

Министерство образования Республики Беларусь

Учреждение образования

БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНФОРМАТИКИ И РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ

Кафедра химии

Забелина И.А., Ясюкевич Л.В.

Методическое пособие
для самостоятельной подготовки
к лабораторным занятиям по курсу “Химия”
студентов всех специальностей БГУИР
В 2-х частях
Часть 1

МИНСК 2009

УДК 54. 541. 1

Забелина И.А., Ясюкевич Л.В. Методическое пособие для самостоятельной подготовки к лабораторным занятиям по курсу “Химия” студентов всех специальностей БГУИР. В 2-х частях. Часть 1. - Мн.: БГУИР, 1998. – 55 с.

Преподавание химии кроме курса лекций включает проведение лабораторных занятий. Для экономии времени и более глубокого осмысления лабораторных работ необходима самоподготовка студентов, организовать которую помогает данное методическое пособие.

В пособии активизируется и закрепляется лекционный материал. Пособие построено по принципу управляющего типа. Его основной структурной единицей является отдельная тема. В каждой теме сформулирована цель, приводятся требования к исходному уровню знаний и литература, которую студент может использовать для восполнения пробелов в знаниях.

С целью управления самостоятельной работой студентов используется система обучающих задач. Наряду с обучающими задачами пособие содержит варианты контрольных задач для самостоятельного решения. Проверка степени усвоения материала осуществляется с помощью тестов.

Учитывая то, что в рамках университетской программы для студентов многих специальностей химия является общеобразовательной дисциплиной, авторы данного методического пособия в ряде случаев сознательно шли на упрощение изложения материала.

Ил. 1 , табл. 1 , прил. 1 , список лит.– 5 назв.

СОДЕРЖАНИЕ

1	Кинетика физико-химических процессов.	
	Химическое равновесие.....	4
1.1	Значимость изучаемой темы	4
1.2	Требования к исходному уровню знаний и умений	4
1.3	Содержание темы. Основные понятия и определения	4
1.3.1	Скорость химической реакции	7
1.3.2	Необратимые и обратимые реакции. Химическое равновесие	13
1.3.3	Катализ	16
1.4	Примеры решения типовых задач	18
1.5	Контроль усвоения темы	20
1.5.1	Индивидуальные задания.....	21
1.5.2	Вопросы для тестового контроля знаний	28
2	Растворы электролитов и их основные характеристики	34
2.1	Значимость изучаемой темы	34
2.2	Требования к исходному уровню знаний и умений	34
2.3	Содержание темы. Основные понятия и определения	34
2.3.1	Растворы электролитов. Основы теории электролитической диссоциации	35
2.3.2	Основные характеристики растворов электролитов	36
2.4	Примеры решения типовых задач	43
2.5.1	Индивидуальные задания.....	47
2.5.2	Вопросы для тестового контроля знаний	50
	Литература.....	54
	Приложение.....	55

Теоретические сведения к занятию № 1

1 Кинетика физико-химических процессов. Химическое равновесие

1.1 Значимость изучаемой темы

Химическая кинетика — раздел физической химии, учение о скоростях и механизмах протекания физико-химических процессов. Изучение кинетики превращений позволяет выяснить реальный механизм протекания процесса, осуществлять его математическое моделирование, оптимизацию и автоматизацию, открывает возможности управлять физико-химическим процессом:

1) осуществлять процесс с требуемой скоростью:

– ускорять (технология производства новых материалов);

– замедлять (повышение коррозионной стойкости материалов);

2) получать максимальное количество материала с заданными свойствами с минимальным использованием исходных веществ;

3) сокращать энергозатраты на осуществление процесса.

Данная тема является теоретической базой для следующих разделов курса: “Растворы электролитов”, “Электрохимические процессы и явления”.

1.2 Требования к исходному уровню знаний и умений

Чтобы легче было разобраться в вопросах данной темы, нужно знать следующие вопросы школьного (ш) и вузовского (в) курсов химии.

1. Скорость химической реакции. Зависимость скорости от природы реагирующих веществ, концентрации, температуры (ш).

2. Катализ и катализаторы (ш).

3. Необратимые и обратимые реакции. Химическое равновесие (ш).

4. Тепловой эффект химических реакций. Экзо- и эндотермические реакции (ш).

Если по одному из вопросов исходного уровня у Вас имеется пробел, заполните его, проработав соответствующий раздел лекционного материала и учебника.

Кузьменко Н.Е., Еремин В.В., Попков В.А. Начала химии. – М.: Изд-во «Эк-замен», 1999.

Глинка Н.Л. Общая химия. – Л.: Химия, 1988.

Коровин Н.В. Общая химия. – М.: Высш. шк., 2000.

Курс общей химии / Под ред. Н.В. Коровина. – М.: Высш. шк., 1981, 1990, 1998.

1.3 Содержание темы. Основные понятия и определения

В настоящем методическом пособии принят обычный способ написания химических формул (H_2O , CO_2 и т.д.), которые состоят из символов элементов и подстрочных индексов выражаются целыми числами, обозначающими только атомные отношения элементов.

Для соединений с ковалентным типом связи, имеющих молекулярную структуру, формула отражает состав отдельной молекулы. В этом случае числовые индексы, стоящие внизу справа от символа химического элемента, указывают на число атомов данного элемента в одной молекуле.

Для соединений с ионным типом связи формула указывает состав ионов и количественное соотношение между положительными и отрицательными ионами. Так, формула Na_2SO_4 показывает, что в данном соединении на каждые два иона натрия Na^+ приходится один ион SO_4^{2-} .

Ниже приводятся значения сокращенных слов, которые пишутся после формулы для указания на фазовое состояние вещества или на какие-либо дополнительные данные:

тв.(т) — твердое;

крист.(к) — кристаллическое;

жидк.(ж) — жидкое;

газ.(г) — газообразное;

1 атм. — при давлении в одну атмосферу.

Так, запись $\text{O}_{2(\text{г})}, 25^\circ, 1 \text{ атм.}$ означает молекулярный газообразный кислород при 25°C и давлении в одну атмосферу.

Для выполнения расчетов наряду с единицами массы и объема в химии используют физическую величину *количество вещества*. Следует различать массу и количество вещества. Массу вещества измеряют в граммах, а количество вещества в молях.

Количество вещества (n) — размерная физическая величина, определяемая числом содержащихся в этом веществе структурных частиц (атомов, молекул, ионов, электронов). В СИ за единицу количества вещества принят **моль**.

Моль — это такое количество вещества, в котором содержится число частиц любого вида (атомов, молекул, ионов), равное числу Авогадро N_A ($6,02 \cdot 10^{23}$). При использовании термина моль следует указывать частицы, к которым относится этот термин. Соответственно, можно говорить «моль молекул», «моль атомов», «моль ионов» и т.д. Например, моль молекул водорода, моль атомов водорода, моль ионов водорода.

В уравнениях химических реакций коэффициенты перед формулами веществ (стехиометрические коэффициенты) указывают на отношение числа молей реагирующих веществ.

Масса 1 моля вещества в граммах, т.е. масса $6,02 \cdot 10^{23}$ частиц вещества, называется **мольной массой (M)** и равна отношению массы вещества (m) к соответствующему количеству вещества (n):

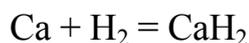
$$M = \frac{m}{n}, \text{ г/моль.}$$

Мольная (молярная) масса вещества в граммах численно равна его относительной молекулярной массе M_r , выраженной в атомных единицах массы (а.е.м.).

Это означает, что если масса некоторой молекулы равна, например, 44 а.е.м., то масса одного моля молекул равна 44 г, т.к.

$$M = N_A \cdot m (1 \text{ молекулы}) = N_A \cdot M_r \cdot 1 \text{ а.е.м.} = (N_A \cdot 1 \text{ а.е.м.}) \cdot M_r = M_r$$

Постоянная Авогадро является коэффициентом пропорциональности, обеспечивающим переход от молекулярных соотношений к молярным. Все утверждения относительно молекул остаются справедливыми для молей. Например, уравнение реакции



означает, что один атом кальция реагирует с одной молекулой водорода, или, что одно и то же, один моль атомов кальция реагирует с одним молем молекул водорода.

