждено правило – с увеличением степени окисления характер оксидов и соответствующих им гидроксидов меняется от основного через амфотерный к кислотному. Зависимость характера оксидов от степени окисления на примере хрома представлена в таблице 1.6.

Основной характер оксидов и гидроксидов элементов одной подгруппы усиливается с возрастанием порядкового номера элемента (при сравнении оксидов и гидроксидов элементов в одной и той же степени окисления). Например, N_2O_3 , P_2O_3 , As_2O_3 – кислотные оксиды, Sb_2O_3 – амфотерный оксид, Bi_2O_3 – основной оксид.

Таблица 1.6 – Зависимость характера оксидов и соответствующих им гидроксидов от степени окисления элемента

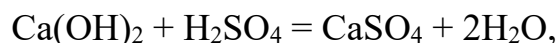
Характерные степени окисления	Cr ⁺²	Cr ⁺³	Cr ⁺⁶
Оксид	CrO	Cr ₂ O ₃	CrO ₃
Гидроксид	Cr(OH) ₂	Cr(OH) ₃	H ₂ CrO ₄
Характер	Основной	Амфотерный	Кислотный

1.1.3 Соли.

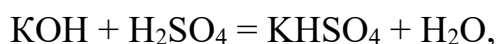
К *солям* относятся вещества, состоящие из катионов металла (аммония) и кислотного остатка, диссоциирующие в водных растворах с образованием, соответственно, катионов металлов и анионов кислотного остатка. Например,



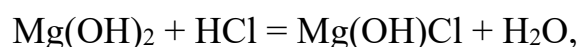
Соли можно рассматривать как продукты замещения атомов водорода в кислоте атомами металлов (или группами атомов, например, группой атомов NH₄) или как продукты замещения гидроксогрупп в основном гидроксиде кислотными остатками. При полном замещении получаются *средние* (или *нормальные*) соли. При неполном замещении водорода кислоты получаются *кислые* соли, при неполном замещении гидроксогрупп основания – *основные* соли. Ясно, что кислые соли могут быть образованы только кислотами, основность которых равна двум или больше, а основные соли – гидроксидами, содержащими не менее двух гидроксогрупп. Примеры образования солей:



CaSO₄ (сульфат кальция) – средняя соль;



KHSO₄ (гидросульфат калия) – кислая соль;



Mg(OH)Cl (хлорид гидроксомагния) – основная соль.

Соли, образованные двумя металлами и одной кислотой, называются *двойными* солями; соли, образованные одним металлом и двумя кислотами, – *смешанными* солями. Примером двойной соли может служить сульфат калия-алюминия (алюмокалиевые квасцы) KAl(SO₄)₂·12H₂O. К смешанным солям относится, например, хлорид-гипохлорит кальция CaCl(OCl) (или CaOCl₂) – кальциевая соль соляной (HCl) и хлорноватистой (HOCl) кислот.

Согласно современным номенклатурным правилам, *названия* солей образуются из названия аниона в именительном падеже и названия катиона в родительном падеже. Название аниона состоит из корня латинского наименования кислотообразующего элемента, окончания и, если необходимо, приставки. Для названия катиона используется русское наименование соответ-

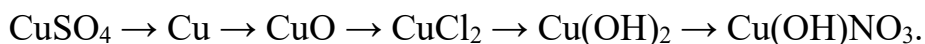
вующего металла или группы атомов; при этом, если необходимо, указывают (в скобках римскими цифрами) степень окисления металла.

Названия кислых солей образуют так же, как и средних, но при этом к аниону добавляют приставку «гидро», указывающую на наличие незамещенных атомов водорода, число которых обозначают греческими числительными (ди, три и т. д.). Например: $\text{Ba}(\text{HCO}_3)_2$ – гидрокарбонат бария, NaH_2PO_4 – дигидрофосфат натрия.

Названия основных солей также образуют подобно названию средних солей, но при этом к катиону добавляют приставку «гидроксо», указывающую на наличие незамещенных гидроксогрупп. Например: FeOHCl – хлорид гидроксожелеза (II), $(\text{NiOH})_2\text{SO}_4$ – сульфат гидроксоникеля (II), $\text{Al}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ – нитрат дигидроксоалюминия.

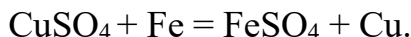
1.2 Примеры решения задач

Задача 1. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:

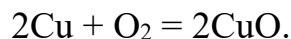


Решение

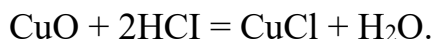
1 Медь можно получить из соли меди (II) по реакции замещения:



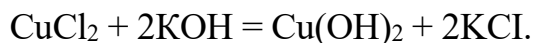
2 Оксид меди (II) получим, сжигая медь в кислороде:



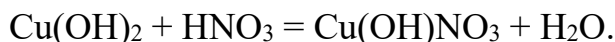
3 Оксид меди (II) растворяется в соляной кислоте, образуя хлорид меди (II):



4 Гидроксид меди (II) можно получить, добавив к раствору хлорида меди (II) раствор щелочи:



5 Основная соль – гидроксонитрат меди (II) – получится при обработке гидроксида меди (II) азотной кислотой, взятой в количестве, достаточном для замещения одной гидроксогруппы, т. е. 1 моль HNO_3 на 1 моль $\text{Cu}(\text{OH})_2$:

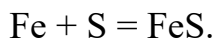


Задача 2. Приведите примеры образования соли:

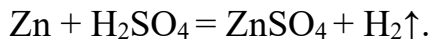
- 1) из двух простых веществ;
- 2) из простого и сложного вещества.

Решение

1 Железо при нагревании с серой образует сульфид железа (II):



2 Соли образуются при растворении металлов в кислотах:

**1.3 Задачи для самостоятельного решения**

1 Какие из перечисленных ниже оксидов способны взаимодействовать с кислотами: Cr_2O_3 , ZnO , N_2O , CaO , P_2O_5 , CO_2 , SiO_2 , MgO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 ? Составьте соответствующие уравнения реакций их взаимодействия с соляной кислотой.

2 Составьте уравнения реакций взаимодействия с водой следующих оксидов: P_2O_5 , Na_2O , SO_3 , N_2O_5 , CaO , CrO_3 . К какому классу соединений относятся полученные вещества?

3 Какие из перечисленных ниже оксидов взаимодействуют со щелочами: CrO_3 , ZnO , P_2O_5 , SiO_2 , NiO , SO_3 , BaO , BeO ? Составьте соответствующие уравнения реакций их взаимодействия с гидроксидом калия.

4 Какие соли называют средними, кислыми, основными? Какие из перечисленных солей относятся к средним, кислым, основным: Na_2HPO_4 , $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$, CaHPO_4 , $(\text{ZnOH})_2\text{SO}_4$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$, Na_2CO_3 , ZnOHCl , KH_2PO_4 ? Назовите эти соли.

5 Какими способами можно получить оксиды, кислоты, основания и соли?

6 Составьте уравнения реакций между соответствующими кислотами и основаниями, приводящих к образованию следующих солей: Na_2S , K_2HSO_4 , Na_2HPO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, MgOHCl , MgCl_2 , CuSO_4 .

7 Запишите формулы следующих соединений: дигидрофосфат натрия, гидрокарбонат кальция, нитрат дигидроксоалюминия, хлорид дигидроксожелеза (III), оксид фосфора (V), оксид хрома (III), перманганат калия, сульфид меди (I), оксид железа (III).

8 Составьте уравнения реакций между соответствующими кислотами и основаниями, приводящих к образованию следующих солей: Na_2S , K_2HSO_4 , Na_2HPO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, MgOHCl , MgCl_2 , CuSO_4 .

2 Основные понятия и законы химии

2.1 Краткий теоретический материал

Химическое количество – физическая величина, пропорциональная числу структурных единиц N (атомов, молекул, формульных единиц, ионов), содержащихся в данной порции вещества. Данная величина может быть рассчитана по следующим формулам:

$$n = \frac{N}{N_A}; n = \frac{m}{M}; n = \frac{V}{V_m}, \quad (2.1)$$

где n – химическое количество, моль;

N – число структурных единиц;

N_A – постоянная Авогадро, $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹;

m – масса вещества, г;

M – молярная масса, г/моль;

V – объём вещества, дм³;

V_m – молярный объём вещества, для газов $V_m = 22,4$ дм³/моль (н. у.).

Физический смысл *постоянной Авогадро* состоит в том, что ее численное значение ($6,02 \cdot 10^{23}$) показывает число структурных единиц, находящихся в 1 моль вещества.

1 моль – это такая порция вещества, в которой содержится $6,02 \cdot 10^{23}$ структурных единиц.

Молярная масса – это масса 1 моль вещества. Зная молярную массу, можно рассчитать массу одной молекулы вещества:

$$m_m = \frac{M}{N_A}, \quad (2.2)$$

где m_m – масса одной молекулы, г.

Молярный объём – это объём 1 моль вещества. Для газообразных веществ $V_m = 22,4$ дм³/моль при нормальных условиях (н. у.). Для жидкостей и твердых веществ $V_m \neq 22,4$ дм³/моль.

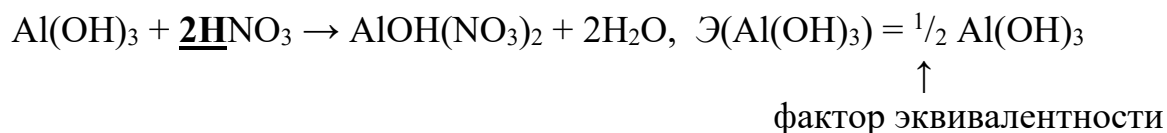
Для вещества в любом агрегатном состоянии

$$V = \frac{m}{\rho}, \quad (2.3)$$

где ρ – плотность вещества.

Эквивалент (Э) – это реальная или условная частица вещества, которая может замещать, присоединять или быть каким-либо другим способом эквивалентна (т. е. равноценна) иону водорода (либо гидроксид-иону) в обменных реакциях или одному электрону в окислительно-восстановительных реакциях.

Например:



Фактор эквивалентности ($f_{\text{э}}$) – число, которое показывает, какая доля от реальной частицы соответствует эквиваленту.

Молярная масса эквивалента – это масса одного моля эквивалента этого вещества:

$$M_{\text{э}} = f_{\text{э}} \cdot M, \quad (2.4)$$

где $M_{\text{э}}$ – молярная масса эквивалента вещества, г/моль.

Если один из участников реакции – газ, то для него часто используется понятие эквивалентный объем вещества ($V_{\text{э}}$).