Объем 1 моля газа называется **молярным объемом** (V_M) и равен отношению объема газа (V) к количеству вещества (n):

$$V_M = \frac{V}{n}, \text{ л/моль}$$

Молярный объем любого газа при нормальных условиях (сокращенно н.у.) равен 22,4 л. Нормальными условиями для газов считают давление $P_0 = 1 \text{ атм} = 101,325 \text{ кПа}$ и температуру $T_0 = 273 \text{ К} = 0^\circ\text{C}$ (в буквенных записях эти условия обозначаются нижним индексом «0»: P_0, T_0, V_0).

• Химическая реакция

В основе физико-химических процессов лежит химическое превращение одних веществ в другие, т.е. химическая реакция. Химической реакцией можно считать любое изменение вещества, при котором образуются или разрываются химические связи между атомами. Химические реакции записываются посредством *химических уравнений* и *схем*, содержащих формулы исходных веществ и продуктов реакции. В химических уравнениях, в отличие от схем, число атомов каждого элемента одинаково в левой и правой частях, что отражает закон сохранения массы.

• Механизм химической реакции

Химические реакции не происходят путем непосредственного взаимодействия исходных молекул с прямым переходом их в молекулы продуктов реакции. В большинстве случаев реакция протекает в несколько стадий. Этот сложный путь оказывается более выгодным, т.к. элементарный акт химической реакции возможен при попарном соударении непрерывно перемещающихся молекул, соударения одновременно трех частиц является маловероятным событием.

Простые реакции — реакции, которые протекают в одну стадию и их стехиометрические уравнения правильно отражают реальный ход процесса.

Сложные реакции — реакции, которые протекают через несколько промежуточных стадий и их стехиометрические уравнения не отражают реального хода процесса, а являются отражением суммарного результата нескольких стадий.

Механизм химической реакции — совокупность всех стадий, через кото-

рые происходит превращение исходных веществ в продукты реакции.

- Исходные, конечные и промежуточные вещества

Вещества, вступающие в процесс химического превращения, называются исходными веществами.

Вещества, образующиеся в процессе химического превращения и не претерпевающие в ходе этого процесса дальнейших химических изменений, называются продуктами реакции.



- Гомогенные и гетерогенные процессы

Гомогенные процессы протекают во всем объеме, реагирующие вещества находятся в одной фазе. Молекулы всех реагирующих веществ находятся в одинаковых условиях. Примером могут служить реакции в растворах.

Фаза — часть системы, однородная во всех точках по составу и свойствам и отделенная от других частей системы поверхностью раздела, при переходе через которую свойства системы резко меняются.

Гетерогенные процессы протекают на границе раздела фаз, например, окисление и травление металлов и полупроводников, горение твердого и жидкого топлива, химическая и электрохимическая коррозия и т.д. Особенность этих процессов — сложность и многостадийность.

1.3.1 Скорость химической реакции

Химическое взаимодействие между частицами возникает при взаимном возбуждении электронов, необходимом для разрушения старых и образования новых связей, а это возможно лишь при непосредственном контакте, т.е. при столкновении реагирующих частиц. Скорость реакции или ее количественная интенсивность, равна числу актов взаимодействия в единицу времени в единице реакционного пространства. Для выражения скорости можно использовать пропорциональные числу актов взаимодействия величины, например, изменение во времени количества реагирующих веществ.

Скоростью химической реакции — называют изменение количества реагирующих веществ в единицу времени в единице реакционного пространства. Реакционным пространством в гомогенной системе служит объем сосуда, в котором протекает взаимодействие, в гетерогенной — поверхность раздела фаз.

Скорость гомогенных реакций измеряется количеством вещества системы, вступающего в реакцию или образующегося в результате реакции в единицу времени на единицу объема. Так как количество вещества (моль), отнесенное к занимаемому им объему $\left(\frac{n}{V}\right)$ есть **мольная концентрация** (C , моль/л), можно определить скорость гомогенной химической реакции как изменение концентра-

ции одного из веществ, участвующих в процессе, за единицу времени.

Безразлично, концентрацию какого из реагирующих веществ брать для измерения скорости, т.к. концентрации всех реагентов изменяются в эквивалентных количествах. Измеренные по разным веществам скорости не равны, а пропорциональны одна другой. Например, в реакции синтеза аммиака $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ на каждый моль N_2 расходуется три моля H_2 и образуется два моля NH_3 . Соответствующие им скорости реакции относятся как 1 : 3 : 2.

Скорость гетерогенных реакций измеряется количеством вещества системы, вступающего в реакцию или образующегося за единицу времени на единицу поверхности раздела фаз. Так как процесс осуществляется не в объеме твердого вещества, а на поверхности, концентрация его остается постоянной, **поэтому скорость гетерогенных реакций определяется изменением концентрации газообразных или жидких веществ.** Скорость гетерогенных реакций при постоянной температуре является функцией не только концентрации веществ, но и площади реакционной поверхности. Чем больше поверхность соприкосновения реагентов, тем больше вероятность столкновения молекул веществ, находящихся в разных фазах, тем больше скорость гетерогенного взаимодействия.

Поскольку скорость реакции — функция времени, в химической кинетике различают среднюю и истинную (мгновенную) скорость реакции. Средняя скорость реакции характеризует процесс за какой-то промежуток времени Δt :

$$v = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t}, \quad (1.1)$$

где $\Delta C = C_2 - C_1$; $\Delta t = t_2 - t_1$; C_2 и C_1 — концентрация реагирующего вещества в момент времени t_2 и t_1 ;

Измеряется скорость: моль/л·с; моль/м²·с.

Если $\Delta t \rightarrow 0$, то в пределе средняя скорость становится скоростью в данный момент времени или истинной скоростью:

$$v = \pm \frac{dC}{dt} \quad (1.2)$$

Скорость физико – химического процесса всегда величина положительная, поэтому перед дробью ставят знак «±»: знак «+» для определения скорости реакции по накоплению продукта реакции, знак «-» для определения скорости реакции по убыли исходного вещества.

Скорость химической реакции зависит от:

- 1) природы реагирующих веществ;
- 2) условий протекания реакции – концентраций реагентов, температуры, давления (для газов);
- 3) присутствия катализаторов.

**• Влияние концентрации реагирующих веществ
на скорость реакции**

При заданных внешних условиях (температура, давление) скорость является функцией концентрации реагирующих веществ. Этот постулат вытекает из физически очевидного предположения, что реагируют те молекулы, которые сталкиваются. Вероятность столкновения, следовательно, вероятность взаимодействия, пропорциональна концентрациям реагентов. Эта зависимость выражается основным законом химической кинетики – **законом действующих масс (ЗДМ)**, получившим свое название от термина «действующая масса» – синонима современного понятия «концентрация».

Закон действующих масс – скорость гомогенной химической реакции при постоянной температуре прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.

Для реакции $aA + bB \rightarrow cC + dD$ математическое выражение ЗДМ имеет вид

$$v = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b \quad (1.3)$$

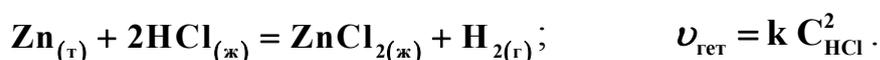
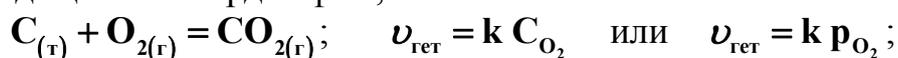
где v — скорость реакции; k — константа скорости; C_A и C_B — концентрации реагентов А и В, моль/л; a , b — стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

Уравнение (1.3) представляет собой дифференциальное уравнение скорости химической реакции, записанное в условной форме. Закон действующих масс справедлив только для простых реакций. Для сложных реакций ЗДМ справедлив для каждой отдельной стадии, но не для всего процесса в целом. Так как скорость сложной химической реакции определяется скоростью самой медленной (лимитирующей) стадии, то математическая запись ЗДМ самой медленной стадии приложима ко всей реакции, представляя собой лишь математическую модель этого процесса.