Эквивалентный объем – это объём одного моля эквивалента газообразного вещества:

$$V_{\text{э}} = f_{\text{э}} \cdot V_m. \quad (2.5)$$

Для эквивалента справедливы все понятия, характеризующие структурные единицы вещества, в том числе *химическое количество эквивалентов*:

$$n_{\text{э}} = \frac{m}{M_{\text{э}}}; \quad n_{\text{э}} = \frac{V}{V_{\text{э}}}, \quad (2.6)$$

где $n_{\text{э}}$ – химическое количество эквивалентов вещества, моль.

Следует учитывать, что эквивалент одного и того же вещества меняется в зависимости от того, в какую реакцию он вступает. Эквивалент элемента также может быть различным в зависимости от вида соединения, в состав которого он входит. Поэтому существует два способа определения фактора эквивалентности:

I способ: по молекулярной формуле вещества (если в задании отсутствует уравнение реакции).

Расчет фактора эквивалентности и молярной массы эквивалентов для некоторых классов химических соединений представлен в таблице 2.1.

Для кислот, оснований, средних солей и оксидов, проявляющих основные свойства, молярная масса эквивалента может быть рассчитана также как сумма молярных масс эквивалентов ионов, составляющих данное соединение:

$$M_{\text{э}}(\text{соединения}) = M_{\text{э}}(\text{катиона}) + M_{\text{э}}(\text{аниона}). \quad (2.7)$$

Отсюда

$$M_{\text{э}}(\text{оксид Me}) = M_{\text{э}}(\text{Me}^{n+}) + M_{\text{э}}(\text{O}^{2-});$$

$$M_{\text{э}}(\text{кислота}) = M_{\text{э}}(\text{H}^+) + M_{\text{э}}(\text{иона кислотного остатка});$$

$$M_9(\text{основание}) = M_9(\text{Me}^{n+}) + M_9(\text{OH}^-);$$

$$M_9(\text{средняя соль}) = M_9(\text{Me}^{n+}) + M_9(\text{иона кислотного остатка}).$$

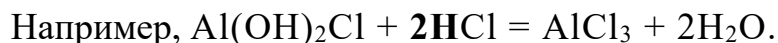
Таблица 2.1 – Расчет фактора эквивалентности и молярной массы эквивалентов для некоторых классов химических соединений

Частица	Фактор эквивалентности, молярная масса эквивалента	Пример
Химический элемент	$f_9 = \frac{1}{B}; \quad M_9 = \frac{M}{B}$ B – валентность элемента	$f_9(\text{Ca}) = \frac{1}{2}; \quad f_9(\text{O}) = \frac{1}{2}; \quad f_9(\text{H}) = 1;$ $M_9(\text{Ca}) = \frac{40}{2} = 20 \text{ г/моль};$ $M_9(\text{O}) = \frac{16}{2} = 8 \text{ г/моль};$ $M_9(\text{H}) = \frac{1}{1} = 1 \text{ г/моль}$
Простое вещество	$f_9 = \frac{1}{n \cdot B}, \quad M_9 = \frac{M}{n \cdot B}$ n – количество атомов элемента в простом веществе	$f_9(\text{O}_2) = \frac{1}{2 \cdot 2} = \frac{1}{4}; \quad f_9(\text{H}_2) = \frac{1}{2 \cdot 1} = \frac{1}{2};$ $M_9(\text{O}_2) = \frac{32}{2 \cdot 2} = 8 \text{ г/моль};$ $M_9(\text{H}_2) = \frac{2}{2 \cdot 1} = 1 \text{ г/моль}$
Кислота	$f_9 = \frac{1}{n(\text{H}^+)}; \quad M_9 = \frac{M}{n(\text{H}^+)}$ $n(\text{H}^+)$ – число ионов водорода в кислоте, способных замещаться на ионы металла	$f_9(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2}; \quad f_9(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{1}{3};$ $M_9(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{98}{2} = 49 \text{ г/моль};$ $M_9(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{98}{3} = 32,7 \text{ г/моль}$
Основание	$f_9 = \frac{1}{n(\text{OH}^-)}; \quad M_9 = \frac{M}{n(\text{OH}^-)}$ $n(\text{OH}^-)$ – число ионов гидроксильных групп, способных обмениваться на ионы кислотного остатка	$f_9(\text{Cr}(\text{OH})_3) = \frac{1}{3}; \quad f_9(\text{Ca}(\text{OH})_2) = \frac{1}{2};$ $M_9(\text{Cr}(\text{OH})_3) = \frac{103}{3} = 34,3 \text{ г/моль};$ $M_9(\text{Ca}(\text{OH})_2) = \frac{74}{2} = 37 \text{ г/моль}$
Основные оксиды, соли	$f_9 = \frac{1}{n(\text{Me}) \cdot B(\text{Me})};$ $M_9 = \frac{M}{n(\text{Me}) \cdot B(\text{Me})}$ $n(\text{Me})$ – количество атомов металла, входящее в состав формулы оксида (соли); $B(\text{Me})$ – валентность металла	$f_9(\text{Na}_2\text{O}) = \frac{1}{2 \cdot 1} = \frac{1}{2};$ $f_9(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = \frac{1}{2 \cdot 3} = \frac{1}{6};$ $M_9(\text{Na}_2\text{O}) = \frac{62}{2 \cdot 1} = 31 \text{ г/моль};$ $M_9(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = \frac{342}{2 \cdot 3} = 57 \text{ г/моль}$
Ион	$f_9 = \frac{1}{ \text{заряд} }; \quad M_9 = \frac{M}{ \text{заряд} }$	$f_9(\text{Al}^{3+}) = \frac{1}{3}; \quad M_9(\text{Al}^{3+}) = \frac{27}{3} = 9$ г/моль

II способ: по уравнению реакции (если в задании указано уравнение реакции).

В первую очередь следует определить, с каким типом реакции мы имеем дело: с окислительно-восстановительной реакцией (ОВР) или с не ОВР.

К последним относятся реакции, в которых не меняются степени окисления элементов. Например, наиболее часто встречаемый случай – это *ионообменные реакции*. В таких реакциях надо рассматривать, сколько ионов водорода или эквивалентных ему частиц (Na^+ , K^+ , OH^- и т. д.) взаимодействует с рассматриваемым веществом.



В данной реакции структурная единица $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ реагирует с двумя ионами H^+ , следовательно, с одним ионом H^+ реагирует $\frac{1}{2}\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$. Следовательно, $\mathcal{E}(\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}) = \frac{1}{2}\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$, $f_3(\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}) = \frac{1}{2}$.

В ОВР для того, чтобы определить фактор эквивалентности и правильно записать химическую формулу эквивалента, надо определить степени окисления атомов окисляющегося или восстанавливающегося элемента в данном веществе до и после реакции и найти число отданных или принятых электронов $n(e^-)$. Расчёт фактора эквивалентности проводится далее по формуле

$$f_3 = \frac{1}{n(e^-)}, \quad (2.8)$$

В данном разделе будут рассмотрены ионообменные реакции.

Основу стехиометрических расчётов составляют законы: сохранения массы веществ, постоянства состава, эквивалентов, кратных отношений, объемных отношений, Авогадро. К рассмотрению предложены некоторые из них.

Закон сохранения массы вещества: масса веществ, вступающих в химическую реакцию, равна массе веществ, образующихся в результате реакции.

Закон постоянства состава: каждое химически чистое соединение молекулярного строения имеет постоянный качественный и количественный состав независимо от способа его получения.

Закон Авогадро: в равных объемах различных газов при одинаковых условиях (температуре и давлении) содержится одинаковое число молекул.

Из закона Авогадро вытекает важное следствие: 1 моль любого газа при н. у. (0 °С и давлении 101325 Па) занимает объем, равный 22,4 л. В этом объеме содержится $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул газа (число Авогадро).

Закон объемных отношений: объемы вступающих в реакцию газов относятся друг к другу и объемам образующихся газообразных продуктов реакции как небольшие целые числа, равные их стехиометрическим коэффициентам.

Например, $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ при взаимодействии двух объемов водорода и одного объема кислорода образуются два объема водяного пара. Закон справедлив в том случае, когда измерения объемов проведены при одном и том же давлении и одной и той же температуре.

Закон эквивалентов: химические количества эквивалентов реагирующих и образующихся в реакции веществ равны друг другу.

Для реакции $a A + b B \rightarrow c C + d D$

$$n_э(A) = n_э(B) = n_э(C) = n_э(D). \quad (2.9)$$

С учётом (2.5) $\frac{m_1}{M_{э1}} = \frac{m_2}{M_{э2}}$ или $\frac{m_1}{M_{э1}} = \frac{V_2}{V_{э2}}$.

2.2 Примеры решения задач

Задача 1. Сколько моль и молекул при н. у. содержится в 2,8 дм³ газа?

Решение

По условию задачи $V(\text{газа}) = 2,8 \text{ дм}^3$.

$$n = \frac{V}{V_m}, \text{ откуда } n = \frac{2,8}{22,4} = 0,125 \text{ моль.}$$

$$N = n \cdot N_A, \text{ значит, } N = 0,125 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 7,525 \cdot 10^{22}.$$

Ответ: $7,525 \cdot 10^{22}$ молекул; 0,125 моль.

Задача 2. Сколько молекул содержится в 54 г воды? Чему равна масса одной молекулы воды?

Решение

По условию задачи $m(\text{H}_2\text{O}) = 54 \text{ г}$.

$$\text{Расчёты проводим по формулам } n = \frac{m}{M}; N = n \cdot N_A.$$

$$M(\text{H}_2\text{O}) = 1 \cdot 2 + 16 = 18 \text{ г/моль.}$$

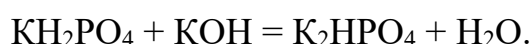
$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{54}{18} = 3 \text{ моль; } N(\text{H}_2\text{O}) = 3 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 18,06 \cdot 10^{23}.$$

$$\text{Массу одной молекулы найдём по формуле } m_m = \frac{M}{N_A}.$$

$$\text{Отсюда } m_m(\text{H}_2\text{O}) = \frac{18}{6,02 \cdot 10^{23}} = 2,99 \cdot 10^{-23} \text{ г.}$$

Ответ: $18,06 \cdot 10^{23}$ молекул; $2,99 \cdot 10^{-23}$ г.

Задача 3. Определите фактор эквивалентности и молярную массу эквивалентов KH_2PO_4 исходя из уравнения реакции



Решение



В данной реакции одна структурная единица KH_2PO_4 реагирует с одним ионом OH^- , следовательно, согласно определению эквивалента,

$$\mathcal{E}(\text{KH}_2\text{PO}_4) = 1\text{KH}_2\text{PO}_4, f_3(\text{KH}_2\text{PO}_4) = 1.$$

$$M(\text{KH}_2\text{PO}_4) = 39 + 1 \cdot 2 + 31 + 4 \cdot 16 = 136 \text{ г/моль}.$$

$$M_3 = f_3 \cdot M, \text{ отсюда } M_3(\text{KH}_2\text{PO}_4) = 1 \cdot 136 = 136 \text{ г/моль}.$$

Задача 4. На восстановление 7,09 г оксида двухвалентного металла требуется 2,24 л водорода. Вычислите молярные массы эквивалентов оксида и металла. Чему равна атомная масса металла?

Решение

Согласно закону эквивалентов,

$$n_3(\text{MeO}) = n_3(\text{H}_2), \frac{m(\text{MeO})}{M_3(\text{MeO})} = \frac{V(\text{H}_2)}{V_3(\text{H}_2)}.$$

По условию задачи $m(\text{MeO}) = 7,09 \text{ г}$, $V(\text{H}_2) = 2,24 \text{ л}$, $B(\text{Me}) = 2$.

Используя расчетные формулы (см. таблицу 2.1), получаем

$$f_3(\text{H}_2) = 1/2; M_3(\text{O}) = \frac{16}{2} = 8 \text{ г/моль}.$$

$$V_3 = f_3 \cdot V_m. \text{ Отсюда } V_3(\text{H}_2) = 1/2 \cdot 22,4 = 11,2 \text{ л/моль}.$$

Следовательно,

$$M_3(\text{MeO}) = \frac{m(\text{MeO}) \cdot V_3(\text{H}_2)}{V(\text{H}_2)} = \frac{7,09 \cdot 11,2}{2,24} = 35,45 \text{ г/моль}.$$

$$M_3(\text{MeO}) = M_3(\text{Me}) + M_3(\text{O}),$$

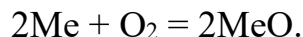
$$\text{отсюда } M_3(\text{Me}) = M_3(\text{MeO}) - M_3(\text{O}) = 35,45 - 8 = 27,45 \text{ г/моль}.$$

$$M_3(\text{Me}) = \frac{M(\text{Me})}{B(\text{Me})}, \text{ значит, } M(\text{Me}) = 27,45 \cdot 2 \approx 55 \text{ г/моль}.$$

Так как атомная масса в а. е. м. численно равна молярной массе, выраженной в г/моль, то искомая атомная масса металла 55 а. е. м.

Задача 5. При окислении 16,74 г двухвалентного металла образовалось 21,54 г оксида. Вычислите молярные массы эквивалентов металла и его оксида. Чему равны молярная и атомная массы металла?

Решение



По закону сохранения массы вещества для данной реакции

$$m(\text{Me}) + m(\text{O}_2) = m(\text{MeO}).$$

Отсюда

$$m(\text{O}_2) = m(\text{MeO}) - m(\text{Me}) = 21,54 - 16,74 = 4,8 \text{ г}.$$

Согласно закону эквивалентов,

$$n_3(\text{MeO}) = n_3(\text{O}_2), \quad \frac{m(\text{MeO})}{M_3(\text{MeO})} = \frac{m(\text{O}_2)}{M_3(\text{O}_2)}.$$

$$M_3(\text{O}_2) = \frac{32}{2 \cdot 2} = 8 \text{ г/моль (см. таблицу 2.1).}$$

Следовательно,

$$M_3(\text{Me}) = \frac{m(\text{MeO}) \cdot M_3(\text{O}_2)}{m(\text{O}_2)} = \frac{16,74 \cdot 8}{4,8} = 28 \text{ г/моль}.$$

$$M_3(\text{MeO}) = M_3(\text{Me}) + M_3(\text{O}) = 28 + 8 = 36 \text{ г/моль}.$$

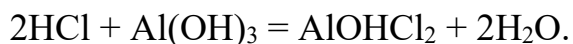
$$M_3(\text{Me}) = \frac{M(\text{Me})}{B(\text{Me})}, \text{ отсюда: } M(\text{Me}) = 28 \cdot 2 = 56 \text{ г/моль}.$$

Так как атомная масса в а. е. м. численно равна молярной массе, выраженной в г/моль, то искомая атомная масса металла 56 а. е. м.

2.3 Задачи для самостоятельного решения

- 1 Сколько моль и молекул содержится в 1 мл водорода (н. у.)?
- 2 Какой объем (н. у.) занимают $27 \cdot 10^{21}$ молекул газа?
- 3 Масса 5,6 л газа (н. у.) равна 16 г. Определите молярную массу газа.
- 4 Определите объём (н. у.) и число молекул в 3,4 г аммиака (NH_3).
- 5 Выразите в граммах массу одной молекулы оксида серы (IV).
- 6 Вычислите молярную массу газа, если масса 600 мл этого газа при нормальных условиях равна 1,714 г.
- 7 Какой объем CO_2 получается при сгорании 2 л бутана? Объемы обоих газов измерены при одинаковых условиях.
- 8 При взаимодействии NH_3 с Cl_2 образуются хлороводород и азот. В каких объемных соотношениях взаимодействуют NH_3 и Cl_2 и каково отношение объемов образующихся газов?
- 9 Одинаков ли эквивалент хрома в соединениях CrCl_3 и $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$? Ответ поясните.
- 10 Одинакова ли молярная масса эквивалентов железа в соединениях FeCl_2 и FeCl_3 ? Ответ подтвердите расчетами.

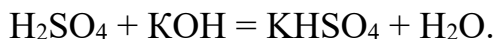
11 Чему равен фактор эквивалентности, эквивалент и молярная масса эквивалента гидроксида алюминия в реакции



12 Чему равен фактор эквивалентности, эквивалент и молярная масса эквивалента гидрокарбоната кальция $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ исходя из уравнения реакции



13 Чему равен фактор эквивалентности, эквивалент и молярная масса эквивалента серной кислоты в уравнении химической реакции



14 При взаимодействии фосфорной кислоты со щелочью образовался гидрофосфат натрия. Найдите значение молярной массы эквивалентов фосфорной кислоты в этой реакции.

15 На сгорание 1,5 г двухвалентного металла требуется 0,69 л кислорода (н. у.). Вычислите молярную массу эквивалентов, молярную массу и атомную массу этого металла.

16 При взаимодействии 3,24 г трехвалентного металла с кислотой выделяется 4,03 л водорода (н. у.). Вычислите молярную массу эквивалента и молярную массы металла.

17 На нейтрализацию 2,45 г кислоты идет 2,0 г гидроксида натрия. Определите молярную массу эквивалентов кислоты.

18 Для растворения 16,8 г металла потребовалось 14,7 г серной кислоты. Определите молярную массу эквивалентов металла и объем выделившегося водорода.

19 Определить молярную массу эквивалента металла, если при соединении 7,2 г металла с хлором было получено 28,2 г соли. Чему равна молярная масса эквивалента этой соли?

20 На нейтрализацию 0,943 г фосфористой кислоты (H_3PO_3) израсходовано 1,291 г гидроксида калия. Вычислите эквивалент, молярную массу эквивалента и основность кислоты. На основании расчета напишите уравнение реакции.

Контрольные вопросы

1 Что такое эквивалент, фактор эквивалентности, молярная масса эквивалента?

2 Как рассчитать фактор эквивалентности и молярную массу эквивалента для различных классов соединений?

3 Дайте определение закона эквивалентов, запишите математическое выражение и поясните его.

3 Энергетика химических процессов

3.1 Краткий теоретический материал

Химическая термодинамика – раздел химии, изучающей переходы энергии из одной формы в другие и от одной совокупности тел к другим, а также возможность, направление и глубину осуществления химических и фазовых процессов в данных условиях.

Химическая термодинамика рассматривает реакцию (реагенты → продукты) как термодинамическую систему. Количественно термодинамическую систему описывают с помощью термодинамических переменных.

Термодинамические переменные	
↓	↓
термодинамические параметры:	функции состояния:
объем – V	внутренняя энергия – U
температура – T	энтальпия – H
давление – P	энтропия – S
плотность – ρ	энергия Гиббса – G

Функции состояния зависят от термодинамических параметров *и не зависят от пути перехода системы из одного состояния в другое.*

Химические реакции наиболее часто протекают в *изобарно-изотермических условиях* ($p = \text{const}$; $T = \text{const}$).

Теплота, подведенная к системе при $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$, расходуется на приращение энтальпии системы: $Q = \Delta H$.

В термодинамической системе выделяющуюся теплоту химического процесса условились считать отрицательной ($\Delta H < 0$, экзотермический процесс), а поглощение системой теплоты соответствует эндотермическому процессу, $\Delta H > 0$.

Независимость при $p = \text{const}$ и $T = \text{const}$ теплоты химической реакции от пути процесса была установлена русским ученым Г. И. Гессом:

тепловой эффект химической реакции не зависит от пути ее протекания, а зависит лишь от природы и физического состояния исходных веществ и продуктов реакции (закон Гесса).

Уравнения химических реакций с указанием энтальпии процесса называют *термохимическими*. Численные значения энтальпии ΔH указывают через запятую в килоджоулях и относят ко всей реакции с учетом стехиометрических коэффициентов всех реагирующих веществ. Поскольку тепловой эффект реакции зависит от агрегатного и фазового состояний веществ, то оно указывается нижним правым индексом в скобках: (т) – твердое, (к) – кристаллическое, (ж) – жидкое, (г) – газообразное.

Например: $\text{CO}_{(\text{г})} + 3\text{H}_{2(\text{г})} = \text{CH}_{4(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$; $\Delta H_{\text{х.р.}}^0 = -206,16 \text{ кДж}$.

В основе большинства термохимических расчетов лежит *следствие* из закона Гесса:

тепловой эффект химической реакции равен сумме энтальпий образования продуктов реакции за вычетом суммы энтальпий образования исходных веществ с учетом их стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции

$$\Delta H_{\text{х.р.}}^0 = \sum \Delta H_{f,298}^0 (\text{ПРОД. Р-ЦИИ}) - \sum \Delta H_{f,298}^0 (\text{ИСХ. В-В}), \quad (3.1)$$

Стандартной энтальпией (теплотой) образования химического соединения $\Delta H_{f,298}^0$ называют изменение энтальпии в процессе образования одного моля сложного вещества из простых веществ, также находящихся в стандартных состояниях ($T = 298 \text{ К}$ и $p = 101,3 \text{ кПа}$) и термодинамически устойчивых при данной температуре, фазах и модификациях. Обозначение: $\Delta H_{f,298}^0$, где f – первая буква слова formation (англ.), в переводе на русский язык означающего «образование», указывает на то, что имеется в виду теплота образования, индекс 0 указывает на стандартное состояние, индекс 298 указывает, что величина дается для температуры системы 298 К.