В газовой смеси парциальное давление каждого газа пропорционально числу молекул этого газа, содержащихся в данном объеме. Следовательно, **парциальные давления газов являются мерами их концентраций** и в выражении ЗДМ применительно к газовым реакциям вместо концентраций могут быть указаны парциальные давления газов

$$v = k \cdot P_A^a \cdot P_B^b \quad (1.4)$$

В случае гетерогенных процессов в закон действия масс входят концентрации только тех веществ, которые находятся в газовой фазе или растворе. Концентрации веществ, находящихся в твердой фазе, постоянны и включены в константу скорости:



Константа скорости. Множитель k в уравнениях (1.3) и (1.4) называется константой скорости химического процесса. Число реагирующих молекул и число их столкновений не одно и то же, поэтому в выражении ЗДМ скорость реакции *не равна*, а *пропорциональна* (k) произведению концентраций.

Физический смысл k : константа скорости показывает, с какой скоростью идет химический процесс при концентрациях реагирующих веществ, равных 1 моль/л. Следовательно, k не зависит от концентрации и характеризует влияние природы реагирующих веществ на скорость их взаимодействия друг с другом.

Химический смысл k : константа скорости является количественной мерой реакционной способности молекул. Значение k для различных реакций при одной и той же температуре дает сравнительную характеристику способности исходных веществ к взаимодействию при этой температуре. В случае ничтожно малых значений k любое возможное повышение концентраций реагирующих веществ не делает скорость реакции заметной.

Константа скорости химической реакции k определяется природой реагирующих веществ, **зависит** от температуры, присутствия катализаторов, но **не зависит** от концентрации (давления) веществ, участвующих в реакции.

- Влияние температуры и природы реагирующих веществ на скорость химической реакции

Скорость химической реакции зависит от температуры, причем при повышении температуры скорость реакции увеличивается. Так как скорость реакции пропорциональна частоте столкновений, то, на первый взгляд, это можно объяснить учащением соударений реагирующих частиц. Однако это предположение не подтверждается — скорость движения частиц при нагревании на 10°C увеличивается всего на 1 – 2 %. Основываясь на огромном разрыве между числом столкновений и числом реагирующих частиц, а также на характере изменения скорости реакций с температурой, Аррениус для объяснения зависимости скорости реакций от температуры предложил уравнение

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad \text{или} \quad \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (1.5)$$

где k – константа скорости; E_a – энергия активации, кДж/моль; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура, К; e – основание натурального логарифма; A – предэкспоненциальный множитель (постоянная величина для данной реакции характеризует общее число столкновений с благоприятной ориентацией и не зависит от температуры).

Энергия активации — минимальная дополнительная энергия, которую нужно сообщить средней энергии частиц, чтобы произошло взаимодействие.

По теории Аррениуса не каждое столкновение частиц приводит к химическому взаимодействию. Результативными оказываются только столкновения активных молекул, т.е. молекул, запас энергии которых $\geq E_a$. Число таких молекул представляет малую долю общего числа частиц и по закону Больцмана выража-

ется через энергию активации множителем $e^{\frac{-E_a}{RT}}$. Уменьшение степени e при повышении температуры является математическим подтверждением увеличения значения экспоненциального множителя, т.е. повышение температуры вызывает резкое увеличение числа активных молекул. **Следовательно**, возрастает по экспоненте доля эффективных соударений частиц, объясняя **экспоненциальную зависимость роста скорости химической реакции при нагревании**. Чтобы показать, как зависит число активных молекул от температуры, допустим, что энергия активации для условной реакции при 300 К равна 100,483 кДж/моль. Тогда $e^{-\frac{100483}{8,314 \cdot 300}} = e^{-40} = 4,1 \cdot 10^{-18}$, т.е. **4** активные молекулы приходится на 10^{18} молекул. Такая реакция протекает медленно. Если повысить температуру на 10 К и допустить, что для небольших интервалов температур энергия активации постоянна, то $e^{-\frac{100483}{8,314 \cdot 310}} = e^{-38,7} \approx 16 \cdot 10^{-18}$, т.е. число активных молекул возрастает в 4 раза. Их становится **16** на те же 10^{18} молекул, средний же запас энергии молекул возрастает всего на 3 – 4%.

Уравнение Аррениуса позволяет рассчитать константы скорости (и скорости) реакций при различных температурах

$$\lg \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E_a}{2,3R} \frac{(T_2 - T_1)}{T_1 T_2} \quad (1.6)$$

или

$$\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E_a}{R} \frac{(T_2 - T_1)}{T_1 T_2}, \quad (1.7)$$

а также энергию активации реакции

$$E_a = R \frac{T_1 T_2}{(T_2 - T_1)} \ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} \quad \text{или} \quad E_a = 2,3R \frac{T_1 T_2}{(T_2 - T_1)} \lg \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} \quad (1.8)$$

Следствие из уравнения Аррениуса (1.5): при увеличении температуры в большей степени растет константа скорости той реакции, энергия активации которой больше.

Энергия активации необходима для ослабления химических связей в исходных веществах и для преодоления отталкивания между электронами при сближении молекул и атомов взаимодействующих веществ, таким образом, значение E_a зависит от прочности химических связей. Энергия активации является тем фактором, посредством которого сказывается влияние природы реагирующих веществ на скорость реакции. Существование энергии активации – характерная черта химических превращений. **Чем больше энергия активации, тем меньше (при прочих равных условиях) скорость реакции.** При уменьшении E_a скорость возрастает, а при $E_a = 0$ реакция протекает мгновенно. Молекула любого вещества потому и существует, что произвольные изменения ее состояния связаны с преодолением энергетического барьера.

Энергетический барьер реакции — энергетический уровень реакции, который создается в результате взаимного отталкивания химически не соединенных атомов. По пути из исходного состояния в конечное система должна преодолеть энергетический барьер. Только активные молекулы, обладающие в момент столкновения необходимым избытком энергии, равным E_a , могут преодолеть этот барьер и вступить в химическое взаимодействие.

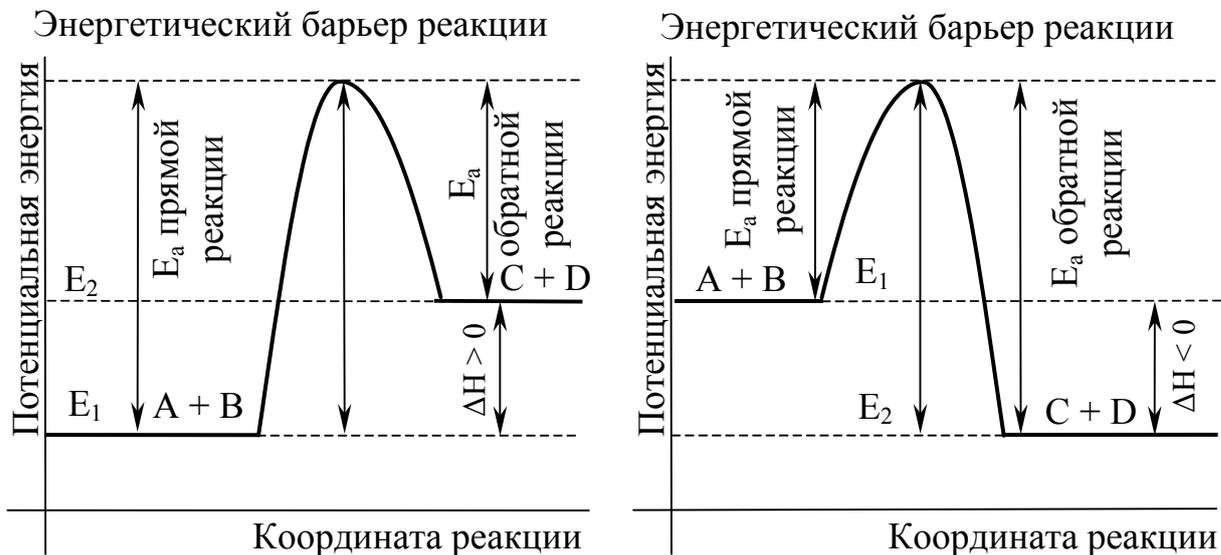


Рис. 1.1 Энергетические диаграммы для реакций $A + B = C + D$:
 а) эндотермической; в) экзотермической

Наглядное представление об энергетическом барьере реакции и энергии активации дает графическое изображение энергетики химических реакций (Рис.1.1). В качестве абсциссы в этих диаграммах используется координата реакции — любой параметр процесса, который изменяется в ходе реакции. По оси ординат откладывается потенциальная энергия всей системы.

Из диаграмм видно, что разность между средней энергией молекул продуктов реакции E_2 и средней энергией молекул исходных веществ E_1 определяет тепловой эффект реакции (ΔH).

ΔH — изменение энтальпии или теплосодержание системы. Термодинамический тепловой эффект реакции показывает энергетические изменения самой системы в связи с протекающей реакцией.

Q — термохимический тепловой эффект. Показывает энергетические изменения в окружающей среде в результате реакции.

$$\Delta H = - Q \quad (1.9)$$

Если $E_2 > E_1$, процесс протекает с поглощением тепловой энергии ($Q < 0$, $\Delta H > 0$), реакция *эндотермическая* Рис.1.1(а).

Если $E_2 < E_1$, процесс протекает с выделением тепла ($Q > 0$, $\Delta H < 0$), реакция *экзотермическая* Рис.1.1(в).

• Правило Вант-Гоффа

Если $E_a = 50 - 100$ кДж/моль, то из уравнения Аррениуса следует, что при изменении температуры реакции на 10 градусов ее скорость изменится в 2 – 4 раза. Это правило было эмпирически установлено Вант-Гоффом.

Правило Вант-Гоффа: при повышении температуры на 10 градусов скорость большинства реакций увеличивается в 2 – 4 раза:

$$v_{T_2} = v_{T_1} \cdot \gamma^{\frac{\Delta T}{10}}, \quad (1.10)$$

Учитывая, что при концентрациях веществ 1 моль/л, скорость реакции численно равна константе скорости k , уравнение (1.10) можно записать так:

$$k_{T_2} = k_{T_1} \cdot \gamma^{\frac{\Delta T}{10}}, \quad (1.11)$$

где v_{T_2} , k_{T_2} и v_{T_1} , k_{T_1} — скорости и константы скоростей реакций при температурах T_2 и T_1 ; $\Delta T = T_2 - T_1$; γ — температурный коэффициент скорости реакции.

Уравнение (1.11) показывает, что константа скорости зависит от температуры так же, как и скорость процесса.

Из уравнения (1.10) и (1.11) следует, что температурный коэффициент скорости реакции при $\Delta T = 10\text{K}$ равен

$$\frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \gamma. \quad (1.12)$$

Физический смысл γ : температурный коэффициент показывает, во сколько раз увеличивается скорость реакции при повышении температуры на 10 градусов. Численное значение γ определяется природой реагирующих веществ, при этом его значение для эндотермической реакции выше, чем для экзотермической ($\gamma_{\text{энд}} > \gamma_{\text{экз}}$).

Подставив значение (1.12) в уравнение Аррениуса (1.5) при условии $\Delta T = 10\text{K}$, получим зависимость температурного коэффициента от энергии активации реакции

$$\lg \gamma = \frac{E_a}{2,3R} \frac{(T_2 - T_1)}{T_1 T_2}. \quad (1.13)$$

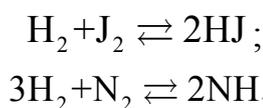
Примечание. При решении задач данной темы использование в расчетах уравнения (1.13) оправдано только (!) для изменения температуры в интервале $\Delta T = 10\text{K}$.

1.3.2 Необратимые и обратимые реакции.

Химическое равновесие

Химические реакции, в результате которых исходные вещества полностью превращаются в продукты реакции, называются необратимыми. Реакции, иду-

щие одновременно в двух противоположных направлениях, называют обратимыми. Их особенность состоит в том, что в системе ни одно из реагирующих веществ не расходуется полностью. К числу обратимых относятся, например, следующие взаимодействия:



Реакцию, протекающую **слева направо** (\rightarrow), называют **прямой** (константа скорости прямой реакции $k_{\text{пр}}$), а **справа налево** (\leftarrow) — **обратной** (константа скорости обратной реакции $k_{\text{обр}}$).

Обратимые реакции в закрытой системе при постоянной температуре и давлении идут до состояния равновесия.

Химическое равновесие — состояние обратимого процесса, при котором скорости прямой и обратной реакции равны. Концентрации реагирующих веществ, установившиеся к моменту наступления равновесия, называют равновесными, они остаются постоянными до нарушения химического равновесия.

$$v_{\text{пр}} = v_{\text{обр}} \text{ — кинетическое условие равновесия}$$

Численно химическое равновесие характеризуется величиной **константы равновесия**. В общем случае для обратимой реакции $a\text{A} + b\text{B} \rightleftharpoons c\text{C} + d\text{D}$ имеем

$$v_{\text{пр}} = k_{\text{пр}} C_{\text{A}}^a C_{\text{B}}^b, \quad v_{\text{обр}} = k_{\text{обр}} C_{\text{C}}^c C_{\text{D}}^d \Rightarrow k_{\text{пр}} C_{\text{A}}^a C_{\text{B}}^b = k_{\text{обр}} C_{\text{C}}^c C_{\text{D}}^d ;$$

Данное равенство можно переписать так, чтобы $k_{\text{пр}}$ и $k_{\text{обр}}$ оказались в левой части уравнения, а все концентрации реагентов – в правой. Поскольку константы скорости $k_{\text{пр}}$ и $k_{\text{обр}}$ не изменяются при данных температуре и давлении, то их соотношение также является постоянной величиной и обозначается K_{C} при условии, что концентрации веществ выражены в моль/л. Таким образом, мы получаем математическую запись ЗДМ для обратимых реакций:

$$\frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{обр}}} = K_{\text{C}} = \frac{C_{\text{C}}^c C_{\text{D}}^d}{C_{\text{A}}^a C_{\text{B}}^b}, \quad (1.14)$$

где K_{C} – константа равновесия; C_{C} , C_{D} , C_{A} , C_{B} – равновесные концентрации веществ, моль/л; a , b , c , d – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

Химическая реакция находится в состоянии равновесия, если отношение произведения концентраций продуктов к произведению концентраций реагентов, где концентрации возведены в степени, соответствующие стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции, достигает постоянного значения, характерного для этой реакции при данной температуре.

Для газообразных систем можно использовать равновесные парциальные давления газов. Тогда

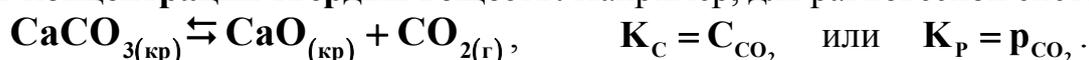
$$K_p = \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b}. \quad (1.15)$$

Учитывая тот факт, что в закрытых системах при $T = \text{const}$ молярные концентрации газов пропорциональны их парциальным давлениям, $K_C \neq K_P$. Между константами равновесия K_C и K_P существует следующее соотношение, выведенное из уравнения состояния идеального газа

$$K_p = K_C (RT)^{\Delta n}, \quad (1.16)$$

где $\Delta n = \sum n_{\text{прод}} - \sum n_{\text{исх}}$ – изменение числа молей газообразных реагентов. **В конденсированных системах (отсутствие газовой фазы) $K_P = K_C$, т.к. $\Delta n = 0$.**

В гетерогенных системах в выражение константы равновесия (1.14) не входят концентрации твердых веществ. Например, для равновесной системы



Физический смысл K_C (K_P): константа равновесия определяет глубину протекания процесса к моменту достижения системой равновесного состояния. Чем больше численное значение K , тем больше степень превращения исходных веществ в продукты реакции и, следовательно, тем с большей скоростью до достижения равновесия идет прямая реакция.

Константа равновесия зависит от температуры и природы реагирующих веществ и не зависит от концентраций (парциальных давлений), присутствия катализатора. Введение катализатора в систему не влияет на отношение $\frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{обр}}}$, т.е. на значение K : одинаково уменьшается энергия активации и увеличивается константа скорости как прямой, так и обратной реакций.

Увеличение или уменьшение константы равновесия при изменении температуры определяется соотношением между энергиями активации прямой и обратной реакции. Разность энергий активации прямой и обратной реакций определяет тепловой эффект процесса $|\Delta H| = |E_{\text{а пр}} - E_{\text{а обр}}|$.