Например: $\Delta H_{f,298}^0 (\text{CO}_{2(\text{г})}) = -393,51 \text{ кДж/моль}$.

$\text{C}_{(\text{графит})} + \text{O}_{2(\text{г})} = \text{CO}_{2(\text{г})}$, $\Delta H_{f,298}^0 = -393,51 \text{ кДж/моль}$.

Для большинства веществ стандартные теплоты образования приведены в справочных таблицах (таблица 3.1).

Стандартные энтальпии образования простых веществ принимаются равными нулю, если их агрегатные состояния и модификации устойчивы при стандартных условиях. Так, например, $\Delta H_{f,298}^0 (\text{H}_{2(\text{г})})$, $\Delta H_{f,298}^0 (\text{O}_{2(\text{г})})$, а также $\Delta H_{f,298}^0 (\text{Al}_{(\text{к})})$ равны нулю.

Тепловой эффект реакции не определяет направление процесса: самопроизвольно могут протекать как экзотермические, так и эндотермические реакции.

Критерий самопроизвольного протекания процесса в изолированных системах дает *второй закон термодинамики*:

в изолированных системах (не обмениваются с внешней средой ни теплотой, ни веществом) самопроизвольно идут только те процессы, которые сопровождаются ростом энтропии системы: $\Delta S > 0$; при этом пределом самопроизвольного течения процесса является достижение максимальной для данных условий энтропии S_{max} .

Таблица 3.1 – Термодинамические характеристики некоторых простых и сложных веществ

Вещество	$\Delta H_{f,298}^0$, кДж/моль	$\Delta G_{f,298}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/(моль·К)
C(алмаз)	1,83	2,85	2,38
C(графит)	0,00	0,00	5,74
CO(г)	–110,52	–137,14	197,54
CO ₂ (г)	–393,51	–394,38	213,68
CH ₄ (г)	–74,85	–50,79	186,19
C ₂ H ₆ (г)	–84,68	32,89	229,5
CH ₃ OH(ж)	–238,6	–166,23	126,8
CaCO ₃ (к)	–1207,1	–1128,76	92,88
CaO(к)	–635,09	–603,46	39,70
Cl ₂ (г)	0,00	0,00	222,95
F ₂ (г)	0,00	0,00	202,9
Fe(к)	0,00	0,00	27,2
Fe ₂ O ₃ (к)	–822,10	–740,98	89,96
Fe ₃ O ₄ (к)	–1117,7	–1014,2	146,4
FeS(к)	–95,1	–97,6	67,4
H ₂ (г)	0,00	0,00	130,59
H ₂ O(г)	–241,83	–228,61	188,72
H ₂ O(ж)	–285,84	–237,2	70,08
H ₂ O(к)	–291,85	–235,5	44,1
NaCl(к)	–410,9	–384,0	72,33
NaF(к)	–573,63	–541,0	51,30
O ₂ (г)	0,00	0,00	205,04
PCl ₅ (г)	–374,89	–305,10	352,71
PCl ₃ (г)	–287,02	–267,98	311,66
S(к, ромб.)	0,00	0,00	31,85

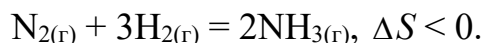
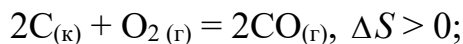
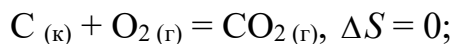
Энтропия является количественной мерой степени неупорядоченности (беспорядка) в системе. Все процессы, связанные с усилением движения частиц: нагревание, плавление, испарение и т. д., ведут к увеличению энтропии. И, наоборот, процессы, связанные с упорядоченностью системы: конденсация, кристаллизации и т. д., ведут к уменьшению энтропии.

В отличие от энтальпии для большинства веществ определены абсолютные значения энтропии. При стандартных условиях энтропия вещества обозначается S_{298}^0 . Для большинства веществ стандартные энтропии приведены в справочных таблицах (см. таблицу 3.1). При этом следует учесть, что *энтропия простых веществ не равна нулю*.

Для химической реакции изменение энтропии аналогично изменению энтальпии:

$$\Delta S_{X.P.}^0 = \sum S_{298}^0 (\text{ПРОД. Р-ЦИИ}) - \sum S_{298}^0 (\text{ИСХ.В-В}). \quad (3.2)$$

«Носителями» энтропии являются газы. Если при реакции увеличивается число молей газообразных веществ, то увеличивается и энтропия. То есть, не производя расчетов, можно при необходимости определить знак изменения энтропии системы:



Для неизолированных систем направление, в котором самопроизвольно протекают физико-химические процессы при $p, T = \text{const}$, определяет *изобарно-изотермический потенциал, или свободная энергия Гиббса (G)*.

Расчет энергии Гиббса химической реакции можно осуществить двумя способами:

1 способ: по следствию из закона Гесса: ΔG , являясь изменением термодинамической функции состояния системы, равна сумме энергий Гиббса образования продуктов реакции за вычетом суммы энергий Гиббса образования исходных веществ с учетом их стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции:

$$\Delta G_{X.P.}^0 = \sum \Delta G_{f,298}^0 (\text{ПРОД. Р-ЦИИ}) - \sum \Delta G_{f,298}^0 (\text{ИСХ.В-В}), \quad (3.3)$$

Стандартной энергией Гиббса образования химического соединения $\Delta G_{f,298}^0$ называют энергию Гиббса реакции образования одного моля этого соединения, находящегося в стандартном состоянии, из соответствующих простых веществ, также находящихся в стандартных состояниях и термодинамически устойчивых при данной температуре, фазах и модификациях (см. таблицу 3.1).

Стандартные энергии Гиббса образования простых веществ принимают равными нулю, если их агрегатные состояния и модификации устойчивы при стандартных условиях.

2 способ: через энтальпию и энтропию системы:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{x.p.}^0 - T \cdot \Delta S_{x.p.}^0, \quad (3.4)$$

где ΔG_T^0 , $\Delta H_{x.p.}^0$, $\Delta S_{x.p.}^0$ – изменение энергии Гиббса, энтальпии и энтропии в ходе химической реакции;

T – температура, при которой протекает реакция.

Зависимостью $\Delta H_{x.p.}^0$ и $\Delta S_{x.p.}^0$ от температуры можно пренебречь.

Самопроизвольно протекающие процессы идут в сторону уменьшения ΔG , значит, если:

$\Delta G < 0$, процесс принципиально осуществим;

$\Delta G > 0$, процесс самопроизвольно проходить не может;

$\Delta G = 0$, система находится в состоянии равновесия.

Исходя из этого можно определить температуру химического равновесия (она же температура начала химической реакции):

$$\Delta G_T^0 = 0; \quad \Delta H_{x.p.}^0 - T \cdot \Delta S_{x.p.}^0 = 0; \quad \Delta H_{x.p.}^0 = T \cdot \Delta S; \quad T = \frac{\Delta H_{x.p.}^0}{\Delta S_{x.p.}^0}.$$

3.2 Примеры решения задач

Задача 1. Напишите термохимическое уравнение реакции между $\text{CO}_{(г)}$ и водородом, в результате которой образуется $\text{CH}_{4(г)}$ и $\text{H}_2\text{O}_{(г)}$. Сколько теплоты выделится при этой реакции, если было получено 67,2 л метана в пересчете на нормальные условия?

Решение

Запишем уравнение процесса: $\text{CO}_{(г)} + 3\text{H}_{2(г)} = \text{CH}_{4(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$.

Уравнения реакций, в которых около символов химических соединений указываются их агрегатные состояния или кристаллическая модификация, а также численное значение тепловых эффектов, называют термохимическими. В термохимических уравнениях, если это специально не оговорено, указываются значения тепловых эффектов при постоянном давлении, равные изменению энтальпии системы ΔH .

В термохимических расчетах применяют следствие из закона Гесса: тепловой эффект реакции равен сумме энтальпий образования продуктов реакции за вычетом суммы энтальпий образования исходных веществ с учетом коэффициентов перед формулами этих веществ в уравнении реакции.

Применительно к указанной реакции имеем

$$\Delta H_{x.p.} = \Delta H_{f,298}^0 (\text{CH}_{4(г)}) + \Delta H_{f,298}^0 (\text{H}_2\text{O}_{(г)}) - \Delta H_{f,298}^0 (\text{CO}_{(г)}) - 3 \cdot \Delta H_{f,298}^0 (\text{H}_2).$$

В справочных данных (см. таблицу 3.1) находим

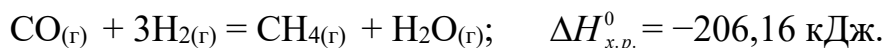
$$\Delta H_{f,298}^0 (\text{CH}_{4(г)}) = -74,85 \text{ кДж/моль}; \quad \Delta H_{f,298}^0 (\text{H}_2) = 0 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{f,298}^0 (\text{H}_2\text{O}_{(г)}) = -241,83 \text{ кДж/моль}; \quad \Delta H_{f,298}^0 (\text{CO}_{(г)}) = -110,52 \text{ кДж/моль}.$$

Отсюда получаем

$$\Delta H_{x.p.}^0 = -74,85 + (-241,83) - (-110,52) - 3 \cdot 0 = -206,16 \text{ кДж}.$$

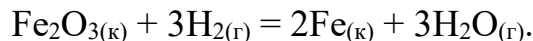
Термохимическое уравнение реакции



Определим химическое количество $\text{CH}_{4(г)}$: $n(\text{CH}_4) = 67,2/22,4 = 3 \text{ моль}$.

Из термохимического уравнения химической реакции следует, что при образовании 1 моль $\text{CH}_4(\text{г})$ выделяется 206,16 кДж тепла, следовательно, при образовании 3 моль $\text{CH}_4(\text{г})$ выделится $3 \cdot 206,16 = 618,48$ кДж тепла.

Задача 2. Вычислите $\Delta H_{\text{x.p.}}^0$, $\Delta S_{\text{x.p.}}^0$, ΔG_T^0 реакции, протекающей по уравнению



Возможна ли реакция восстановления Fe_2O_3 водородом при температурах 500 и 2000 К? Зависимостью $\Delta H_{\text{x.p.}}^0$ и $\Delta S_{\text{x.p.}}^0$ от температуры пренебречь.