Для эндотермической реакции ($\Delta H > 0$, $Q < 0$), энергия активации прямой реакции **больше** энергии активации обратной и с увеличением температуры скорость прямой реакции увеличится больше, чем скорость обратной ($\uparrow k_{\text{пр}} > \uparrow k_{\text{обр}}$ – следствие из уравнения Аррениуса). Следовательно, повышение температуры увеличивает константу равновесия эндотермической реакции, т. е. увеличивается отношение $\frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{обр}}}$.

Для экзотермической реакции ($\Delta H < 0$, $Q > 0$), энергия активации прямой реакции **меньше** энергии активации обратной и с увеличением температуры скорость обратной реакции увеличится больше, чем скорость прямой ($\uparrow k_{\text{обр}} > \uparrow k_{\text{пр}}$ – следствие из уравнения Аррениуса). Следовательно, повышение

температуры уменьшает константу равновесия экзотермической реакции, т.к. отношение $\frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{обр}}}$ уменьшается.

• **Влияние изменения внешних условий на положение химического равновесия. Принцип Ле Шателье**

Химическое равновесие является наиболее устойчивым состоянием системы при заданных условиях. Изменение условий (C, P, T), при которых система находится в состоянии равновесия ($v_{\text{пр}} = v_{\text{обр}}$) вызывает нарушение равновесия в результате неодинакового изменения скоростей прямой и обратной реакций ($v_{\text{пр}} \neq v_{\text{обр}}$). **Переход из одного равновесного состояния в другое называется сдвигом или смещением положения равновесия.** Если скорость прямой реакции становится больше скорости обратной реакции ($v_{\text{пр}}' > v_{\text{обр}}'$), равновесие смещается вправо, если скорость прямой реакции становится меньше, чем скорость обратной ($v_{\text{пр}}' < v_{\text{обр}}'$), то равновесие смещается влево. С течением времени в системе устанавливается новое химическое равновесие, которое характеризуется равенством скоростей ($v_{\text{пр}}'' = v_{\text{обр}}''$) и новыми равновесными концентрациями всех веществ в системе.

Направление смещения равновесия определяется **принципом Ле Шателье**: *если на систему, находящуюся в равновесии, оказывается внешнее воздействие, то равновесие смещается в направлении той реакции, которая уменьшает это воздействие.*

Применительно к трем основным типам внешнего воздействия – изменению концентрации, давления и температуры – принцип Ле Шателье трактуется следующим образом.

1. При увеличении концентрации одного из реагирующих веществ равновесие смещается в направлении той реакции, по которой это вещество расходуется; при уменьшении концентрации одного из реагирующих веществ равновесие смещается в сторону образования этого вещества.

2. При изменении температуры изменяются как прямая, так и обратная реакции, но в разной степени. Следовательно, для выяснения влияния температуры на химическое равновесие **необходимо знать знак теплового эффекта реакции.** При повышении температуры равновесие смещается в сторону эндотермической реакции, при понижении температуры — в сторону экзотермической.

3. При увеличении давления равновесие смещается в сторону уменьшения числа молекул газа, т.е. в направлении реакции, снижающей давление; при уменьшении давления равновесие смещается в сторону возрастания числа молекул газов, т.е. в направлении реакции, повышающей давление в системе.

Если реакция протекает без изменения числа молекул газообразных веществ, то давление не влияет на положение равновесия в этой системе.

1.3.3 Катализ

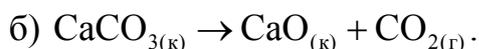
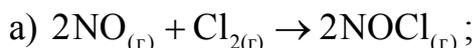
Катализом называют изменение скорости химической реакции в присутствии веществ, которые сами после реакции остаются химически неизменными. Обычно катализаторами называют ускорители реакции.

Действие катализаторов: 1) не изменяет теплового эффекта реакции; 2) снижает энергию активации как прямой, так и обратной реакции на одну и ту же величину, поэтому не смещает равновесия; 3) увеличивая в одинаковой степени скорость прямой и обратной реакции, сокращает время достижения равновесия; 4) является избирательным, что определяется природой катализатора и условиями его применения.

Механизм катализа состоит в том, что при участии катализатора реакция идет через ряд промежуточных стадий, энергия активации которых ниже. Активными становятся молекулы, энергия которых была недостаточна для осуществления реакции в отсутствие катализатора. В результате общее число активных молекул возрастает, катализатор остается неизменным, скорость реакции увеличивается.

1.4 Примеры решения типовых задач

Задача 1. Написать выражение закона действующих масс для реакций



Решение: а) $\nu = kC_{\text{NO}}^2 C_{\text{Cl}_2}$

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

Задача 2. Как изменится скорость реакции $2\text{NO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} \rightarrow 2\text{NO}_{2(г)}$, если:

а) увеличить давление в системе в 3 раза;

б) уменьшить объем системы в 3 раза;

в) повысить концентрацию NO в 3 раза?

Решение. До изменения давления, объема системы и концентрации NO скорость реакции выражалась согласно ЗДМ (1.3)

$$\nu_0 = kC_{\text{NO}}^2 C_{\text{O}_2},$$

где C_{NO} и C_{O_2} — начальные концентрации реагентов;

а) вследствие увеличения давления в системе в 3 раза концентрация каждого из реагирующих веществ возрастет тоже в 3 раза. Для расчета скорости реакции в выражение (1.3) подставляют наличные на данный момент времени концентрации веществ, поэтому

$$\nu_1 = k(3C_{\text{NO}})^2 3C_{\text{O}_2} = 27kC_{\text{NO}}^2 C_{\text{O}_2}.$$

Увеличение скорости реакции по отношению к первоначальной определяется соотношением $\nu_1 / \nu_0 = 27(kC_{\text{NO}}^2 C_{\text{O}_2}) / (kC_{\text{NO}}^2 C_{\text{O}_2}) = 27$;

б) уменьшение объема системы в 3 раза эквивалентно увеличению давления в системе в 3 раза, следовательно, скорость реакции тоже возрастает в 27 раз;

в) при повышении концентрации NO в 3 раза скорость реакции станет равна $\nu_2 = k(3C_{\text{NO}})^2 C_{\text{O}_2} = 9kC_{\text{NO}}^2 C_{\text{O}_2}$. Сравнивая выражения для ν_0 и ν_2 , находим, что скорость реакции возрастает в 9 раз.

Ответ: а) и б) возрастает в 27 раз; в) возрастает в 9 раз.

Задача 3. При 353К реакция заканчивается за 20 с. Сколько времени длится реакция при 293 К, если $\gamma = 2,5$.

Решение. Между скоростью протекания химических реакций и их продолжительностью существует обратно пропорциональная зависимость $\nu_{T_1} / \nu_{T_2} = \tau_1 / \tau_2$, где τ_1 и τ_2 — время протекания реакции при температурах T_1 и T_2 .

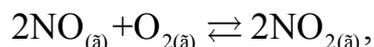
Правило Вант-Гоффа в данном случае может записаться в виде

$$\tau_1 / \tau_2 = \gamma^{(T_2 - T_1) / 10}, \text{ откуда } \tau_1 = \tau_2 \gamma^{(T_2 - T_1) / 10} = 20 \cdot 2,5^{(353 - 293) / 10} = 20 \cdot 2,5^6;$$

$$\lg \tau_1 = \lg 20 + 6 \lg 2,5 = 1,3 + 6 \cdot 0,3979 = 3,6884; \tau_1 = 4879 \text{ с} = 1 \text{ ч } 29 \text{ мин } 19 \text{ с}.$$

Ответ: при температуре 293 К реакция заканчивается за 1ч 21 мин 19с.

Задача 4. Вычислить константу равновесия реакции



если известны начальные концентрации реагентов (моль/л): $C_{\text{NO}}^0 = 4$; $C_{\text{O}_2}^0 = 2$, а к моменту наступления равновесия в смеси осталось 20% первоначального количества NO. Каково давление газовой смеси при равновесии, если реакция протекает в замкнутом сосуде при постоянной температуре и давлении $P_{\text{нач}} = 2,026 \cdot 10^5 \text{ Па}$?

Решение. К моменту равновесия концентрации реагентов понизятся, а концентрация продукта реакции увеличится. По уравнению реакции на каждые 2 моля NO расходуется 1 моль O_2 и образуется 2 моля NO_2 , поэтому, если понижение концентраций исходных веществ обозначить ΔC_{NO} и ΔC_{O_2} , а увеличение концентрации продукта реакции ΔC_{NO_2} , то

$$\Delta C_{\text{NO}} : \Delta C_{\text{O}_2} : \Delta C_{\text{NO}_2} = 2 : 1 : 2 \quad (1.17)$$

Если известно изменение концентрации хотя бы одного из реагирующих веществ, соотношение (1.17) позволяет рассчитать исходные или равновесные (конечные) концентрации всех веществ.

Так, по условию задачи в реакцию вступило 80%, т.е. 3,2 моля NO, следовательно, $\Delta C_{\text{NO}} = 3,2$ моль/л; $\Delta C_{\text{O}_2} = 1/2 \Delta C_{\text{NO}} = 1,6$ моль/л; $\Delta C_{\text{NO}_2} = 3,2$ моль/л;

Отсюда равновесные концентрации реагирующих веществ C^P :

$$C_{\text{NO}}^P = C_{\text{NO}}^0 - \Delta C_{\text{NO}} = 4 - 3,2 = 0,8 \text{ моль/л};$$

$$C_{\text{O}_2}^P = C_{\text{O}_2}^0 - \Delta C_{\text{O}_2} = 2 - 1,6 = 0,4 \text{ моль/л};$$

$$C_{\text{NO}_2}^P = C_{\text{NO}_2}^0 + \Delta C_{\text{NO}_2} = 0 + 3,2 = 3,2 \text{ моль/л}.$$

Определяем константу равновесия K_c этой реакции

$$K_c = \frac{(C_{\text{NO}_2}^P)^2}{C_{\text{O}_2}^P (C_{\text{NO}}^P)^2} = \frac{3,2^2}{0,8^2 \cdot 0,4} = 40.$$

В закрытом сосуде при постоянной температуре давление газовой смеси пропорционально общему количеству составляющих ее газов (общему числу молей)

$$P = C_M RT \quad (1.18)$$

где C_M – мольная концентрация, моль/л.

Так как начальное давление известно $P_{нач} = 2,026 \cdot 10^5 = (4 + 2)RT$, следовательно $T = 2,026 \cdot 10^5 / 6R$. Давление газовой смеси при равновесии

$$P_{равн.} = (0,8 + 0,4 + 3,2)R \cdot 2,026 \cdot 10^5 / 6R = 1,49 \cdot 10^5 \text{ Па.}$$

Ответ: $K_c = 40$; $P_{равн.} = 1,49 \cdot 10^5 \text{ Па.}$

Задача 5. Какое общее давление должно поддерживаться в закрытом сосуде, где установилось равновесие $PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$, чтобы парциальное давление пятихлористого фосфора P_{PCl_5} в состоянии равновесия стало равным 1 атм? Константа равновесия для данного процесса $K_p = 1,78$.

Решение. Запишем выражение для константы равновесия

$$K_p = P_{PCl_3} P_{Cl_2} / P_{PCl_5} = 1,78.$$

По уравнению реакции PCl_3 и Cl_2 образуются в одинаковых количествах (одинаковое число молей), следовательно их парциальные давления равны $P_{PCl_3} = P_{Cl_2}$. Поэтому $K_p = P_{Cl_2}^2 / 1 = 1,78$, откуда $P_{Cl_2} = 1,33 \text{ атм.}$

Согласно закону Дальтона, общее давление равно сумме парциальных давлений отдельных составляющих газовой смеси

$$P_{общ.} = P_{PCl_5} + P_{PCl_3} + P_{Cl_2} = 1,0 + 1,33 + 3,66 \text{ атм.}$$

Ответ: $P_{общ.} = 3,66 \text{ атм.}$

Задача 6. Как будет влиять увеличение температуры и давления на состояние равновесия в следующих реакциях:



Как изменится численное значение константы равновесия реакции (а) при увеличении температуры?

Решение. а) В уравнении обратимой реакции принято указывать тепловой эффект для прямой реакции, поэтому в данном случае прямая реакция эндотермическая и нагревание способствует прямой реакции, равновесие сместится в сторону продуктов реакции.

В ходе прямой реакции увеличивается число молекул газа, поэтому давление способствует обратной реакции, и равновесие смещается в сторону исходных веществ.

Повышение температуры смещает равновесие в этой системе в сторону прямой реакции, следовательно, численное значение константы равновесия увеличится.

б) В данном случае прямая реакция экзотермическая, поэтому при нагревании равновесие сместится в сторону обратной реакции. Давление не влияет на положение равновесия, т.к. в ходе реакции число молекул газа не изменяется.

1.5 Контроль усвоения темы

После изучения темы студент должен:

- уметь объяснить смысл терминов “кинетика”, “скорость реакции” и “константа скорости”;
- знать факторы, оказывающие влияние на скорость реакций, и причины влияния каждого из них на скорость реакций, привести соответствующие примеры;
- уметь формулировать закон действия масс;
- объяснить смысл понятий “активные молекулы”, “энергия активации”, “энергетический барьер реакции”;
- использовать уравнение Аррениуса и правило Вант-Гоффа для проведения соответствующих расчетов;
- знать кинетическое условие равновесия обратимой системы;
- вычислить константу равновесия;
- прогнозировать влияние на положение равновесия следующих факторов:
а) изменения концентрации реагирующих веществ и продуктов реакции;
б) изменения внешнего давления; в) изменения температуры; г) присутствия катализатора.

1.5.1 Индивидуальные задания

Если Вы не сможете решить какую-либо из предлагаемых задач, обратитесь к разделу 1.4 данного методического пособия.

Вариант 1

1. Напишите выражение закона действия масс (ЗДМ) для реакции:



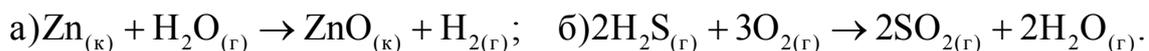
и определите, как изменится скорость химической реакции, если объем системы увеличить в 2 раза.

2. Какова скорость реакции $\text{N}_2\text{O}_{4(\text{г})} \rightarrow 2\text{NO}_{2(\text{г})}$ при 27°C и концентрации N_2O_4 равной 0,0139 моль/л, если известны энергия активации $E_a = 58,52$ кДж/моль и предэкспоненциальный множитель $A = 10^{15}$.

3. Константа равновесия реакции $\text{PCl}_{5(\text{г})} \rightleftharpoons \text{PCl}_{3(\text{г})} + \text{Cl}_{2(\text{г})}$ при температуре 400 К равна $7,62 \cdot 10^{-4}$. Вычислите K_C реакции при 500К, если равновесные концентрации веществ равны (моль/л): 0,46 (PCl_5); 0,54 (PCl_3); 0,54 (Cl_2) и установите: а) направление смещения равновесия при повышении температуры; б) знак ΔH прямой реакции; в) соотношение энергий активации прямой ($E_{a \text{ пр}}$) и обратной ($E_{a \text{ обр}}$) реакций в данной системе (для обоснования ответа используйте энергетическую диаграмму реакции).

Вариант 2

1. Напишите выражения ЗДМ для реакций:



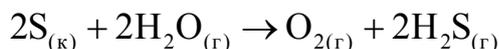
Как изменится скорость реакции (б) при увеличении объема системы в 2 раза и одновременном повышении температуры на 20°С ($\gamma = 2$). Ответ подтвердите расчетами.

2. Вычислите энергию активации, если при 15°С реакция проходит до конца за 60с, а при 25°С за 30с.

3. Константа скорости $k_{пр}$ для реакции $2\text{NO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} \xrightleftharpoons[k_{обр}]{k_{пр}} 2\text{NO}_{2(г)}$ при 600К равна $6,63 \cdot 10^5$, а при 645К — $6,52 \cdot 10^5$. Для обратной реакции $k_{обр}$ для этих температур равны соответственно 83,9 и 407. Вычислите константы равновесия для этих температур. Какая это реакция экзо – или эндотермическая? Как повлияет повышение давления на смещение равновесия и численное значение K_c ?