Решение

Рассчитаем стандартные энтальпию, энтропию реакции согласно следствиям из закона Гесса:

$$\begin{aligned}\Delta H_{\text{x.p.}}^0 &= 2 \cdot \Delta H_{f,298}^0(\text{Fe}(\text{к})) + 3 \cdot \Delta H_{f,298}^0(\text{H}_2\text{O}(\text{г})) - \Delta H_{f,298}^0(\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{к})) - 3 \cdot \Delta H_{f,298}^0(\text{H}_2(\text{г})) = \\ &= 2 \cdot 0 + 3 \cdot (-241,83) - (-822,10) - 3 \cdot 0 = 96,61 \text{ кДж};\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{x.p.}}^0 &= 2 \cdot S_{298}^0(\text{Fe}(\text{к})) + 3 \cdot S_{298}^0(\text{H}_2\text{O}(\text{г})) - S_{298}^0(\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{к})) - 3 \cdot S_{298}^0(\text{H}_2(\text{г})) = \\ &= 2 \cdot 27,2 + 3 \cdot 188,72 - 89,96 - 3 \cdot 130,59 = 138,83 \text{ Дж/К} = 0,13883 \text{ кДж/К}.\end{aligned}$$

Найденные значения $\Delta H_{\text{x.p.}}^0$ и $\Delta S_{\text{x.p.}}^0$ относятся к температуре 298 К.

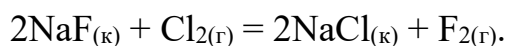
$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{\text{x.p.}}^0 - T \cdot \Delta S_{\text{x.p.}}^0.$$

$$\Delta G_{500}^0 = 96,61 - 500 \cdot 0,13883 = 27,195 \text{ кДж}.$$

$$\Delta G_{2000}^0 = 96,61 - 2000 \cdot 0,13883 = -181,05 \text{ кДж}.$$

Так как $\Delta G_{500}^0 > 0$, а $\Delta G_{2000}^0 < 0$, то восстановление Fe_2O_3 водородом возможно при 2000 К и невозможно при 500 К.

Задача 3. Вычислите ΔG_{298}^0 и сделайте вывод о возможности самопроизвольного протекания реакции при стандартных условиях



Решение

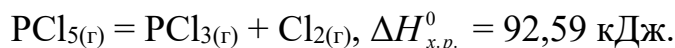
Энергия Гиббса является функцией состояния, поэтому стандартную энергию Гиббса (ΔG_T^0) химической реакции можно вычислить по следствию из закона Гесса. Применительно к данной реакции

$$\Delta G_{298}^0 = 2 \cdot \Delta G_{f,298}^0 (\text{NaCl}_{(к)}) + \Delta G_{f,298}^0 (\text{F}_{2(г)}) - 2 \cdot \Delta G_{f,298}^0 (\text{NaF}_{(к)}) - \Delta G_{f,298}^0 (\text{Cl}_{2(г)}) =$$

$$= 2 \cdot (-384,03) + 0 - 2 \cdot (-541,0) - 0 = 313,94 \text{ кДж.}$$

Так как $\Delta G_{298}^0 > 0$, то реакция самопроизвольно проходить не может.

Задача 4. Вычислите, при какой температуре начнётся диссоциация пентахлорида фосфора, протекающая по уравнению



Решение

Диссоциация пентахлорида фосфора начнётся при такой температуре, при которой $\Delta G_{x.p.}^0 = 0$.

Известно, что

$$\Delta G_{x.p.}^0 = \Delta H_{x.p.}^0 - T \cdot \Delta S_{x.p.}^0 ;$$

$$\Delta H_{x.p.}^0 - T \cdot \Delta S_{x.p.}^0 = 0;$$

$$\Delta H_{x.p.}^0 = T \cdot \Delta S_{x.p.}^0 ;$$

$$T = \frac{\Delta H_{x.p.}^0}{\Delta S_{x.p.}^0} .$$

Рассчитаем $\Delta S_{x.p.}^0$. Для указанной реакции

$$\Delta S_{x.p.}^0 = S_{298}^0 (\text{PCl}_{3(г)}) + S_{298}^0 (\text{Cl}_{2(г)}) - S_{298}^0 (\text{PCl}_{5(г)}) = 311,66 + 222,95 - 352,71 =$$

$$= 181,9 \text{ Дж/К} = 0,1819 \text{ кДж/К.}$$

$$T = \frac{92,59}{0,1819} = 509,0 \text{ К.}$$

Следовательно, при температуре 509,0 К начнётся диссоциация PCl_5 .

3.4 Задачи для самостоятельного решения

1 Известно, что стандартные теплоты образования:

а) $\Delta H_{f,298}^0 (\text{MnO}_{(к)}) = -384,93 \text{ кДж/моль};$

б) $\Delta H_{f,298}^0 (\text{CaCO}_{3(к)}) = -1207,1 \text{ кДж/моль};$

в) $\Delta H_{f,298}^0 (\text{NH}_{3(г)}) = -45,94 \text{ кДж/моль.}$

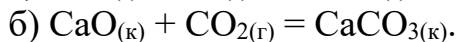
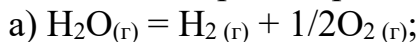
Запишите уравнения реакций, тепловые эффекты которых в стандартном состоянии соответствуют стандартным теплотам образования указанных веществ.

2 Вычислите тепловой эффект и напишите термохимическое уравнение реакции горения 1 моль этана $\text{C}_2\text{H}_{6(г)}$, в результате которой образуются пары

воды и углекислый газ. Сколько теплоты выделится при сгорании 1 м³ этана в пересчете на нормальные условия?

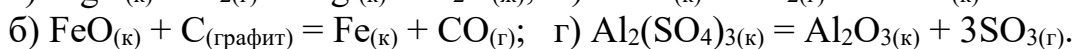
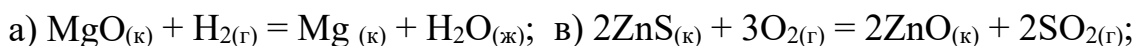
3 При взаимодействии железа массой 21 г с серой выделилось 36,54 кДж. Рассчитайте стандартную теплоту образования сульфида железа (II).

4 Рассчитайте энтропию реакций:



В какой реакции знак изменения энтропии способствует самопроизвольному протеканию процесса?

5 Не производя вычислений, укажите, для каких из перечисленных реакций изменение энтропии способствует самопроизвольному протеканию реакций:



6 Реакция восстановления оксида железа (III) углеродом протекает по уравнению $\text{Fe}_2\text{O}_{3(к)} + 3\text{C}_{(к)} = 2\text{Fe}_{(к)} + 3\text{CO}_{(г)}$.

Возможно ли протекание этой реакции при температурах 500 и 1000 К? Ответ подтвердите расчётом.

7 Восстановление Fe_3O_4 оксидом углерода (II) идёт по уравнению $\text{Fe}_3\text{O}_{4(к)} + \text{CO}_{(г)} = 3\text{FeO}_{(к)} + \text{CO}_{2(г)}$.

Вычислите ΔG_{298}^0 и сделайте вывод о возможности самопроизвольного протекания этой реакции при стандартных условиях.

8 При какой температуре наступит равновесие системы $\text{CO}_{(г)} + 2\text{H}_{2(г)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}_{(ж)}$, $\Delta H_{298}^0 = -128,05$ кДж?

9 Определите, при какой температуре начнётся реакция восстановления Fe_3O_4 , протекающая по уравнению $\text{Fe}_3\text{O}_{4(к)} + \text{CO}_{(г)} = 3\text{FeO}_{(к)} + \text{CO}_{2(г)}$, $\Delta H_{298}^0 = 34,55$ кДж.

Контрольные вопросы

1 Что такое термохимическое уравнение реакции?

2 Сформулируйте закон Гесса и следствие из него для энтальпии, энтропии и энергии Гиббса.

3 Дайте определение стандартной энтальпии и энергии Гиббса образования вещества.

4 Охарактеризуйте энтропию как функцию состояния системы. Как рассчитывается $\Delta S_{x.p.}^0$?

5 Как рассчитывается энергия Гиббса химической реакции? Проиллюстрируйте применение данной функции состояния для указания направления самопроизвольного протекания химической реакции.

4 Химическая кинетика и равновесие

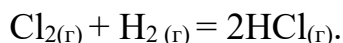
4.1 Краткий теоретический материал

Химическая кинетика – учение о скорости химических процессов и её зависимости от различных факторов, а также о механизмах химических превращений.

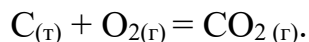
Скорость химической реакции – это число элементарных взаимодействий, происходящих в единицу времени в единице объема системы (для гомогенных реакций) или на единице площади поверхности раздела фаз (для гетерогенных реакций).

В зависимости от количества фаз все системы и реакции в них делятся на *гомогенные* и *гетерогенные*.

Системы, состоящие из одной фазы, и реакции, протекающие в таких системах, называются *гомогенными* (например, реакции между газами или растворами). Гомогенные реакции протекают по всему объему системы. Пример гомогенной реакции:



Системы, состоящие из двух или более фаз, и реакции, протекающие в таких системах, называются *гетерогенными*. Гетерогенные реакции протекают на поверхности раздела фаз. Пример гетерогенной реакции:



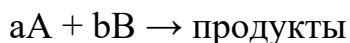
На скорость реакции влияет ряд факторов. Рассмотрим некоторые из них.

1 Влияние концентрации реагентов.

Для элементарных, т. е. протекающих в одну стадию, реакций справедлив *закон действия масс* (К. М. Гульдберг, П. Вааге, 1867 г.):

при постоянной температуре скорость элементарной химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, перед формулами веществ в уравнении реакции.

Для простой гомогенной реакции



скорость, согласно закону действия масс, выразится уравнением

$$v = k \cdot [\text{A}]^a \cdot [\text{B}]^b, \quad (4.1)$$

где $[\text{A}]$, $[\text{B}]$ – молярные концентрации реагирующих веществ А и В;

k – константа скорости реакции.

Если $[A] = 1$ и $[B] = 1$, то $v = k$. Отсюда вытекает физический смысл константы скорости: *константа скорости реакции – это скорость реакции, при которой молярные концентрации реагирующих веществ равны единице.*

Константа скорости реакции не зависит от концентраций реагентов и тех факторов, которые изменяют концентрацию (например, давление для газов), но зависит от всех других факторов, которые определяют скорость реакции: природы реагирующих веществ, температуры, катализатора, площади поверхности раздела фаз (для гетерогенных реакций) и др.