Вариант 3

1. Напишите выражение ЗДМ для реакции:



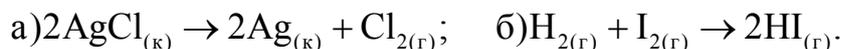
и определите как изменится скорость химической реакции, если давление в системе уменьшить в 3 раза.

2. Для реакции $\text{H}_{2(г)} + \text{Br}_{2(г)} \rightarrow 2\text{HBr}_{(г)}$ константа скорости при 497К равна $0,036 \cdot 10^{-2}$ л/(моль·мин), а при 575К — $8,56 \cdot 10^{-2}$ л/(моль·мин). Вычислите энергию активации этой реакции и проверьте для данного примера на основании соответствующих расчетов применимость правила Вант-Гоффа.

3. В каком направлении сместится равновесие в системе $2\text{NO}_{(г)} + \text{Cl}_{2(г)} \rightleftharpoons 2\text{NOCl}_{(г)}$, если общее давление понизить в 2 раза и одновременно повысить температуру на 20°С (температурные коэффициенты прямой и обратной реакции соответственно равны 2 и 5). Для какой реакции (прямой или обратной) энергия активации имеет большее значение? Определите знак ΔH прямой реакции.

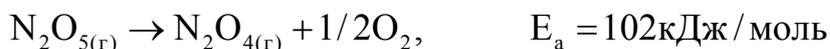
Вариант 4

1. Напишите выражения ЗДМ для реакций:



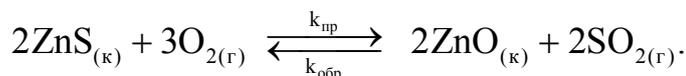
Как изменится скорость реакции (б) при уменьшении объема системы в 2 раза и одновременном понижении температуры на 20°С ($\gamma = 2$). Ответ подтвердите расчетами.

2. Во сколько раз изменится константа скорости реакций:



При увеличении температуры от 303 до 323К. В случае какой из указанных реакций константа скорости изменится в большей степени и почему?

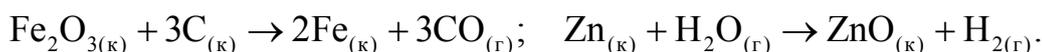
3. Запишите выражение для K_C и K_P реакции:



Зная, что $k_{пр} > k_{обр}$, определите знак ΔH прямой реакции. В каком направлении сместилось равновесие если: а) увеличить температуру ($P=\text{const}$); б) уменьшить давление ($T=\text{const}$); в) увеличить концентрацию O_2 .

Вариант 5

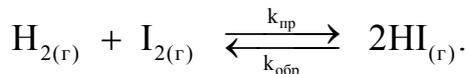
1. Напишите выражение закона действия масс для реакций:



и определите в случае какой из двух реакций измениться скорость и во сколько раз, если давление в системе увеличить в 4 раза.

2. Какова скорость реакции $\text{F}_2\text{O}_{(г)} \rightarrow \text{F}_{2(г)} + 1/2 \text{O}_{2(г)}$ при 250°C и концентрации F_2O , равной 0,012 моль/л? Энергия активации реакции равна 163 кДж/моль, предэкспоненциальный множитель $A = 10^{14}$.

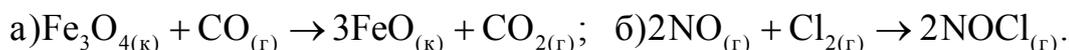
3. Константа равновесия реакции:



при температуре 450°C равна 50,0. Рассчитайте значение K_C этой реакции при 509°C , если $k_{пр} = 0,16$, $k_{обр} = 0,00047$ и установите направление смещения равновесия при увеличении температуры. Какая это реакция экзо– или эндотермическая, каково соотношение энергий активации прямой и обратной реакции в данной системе. Ответ обосновать, используя энергетическую диаграмму реакции.

Вариант 6

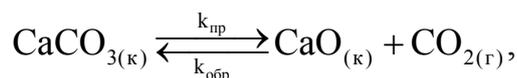
1. Напишите выражения ЗДМ для реакций:



Как изменится их скорость, если: для реакции (а) повысить температуру на 30К ($\gamma = 2$); для реакции (б) увеличить объем системы в 2 раза?

2. Для реакции $\text{H}_{2(г)} + \text{I}_{2(г)} \rightarrow 2\text{HI}_{(г)}$ константа скорости при 599К $k_{T_1} = 0,146 \cdot 10^{-2}$ л/(моль·с), а при 672К $k_{T_2} = 5,68 \cdot 10^{-2}$ л/(моль·с). Вычислите энергию активации и проверьте для данного примера на основании соответствующих расчетов применимость правила Вант–Гоффа.

3. Приведите энергетическую диаграмму для реакции:



если известно, что $k_{\text{пр}} < k_{\text{обр}}$. Определите знак ΔH прямой реакции. В каком направлении сместится равновесие, если: а) увеличить температуру ($P=\text{const}$); б) увеличить давление ($T=\text{const}$).

Вариант 7

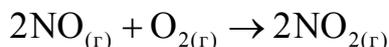
1. Скорость реакции $2\text{Al}_{(\text{к})} + 3\text{Cl}_{2(\text{г})} \rightarrow 2\text{AlCl}_{3(\text{к})}$ увеличилась в 8 раз. Исходя из ЗДМ рассчитайте, во сколько раз увеличилась концентрация и какого реагирующего вещества по сравнению с первоначальной.

2. Вычислите энергию активации и константу скорости реакции $\text{CO}_{(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} \rightarrow \text{CO}_{2(\text{г})} + \text{H}_{2(\text{г})}$ при 303К, если константы скорости этой реакции при 288 и 313К соответственно равны $3,1 \cdot 10^{-4}$ и $8,15 \cdot 10^{-3}$ л/(моль·мин).

3. Константа равновесия реакции $2\text{NO}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{2(\text{г})}$ при температуре 494К равна 2,2. Рассчитайте значение K_c этой реакции при 650К, если равновесные концентрации веществ равны (моль/л): 0,06 (NO_2); 0,24 (NO); 0,12 (O_2) и установите направление смещения равновесия в системе при повышении температуры. Для какой реакции (прямой или обратной) энергия активации имеет большее значение? Определите знак ΔH прямой реакции.

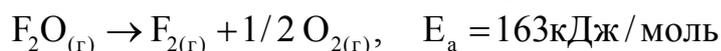
Вариант 8

1. Напишите выражение ЗДМ для реакции:



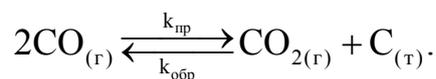
и определите во сколько раз следует увеличить концентрацию O_2 , чтобы при уменьшении концентрации NO в 4 раза скорость реакции не изменилась?

2. Во сколько раз изменится константа скорости реакций:



при увеличении температуры от 30 до 50°C. В случае какой из указанных реакций константа скорости изменится в большей степени и почему?

3. Запишите выражение для K_c и K_p реакции:



Зная, что $k_{\text{пр}} > k_{\text{обр}}$, определите знак ΔH прямой реакции. В каком направлении сместится равновесие, если: а) уменьшить температуру ($P=\text{const}$); б) увеличить давление ($T=\text{const}$); в) уменьшить концентрацию CO .

Вариант 9

1. Напишите выражения ЗДМ для реакций:



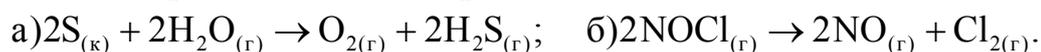
и определите в случае какой из двух реакций изменится скорость и во сколько раз, если объем системы увеличить в 4 раза.

2. Какова скорость реакции $\text{N}_2\text{O}_{5(\text{г})} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_{4(\text{г})} + 1/2 \text{O}_{2(\text{г})}$ при 20°C и концентрации N_2O_5 , равной $0,016$ моль/л, если известны энергия активации $E_a = 102$ кДж/моль и предэкспоненциальный множитель $A = 10^{13}$.