2 Влияние температуры.

Зависимость скорости реакции от температуры приближенно определяется эмпирическим *правилом Вант-Гоффа*:

при повышении температуры на каждые 10 град скорость большинства реакций увеличивается в 2–4 раза:

$$\frac{v(t_2)}{v(t_1)} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}, \quad (4.2)$$

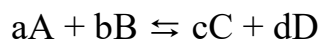
где $v(t_2)$, $v(t_1)$ – скорости реакции при температурах t_2 и t_1 соответственно;

γ – температурный коэффициент скорости данной реакции, показывающий, во сколько раз изменяется скорость реакции при изменении температуры на 10 град.

Правило Вант-Гоффа соблюдается для ограниченного круга реакций, протекающих при температурах, близких к комнатным, и позволяет лишь примерно оценить влияние температуры на скорость реакции. Более точным является уравнение Аррениуса.

Химическое равновесие – состояние обратимого процесса, при котором скорость прямой реакции $v_{пр}$ равна скорости обратной реакции $v_{обр}$. Численно химическое равновесие выражается *константой равновесия* K , которая выводится из закона действия масс.

В общем случае для любой обратимой реакции



независимо от ее механизма протекания константа равновесия имеет вид

$$K = k_{пр}/k_{обр} = [C]^c \cdot [D]^d / ([A]^a \cdot [B]^b). \quad (4.3)$$

Так как $k_{пр}$ и $k_{обр}$ при данной температуре являются величинами постоянными, то и K при данных условиях является величиной постоянной. Она называется *константой равновесия* данной реакции.

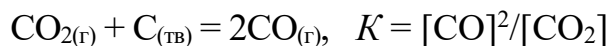
Таким образом, при постоянной температуре константа химического равновесия представляет собой постоянную величину, показывающую отношение произведения концентраций продуктов реакции (числитель) и произведения

концентраций исходных веществ (знаменатель), взятых в степенях их коэффициентов.

При $K \gg 1$ равновесие смещено в сторону прямой реакции; при $K \ll 1$ равновесие смещено в сторону обратной реакции.

В случае гетерогенных обратимых реакций в выражение константы равновесия не входят те вещества, концентрации которых являются постоянными при данных условиях.

Например, для реакции



концентрация твердого вещества $\text{C}_{(\text{тв})}$ величина постоянная и не входит в выражение для константы равновесия.

Значение K зависит от природы реагирующих веществ и температуры и не зависит от присутствия катализатора. Наличие катализатора может ускорить или замедлить достижение равновесия, но не изменить соотношение концентраций всех веществ в момент равновесия.

Направление смещения химического равновесия в результате изменения внешних условий определяется *принципом Ле Шателье*:

если изменить одно из условий, при которых система находится в состоянии химического равновесия, то равновесие смещается в направлении того процесса, который стремится ослабить внешнее воздействие.

Принцип Ле Шателье универсален, т. к. применим не только к химическим, но и к другим процессам, таким как кристаллизация, растворение, кипение, фазовые превращения в твердых телах и др.

3 Смещение равновесия при изменении некоторых параметров.

Концентрация. При увеличении концентрации одного из реагирующих веществ равновесие смещается в сторону расхода этого вещества, при уменьшении концентрации – в сторону образования этого вещества.

Давление. При увеличении давления (уменьшении объема) равновесие смещается в сторону уменьшения числа молекул газообразных веществ, т. е. в сторону понижения давления; при уменьшении давления (увеличении объема) равновесие смещается в сторону возрастания числа молекул газообразных веществ, т. е. в сторону увеличения давления. Если реакция протекает без изменения числа молекул газообразных веществ, то изменение давление (объема) не влияет на положение равновесия в этой системе.

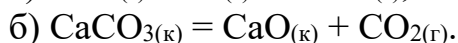
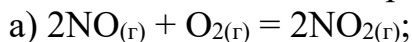
Температура. При повышении температуры равновесие смещается в сторону эндотермической реакции, при понижении температуры – в сторону экзотермической реакции.

4.2 Примеры решения задач

Перед решением задач следует уяснить следующее.

В гетерогенных реакциях *концентрации веществ, находящихся в твердой фазе*, обычно не изменяются в ходе реакции и поэтому *не включаются в уравнение закона действия масс*.

Задача 1. Напишите выражения закона действия масс для реакций:



Решение

Имеем следующее:



б) поскольку карбонат кальция – твердое вещество, концентрация которого не изменяется в ходе реакции, искомое выражение будет иметь вид $v = k$, т. е. в данном случае скорость реакции при определенной температуре постоянна.

Задача 2. Во сколько раз изменится скорость прямой химической реакции, протекающей в гомогенной системе $2\text{NO} + \text{Cl}_2 = 2\text{NOCl}$, при увеличении концентрации NO в 2 раза?

Решение

Закон действия масс для данной конкретной реакции имеет вид

$$v_1 = k \cdot [\text{NO}]^2 \cdot [\text{Cl}_2].$$

При увеличении концентрации NO в 2 раза

$$v_2 = k \cdot (2[\text{NO}])^2 \cdot [\text{Cl}_2] = 4k[\text{NO}]^2[\text{Cl}_2].$$

Тогда

$$v_2/v_1 = 4k[\text{NO}]^2[\text{Cl}_2] / (k[\text{NO}]^2[\text{Cl}_2]) = 4.$$

Следовательно, скорость прямой реакции увеличится в 4 раза.

Задача 3. Во сколько раз изменится скорость прямой химической реакции, протекающей в системе $2\text{A}_{(\text{г})} + \text{B}_{(\text{г})} = \text{C}_{(\text{г})}$, при увеличении объёма в 3 раза; увеличении давления в 2 раза?

Решение

Закон действия масс для данной конкретной реакции имеет вид

$$v_1 = k \cdot [\text{A}]^2 \cdot [\text{B}].$$

При увеличении объёма в n -е количество раз концентрации реагирующих газообразных веществ уменьшаются в такое же количество раз, т. е. при увеличении объёма в 3 раза, концентрации веществ А и В уменьшились в 3 раза. Следовательно, после оказанного воздействия

$$v_2 = k \cdot \left(\frac{1}{3} [A]\right)^2 \cdot \left(\frac{1}{3} [B]\right) = \frac{1}{27} k[A]^2[B].$$

Таким образом, $v_2/v_1 = \frac{1}{27} k[A]^2[B] / (k[A]^2[B]) = \frac{1}{27}$.

Следовательно, скорость прямой реакции уменьшится в 27 раз.

При увеличении давления (или уменьшении объёма) в n -е количество раз концентрации реагирующих газообразных веществ увеличиваются в такое же количество раз, т. е. при увеличении давления в 2 раза концентрации А и В увеличиваются в 2 раза. Отсюда

$$v_2 = k(2[A])^2(2[B]) = 8k[A]^2[B].$$

Таким образом, $v_2/v_1 = 8k[A]^2[B] / (k[A]^2[B]) = 8$.

Следовательно, скорость прямой реакции увеличится в 8 раз.

Задача 4. Как изменится скорость гомогенной реакции при повышении температуры от 60° до 90° при температурном коэффициенте, равном 4?

Решение

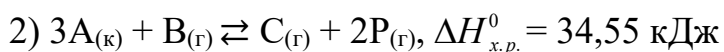
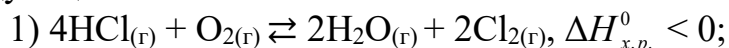
Запишем математическое выражение правила Вант-Гоффа:

$$\frac{v(t_2)}{v(t_1)} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}.$$

Подставим известные данные: $\frac{v(t_2)}{v(t_1)} = 4^{(90-60)/10} = 4^{30/10} = 4^3 = 64$.

Следовательно, при повышении температуры от 60° до 90° скорость гомогенной реакции увеличится в 64 раза.

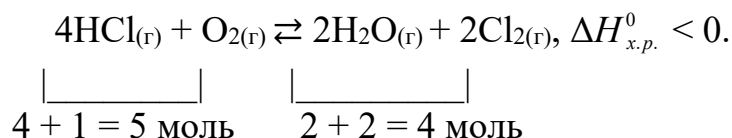
Задача 5. В сторону какой реакции произойдёт смещение равновесия в следующих системах:



при увеличении давления; увеличении объёма; уменьшении температуры?

Решение

1 Количество молей газообразных веществ до и после реакции

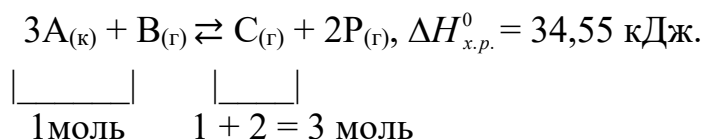


При увеличении давления равновесие сместится в сторону прямой реакции (вправо), т. к. там меньше молей газообразного вещества.

При увеличении объёма равновесие сместится в сторону обратной реакции (влево), т. к. там больше молей газообразного вещества.

Поскольку $\Delta H_{\text{x.p.}}^0 < 0$, то прямая реакция является экзотермической. Поэтому при уменьшении температуры равновесие сместится в сторону прямой реакции, т. к. именно по этой реакции теплота будет выделяться.

2 Поскольку вещества находятся в двух фазах, то эта система будет являться гетерогенной. Количество молей газообразных веществ до и после реакции



При увеличении давления равновесие сместится в сторону обратной реакции (влево), т. к. там меньше молей газообразного вещества.

При увеличении объёма равновесие сместится в сторону прямой реакции (вправо), т. к. там больше молей газообразного вещества.

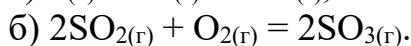
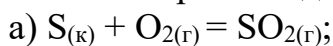
Поскольку значение $\Delta H_{\text{x.p.}}^0$ имеет знак «+», значит, данная реакция является эндотермической и идет с поглощением теплоты. При уменьшении температуры равновесие сместится в сторону обратной (соответственно – экзотермической) реакции, т. к. именно по этой реакции теплота будет выделяться и разогревать систему.

4.3 Задачи для самостоятельного решения

1 Как изменится скорость реакции (увеличится, уменьшится, во сколько раз) $2\text{NO}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{NO}_{2(\text{г})}$, если концентрацию NO увеличить в 4 раза, а концентрацию O_2 уменьшить в 2 раза?

2 Как изменится скорость реакции (увеличится, уменьшится, во сколько раз) $\text{N}_{2(\text{г})} + 3\text{H}_{2(\text{г})} = 2\text{NH}_{3(\text{г})}$, если увеличить давление в системе в 2 раза?

3 Окисление серы и ее диоксида протекает по уравнению:



Как изменятся скорости этих реакций, если объёмы каждой из систем увеличить в 4 раза?

4 Как изменится скорость реакции $\text{CaCO}_{3(\text{тв})} = \text{CaO}_{(\text{тв})} + \text{CO}_{2(\text{г})}$ при уменьшении давления в системе в 3 раза?

5 Как изменится скорость реакции $\text{CaO}_{(\text{тв})} + \text{CO}_{2(\text{г})} = \text{CaCO}_{3(\text{тв})}$ при увеличении давления в системе в 5 раз?

6 Температурный коэффициент реакции равен 2. Как изменится (увеличится или уменьшится, во сколько раз) скорость этой реакции при изменении температуры: а) от 10 °С до 50 °С; б) от 50 °С до 30 °С?

7 Температурный коэффициент реакции равен 3. Как следует изменить температуру (увеличить, уменьшить, на сколько градусов), чтобы скорость возросла в 81 раз?

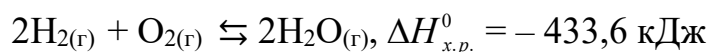
8 Как следует изменить температуру (увеличить, уменьшить, на сколько градусов), чтобы скорость гомогенной реакции уменьшилась в 27 раз при температурном коэффициенте, равном 3?

9 Найдите значение температурного коэффициента, если известно, что при увеличении температуры с 80 °С до 120 °С скорость реакции возросла в 16 раз.

10 При понижении температуры с 90 °С до 50 °С скорость реакции уменьшилась в 16 раз. Определите температурный коэффициент реакции.

11 Как изменится скорость реакции, протекающей в газовой фазе, при повышении температуры на 60 °С, если температурный коэффициент скорости данной реакции 2?

12 Как повлияет на равновесие реакции

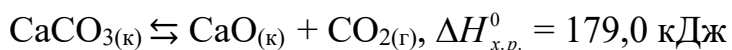


следующее:

- | | |
|--|--|
| а) повышение температуры; | г) понижение концентрации O_2 ; |
| б) повышение давления; | д) добавление катализатора? |
| в) повышение концентрации H_2 ; | |

Ответ поясните.

13 Как повлияет на равновесие реакции



следующее:

- | | |
|---------------------------|---|
| а) понижение температуры; | в) повышение концентрации CO_2 ; |
| б) повышение давления; | г) добавление в систему $\text{CaCO}_{3(\text{к})}$? |

Ответ поясните.

14 Почему при изменении давления смещается равновесие системы (а) и не смещается равновесие системы (б):

- а) $2\text{H}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$;
 б) $\text{N}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{(\text{г})}$?

Контрольные вопросы

- 1 Дайте определение понятия «скорость химической реакции».
- 2 Перечислите факторы, влияющие на скорость химической реакции.
- 3 Какой физический смысл вкладывается в понятие константы скорости химической реакции? От каких факторов она зависит?
- 4 Дайте определение катализатора. Какой катализ называется гомогенным? Гетерогенным?

5 Что такое химическое равновесие? Какие факторы влияют на смещение химического равновесия?

6 Сформулируйте принцип Ле Шателье.

5 Электролитическая диссоциация. Реакции ионного обмена

5.1 Краткий теоретический материал

Распад молекул электролитов на ионы в растворителях называется электролитической диссоциацией (ионизацией). Образующиеся при этом положительно заряженные ионы называются катионами (например, Na^+ , Ba^{2+} , NH_4^+), отрицательно заряженные – анионами (Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}).

Для количественной оценки процесса распада вещества на ионы используется понятие степени электролитической диссоциации. Степень электролитической диссоциации α – это отношение числа молекул, распавшихся на ионы $N_{\text{расп}}$, к общему числу растворенных молекул $N_{\text{раств}}$:

$$\alpha = \frac{N_{\text{расп}}}{N_{\text{раств}}}.$$

Степень диссоциации определяется опытным путем и выражается в долях единицы или в процентах. Если $\alpha = 0$, то диссоциация отсутствует, а если $\alpha = 1$, или 100 %, то электролит полностью распался на ионы.

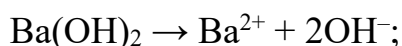
Степень электролитической диссоциации зависит от природы растворителя, природы растворяемого вещества, температуры и концентрации раствора.

По степени диссоциации электролиты условно подразделяют на сильные ($\alpha > 30$ %) и слабые ($\alpha < 3$ %). В промежутке $3\% < \alpha < 30\%$ электролиты считаются средней силы.

К сильным электролитам относятся:

– все щелочи (основания, образованные металлами s-семейства, за исключением бериллия и магния), например, LiOH , NaOH , KOH , Ca(OH)_2 , Ba(OH)_2 .

Согласно теории электролитической диссоциации, к основаниям относят соединения, диссоциирующие в растворе с образованием катиона металла и гидроксид-ионов:



– некоторые кислоты, например, HCl , HClO_4 , HBr , HI , HNO_3 , H_2SO_4 .

Согласно теории электролитической диссоциации, к кислотам относят соединения, диссоциирующие в растворе с образованием ионов водорода и ионов кислотных остатков:





– растворимые соли ($\alpha \sim 100\%$).

Диссоциируют с образованием катионов металла и анионов кислотного остатка:



Диссоциация слабых электролитов протекает обратимо, а если при распаде молекулы образуется три и более иона, то еще и ступенчато.

К слабым электролитам относятся:

– все остальные основания:



– большинство остальных кислот:



– все нерастворимые растворимые соли:



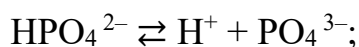
Кислые, основные и комплексные соли относятся к сильным электролитам при диссоциации по первой ступени и к слабым – при диссоциации по всем остальным:

– на первой стадии кислые соли распадаются на катионы металла и анионы кислотного остатка:



причем по принципу электростатического притяжения ион(ы) водорода H^+ остается рядом именно с анионом кислотного остатка, а не с катионом металла.

Количество стадий, следующих за первой, определяется количеством ионов водорода, оставшихся рядом с кислотным остатком:



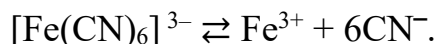
– основные соли распадаются на катионы металла, связанные с гидроксо-группой, и анионы кислотного остатка:



Количество стадий, следующих за первой, определяется количеством гидроксогрупп, оставшихся рядом с катионом металла:

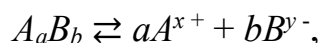


– комплексные соли распадаются на ионы внешней сферы и комплексный ион, который затем диссоциирует обратимо:



Константа диссоциации (K_D или просто K) характеризует способность слабого электролита распадаться на ионы и зависит только от природы веществ и температуры. Чем больше константа диссоциации K_D , тем сильнее диссоциирует электролит.

Для некоторого электролита, распадающегося в растворе на ионы в соответствии с уравнением



константа диссоциации выразится следующим соотношением:

$$K_D = \frac{[A^{x+}]^a \cdot [B^{y-}]^b}{[A_a B_b]}.$$

В многоосновных кислотах и многоокислотных основаниях диссоциация происходит ступенчато, причем каждая ступень характеризуется своей величиной степени диссоциации. Наиболее полно диссоциация протекает по первой стадии.

Между константой диссоциации K_D и степенью электролитической диссоциации α существует связь, выражаемая с помощью закона разбавления (разведения) Оствальда

$$K = \alpha^2 \cdot C.$$

Отсюда

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}}.$$

Следовательно, степень диссоциации слабого электролита обратно пропорциональна концентрации и прямо пропорциональна разбавлению раствора,

т. е. степень диссоциации слабого электролита в растворе тем выше, чем более разбавлен раствор.

Равновесие в растворах электролитов, как и всякое химическое равновесие, сохраняется неизменным, пока определяющие его условия не меняются.

Но равновесие нарушается при изменении концентрации одного из участвующих в этом равновесии ионов: при ее увеличении происходит процесс, в ходе которого эти ионы связываются. Например, если в раствор хлорноватистой кислоты, являющейся слабым электролитом и диссоциирующей обратимо по схеме $\text{HClO} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{ClO}^-$, ввести какую-либо соль этой кислоты, являющуюся сильным электролитом и диссоциирующую необратимо (например, NaClO) и тем самым увеличить концентрацию ионов ClO^- , то, в соответствии с принципом Ле-Шателье, равновесие смещается влево, т. е. степень диссоциации хлорноватистой кислоты уменьшается. Отсюда следует, что введение в раствор слабого электролита одноименных ионов (т. е. ионов, одинаковых с одним из ионов электролита) уменьшает степень диссоциации этого электролита. В данном случае уменьшение степени диссоциации хлорноватистой кислоты будет происходить и в случае добавления к ней любой сильной кислоты, содержащей ионы водорода H^+ .

Наоборот, уменьшение концентрации одного из ионов вызывает диссоциацию нового количества молекул. Например, при введении в раствор указанной кислоты гидроксид-ионов (образующихся при диссоциации, например, $\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$), связывающих ионы водорода, диссоциация кислоты возрастает за счет смещения равновесия диссоциации вправо.

Реакции, протекающие в растворах электролитов и не сопровождающиеся изменением степеней окисления элементов, называются *реакциями ионного обмена*.

Процессы в растворах электролитов всегда идут в сторону образования наименее диссоциированных или наименее растворимых веществ, т. е. *сущность реакции ионного обмена заключается в связывании ионов*.

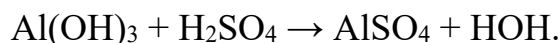
Реакции ионного обмена протекают, если:

- выпадает осадок;
- выделяется газ;
- образуется слабый (малодиссоциирующий) электролит;
- образуется комплексный ион.

Причем если и в правой, и в левой частях уравнения присутствуют слабые электролиты, то равновесие смещено в сторону образования менее диссоциирующего соединения.

Для написания молекулярных и ионно-молекулярных уравнений можно пользоваться следующим алгоритмом.

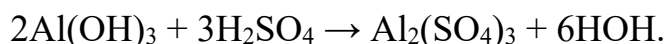
1 При составлении формул продуктов реакции меняют местами положительные (стоящие на первом месте) или отрицательные ионы, не учитывая их количество в исходных соединениях:



2 Уравнивают заряды «внутри полученных молекул», т. е. составляют формулы по валентности. Чтобы это сделать, необходимо использовать таблицу растворимости. Не стоит забывать, что молекула в целом электронейтральна (сумма положительных зарядов внутри нее равна сумме отрицательных).

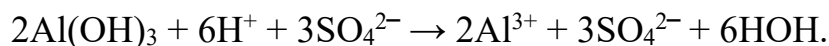
3 Проверяют, идет ли реакция, т. е. выполняется ли хотя бы одно из условий: выпадает осадок, образуются газ, слабый электролит, комплексный ион. Данная реакция протекает, поскольку одним из продуктов является вода – слабый электролит.

4 Проверяют, совпадает ли число одноименных ионов в левой и правой частях равенства (учитывая атомы, входящие в состав недиссоциированных молекул), т. е. расставляют коэффициенты (начинать обычно следует с самой «громоздкой» формулы):



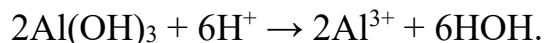
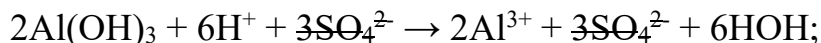
5 Для записи ионно-молекулярного уравнения определяют силу каждого соединения как электролита. Следует помнить, что силу оснований определяют исходя из положения элемента в периодической системе Менделеева, сильные кислоты помнят, соли смотрят по таблице растворимости. Учитывают, что сильные электролиты записываются в виде ионов («раскладываются на ионы»), а слабые – в виде молекул (просто переписываются).

В данном случае

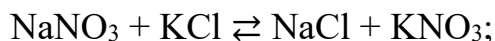


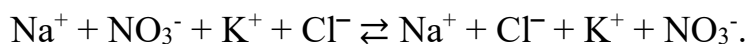
Гидроксид алюминия записывается в виде молекулы, поскольку является слабым электролитом (алюминий не относится к щелочным или щелочно-земельным металлам, поскольку расположен в третьей группе периодической системы Менделеева); серная кислота – в виде ионов, поскольку она относится к шести сильным кислотам, перечисленным ранее; сульфат алюминия – растворимая соль и поэтому записывается в виде ионов, поскольку является сильным электролитом; вода – слабый электролит.

6 Находят в левой и правой частях ионного уравнения подобные члены с одинаковыми знаками и исключают их из уравнения, а затем записывают полученное сокращенное ионное уравнение, которое выражает сущность реакции:



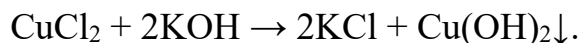
В тех случаях, когда нет ионов, которые могут связываться между собой с образованием осадка, газа, малодиссоциированных соединений (H_2O) или комплексных ионов, реакции обмена обратимы. Например,



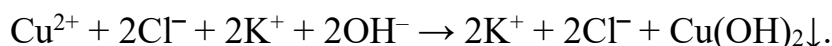


5.2 Примеры решения задач

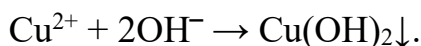
Пример 1 – Составьте молекулярное и ионное уравнение реакции взаимодействия растворимой соли со щелочью.



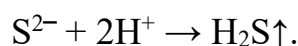
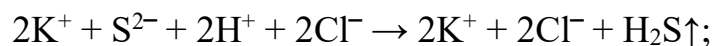
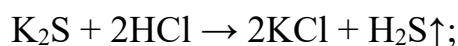
Полное ионное уравнение реакции



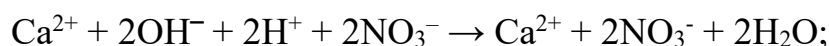
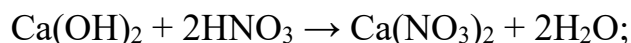
Сокращенное ионное уравнение реакции



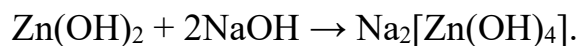
Пример 2 – Составьте молекулярное и ионное уравнение реакции взаимодействия растворимой соли с кислотой.



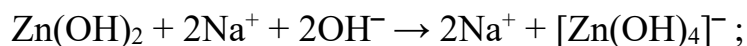
Пример 3 – Составьте молекулярное и ионное уравнение реакции взаимодействия щелочи с кислотой.



Пример 4 – Составьте молекулярное и ионное уравнение реакции взаимодействия гидроксида цинка с водной щелочью.



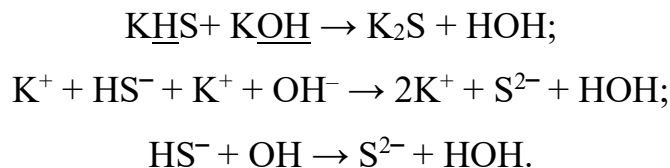
Полное ионное уравнение реакции



Пример 5 – Составьте молекулярное и ионное уравнение реакции с участием кислой или основной солей.

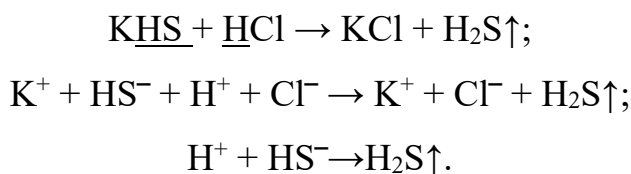
Следует помнить, что кислые соли проявляют как свойства солей, так и свойства кислот, а основные – свойства солей и оснований.

Реакция взаимодействия между гидросульфидом калия и гидроксидом калия протекает в прямом направлении, поскольку в этой реакции образуется слабый электролит – вода:

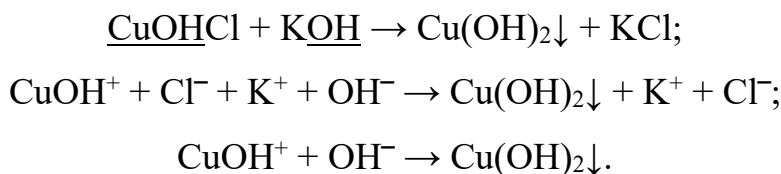


Кислые соли хорошо диссоциируют на катионы металла и анионы кислой соли, поскольку являются сильными электролитами при диссоциации по первой стадии.

Реакция взаимодействия между гидросульфидом калия и соляной кислотой протекает в прямом направлении, поскольку в этой реакции образуется слабый электролит – сероводородная кислота:

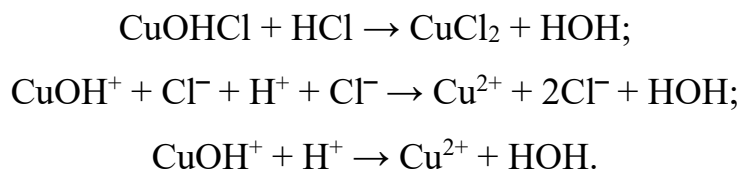


Реакция взаимодействия между хлоридом гидроксомеди и гидроксидом калия протекает в прямом направлении, поскольку в этой реакции образуется слабый электролит – гидроксид меди:



Основные соли хорошо диссоциируют на гидроксокатионы металла и анионы кислотного остатка, поскольку являются сильными электролитами при диссоциации по первой стадии.

Реакция взаимодействия между хлоридом гидроксомеди и соляной кислотой протекает в прямом направлении, поскольку в этой реакции образуется слабый электролит – вода:



5.4 Задачи для самостоятельного решения

1 Запишите уравнения электролитической диссоциации в водных растворах следующих веществ: CsOH, KH_2PO_4 , H_2S , $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, NH_4OH , LiHS , $\text{Al}(\text{OH})\text{I}_2$, H_2SO_4 , $\text{Na}_2[\text{Be}(\text{OH})_4]$, BaSO_4 , NaHCO_3 , $\text{V}(\text{OH})_2\text{NO}_3$, CuOHBr .

2 Запишите выражение констант диссоциации сернистой кислоты. Какая из этих величин больше? Почему? Как повлияет на степень ее диссоциации добавление следующих веществ: HCl , NaOH , HOH , K_2SO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$?

3 Могут ли находиться в растворе следующие ионы: Fe^{3+} , OH^- , K^+ , NO_3^- ? Если нет, то почему? Напишите краткие ионные уравнения возможных реакций.

4 Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между:

- | | |
|---|---|
| а) Na_3PO_4 и CaCl_2 ; | г) KHCO_3 и HCl ; |
| б) K_2CO_3 и HNO_3 ; | д) $(\text{MgOH})\text{Cl}$ и H_2SO_4 ; |
| в) $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и KOH ; | е) FeCl_3 и NH_4OH . |

5 Напишите молекулярные уравнения реакций (в водном растворе) между:

- гидрокарбонатом натрия и гидроксидом натрия;
- хлоридом гидроксомеди (II) и соляной кислотой;
- ортофосфорной кислотой и гидроксидом кальция;
- нитратом серебра и хлоридом калия;
- оксидом фосфора (V) и гидроксидом калия.

6 Какое из веществ: $\text{Al}(\text{OH})_3$, H_2SO_4 , $\text{Ba}(\text{OH})_2$ – будет взаимодействовать с гидроксидом калия? Выразите эти реакции молекулярными и ионно-молекулярными уравнениями.

7 Составьте молекулярные уравнения реакций, которые выражаются ионно-молекулярными уравнениями:

- $\text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{ZnS} + 2\text{H}^+$;
- $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$;
- $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}$;
- $\text{CaCO}_3 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$;
- $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{OH}^- \rightarrow [\text{Al}(\text{OH})_4]^-$;
- $\text{Ba}^{2+} + \text{H}_2\text{SiO}_3 \rightarrow \text{BaSiO}_3 + 2\text{H}^+$;
- $\text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow$.

Контрольные вопросы

1 Дайте определение электролитам и неэлектролитам, приведите примеры.

2 Что является причиной электрической проводимости растворов и расплавов веществ?

3 Каков механизм диссоциации кислот, солей, оснований?

4 Пользуясь таблицей «Растворимость кислот, оснований и солей в воде», выберите такие растворы, которые при взаимодействии между собой привели бы: к образованию осадка, газообразного вещества, малодиссоциирующего вещества.

Список литературы

1 **Ахметов, Н. С.** Лабораторные и семинарские занятия по общей и неорганической химии : учеб. пособие / Н. С. Ахметов, М. К. Азизова, Л. И. Бадыгина. – 6-е изд., стер. – СПб. ; М. ; Краснодар : Лань, 2022. – 368 с.

2 **Общая химия. Теория и задачи** : учеб. пособие / под ред. Н. В. Коровина, Н. В. Кулешова. – 6-е изд., стер. – СПб. ; М. ; Краснодар: Лань, 2022. – 492 с.

3 **Свердлова, Н. Д.** Общая и неорганическая химия. Экспериментальные задачи и упражнения : учеб. пособие / Н. Д. Свердлова. – СПб. ; М. ; Краснодар : Лань, 2022. – 352 с.