3. В каком направлении сместится равновесие в системе $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons 2\text{AB}$ при повышении давления в 2 раза и одновременном понижении температуры на 20°C , если температурный коэффициент прямой и обратной реакций соответственно равны 3 и 2? Для какой реакции (прямой или обратной) энергия активации имеет большее значение? Определите знак ΔH прямой реакции.

Вариант 10

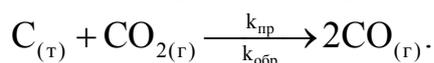
1. Напишите выражения ЗДМ для реакций:



Как изменится их скорость, если: для реакции (а) увеличить объем в 2 раза; для реакции (б) повысить температуру на 20K ($\gamma = 5$)?

2. Для реакции $\text{SO}_2\text{Cl}_{2(\text{г})} \rightarrow \text{SO}_{2(\text{г})} + \text{Cl}_{2(\text{г})}$ константа скорости при 552K равна $0,6 \cdot 10^{-4}$ л/(моль·с), а при 593K — $13,2 \cdot 10^{-4}$ л/(моль·с). Вычислите энергию активации этой реакции и проверьте для данного примера на основании соответствующих расчетов применимость правила Вант-Гоффа.

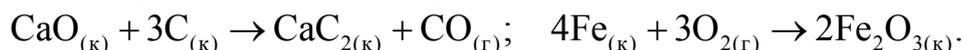
3. Приведите энергетическую диаграмму для реакции:



если известно, что $k_{\text{пр}} < k_{\text{обр}}$. Определите знак ΔH прямой реакции. Как изменится концентрация CO в случае: а) повышения температуры ($P = \text{const}$); б) уменьшения давления ($T = \text{const}$). В каком случае и как изменится (уменьшится или увеличится) значение константы равновесия?

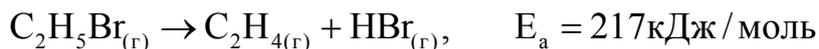
Вариант 11

1. Напишите выражение ЗДМ для реакций:



и определите как надо изменить давление и в какой системе, чтобы скорость реакции в ней увеличилась в 27 раз.

2. Во сколько раз изменится константа скорости реакций:

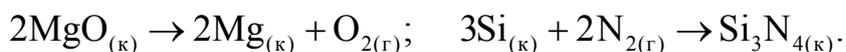


при увеличении температуры от 303 до 323К. В случае какой из указанных реакций константа скорости изменится в большей степени и почему?

3. Константа равновесия реакции $\text{CO}_{(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(\text{г})} + \text{H}_{2(\text{г})}$ при температуре 927°С равна 0,74. Рассчитайте значение K_C этой реакции при 727°С, если равновесные концентрации веществ равны (моль/л): 0,02 (CO); 0,64 (H₂O); 0,16 (CO₂); 0,16 (H₂) и установите направление смещения равновесия в системе при понижении температуры. Какая это реакция экзо – или эндотермическая, каково соотношение энергий активации прямой и обратной реакции в данной системе (для обоснования ответа используйте энергетическую диаграмму реакции)?

Вариант 12

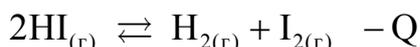
1. Напишите выражения ЗДМ для реакций:



и определите как надо изменить объем и какой системы, чтобы скорость реакции в ней увеличилась в 16 раз?

2. Какова скорость реакции $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}_{(\text{г})} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_{4(\text{г})} + \text{HBr}_{(\text{г})}$ при 400°С и концентрации $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, равной 0,01 моль/л? Энергия активации $E_a = 217$ кДж/моль и предэкспоненциальный множитель $A = 7,2 \cdot 10^{12}$.

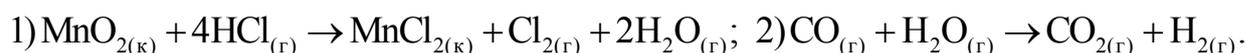
3. Какое значение имеют константы равновесия K_C и K_p реакции:



при 448°С, если парциальные равновесные давления газов при этой температуре составляют: $P(\text{HI}) = 4,05 \cdot 10^3$ Па; $P(\text{H}_2) = 7,52 \cdot 10^4$ Па; $P(\text{I}_2) = 4,36 \cdot 10^2$ Па? Как повлияет на выход иода в системе: а) повышение температуры; б) уменьшение давления; в) введение катализатора? В каком случае и как (уменьшится или увеличится) значение константы равновесия?

Вариант 13

1. Напишите выражения ЗДМ для реакций:



Как надо изменить давление в системах, чтобы скорость первой реакции увеличилась в 16 раз, а скорость второй — в 25 раз?

2. Для реакции $2\text{N}_2\text{O}_{5(\text{г})} \rightarrow 2\text{N}_2\text{O}_{4(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})}$ константа скорости при 288К равна $0,475 \cdot 10^{-3}$ л/(моль·мин), а при 298К — $0,203 \cdot 10^{-2}$ л/(моль·мин). Вычислите

энергию активации этой реакции и проверьте для данного примера на основании соответствующих расчетов применимость правила Вант-Гоффа.

3. В каком направлении сместится равновесие в системе $AB \rightleftharpoons A + B$, если увеличить давление в системе в 2 раза и одновременно понизить температуру на 20°C , если температурный коэффициент прямой и обратной реакций соответственно равен 2,7 и 3,3? Для какой реакции (прямой или обратной) энергия активации имеет большее значение? Определите знак ΔH прямой реакции.

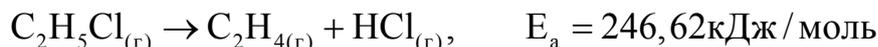
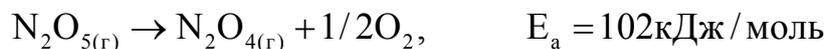
Вариант 14

1. Напишите выражения ЗДМ для реакций:



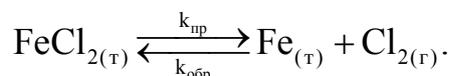
Как надо изменить для реакции (а) температуру ($\gamma = 3$), для реакции (б) давление, чтобы скорость этих реакций увеличилась в 9 раз. Ответ подтвердите расчетами.

2. Во сколько раз изменится константа скорости реакций:



При увеличении температуры от 305 до 325K. В случае какой из указанных реакций константа скорости изменится в большей степени и почему?

3. Запишите выражение для K_c и K_p реакции:



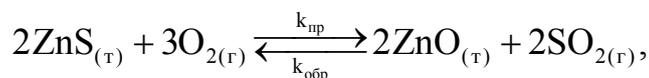
Зная, что $k_{\text{пр}} < k_{\text{обр}}$, определите знак ΔH прямой реакции. Как изменится концентрация Cl_2 , если: а) повысить температуру ($P = \text{const}$); б) уменьшить давление ($T = \text{const}$)? В каком случае и как изменится (уменьшится или увеличится) значение константы равновесия?

Вариант 15

1. Скорость реакции $\text{C}_2\text{H}_{4(\text{г})} + \text{H}_{2(\text{г})} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_{6(\text{г})}$ уменьшилась в 36 раз. Исходя из ЗДМ рассчитайте, во сколько раз уменьшилась концентрация реагирующих веществ по сравнению с первоначальной.

2. Для некоторой реакции константа скорости при 10°C равна $1,08 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, а при 60°C — $5,484 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$. Вычислите энергию активации этой реакции и проверьте для данного примера на основании соответствующих расчетов применимость правила Вант-Гоффа.

3. Приведите энергетическую диаграмму для реакции:



если известно, что $k_{\text{пр}} > k_{\text{обр}}$. Определите знак ΔH прямой реакции. Запишите выражение для K_c . Как повлияет повышение температуры и давления на сме-

шение равновесия и численное значение K_C .

Вариант 16

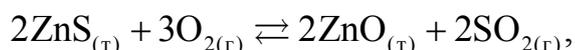
1. Напишите выражения ЗДМ для реакций:



Как надо изменить для реакции (а) объем системы, для реакции (б) температуру ($\gamma = 2$), чтобы скорость этих реакций увеличилась в 8 раз. Ответ подтвердите расчетами.

2. Какова скорость реакции $\text{N}_2\text{O}_{4(г)} \rightarrow 2\text{NO}_{2(г)}$ при 250°C и концентрации N_2O_4 , равной 0,025 моль/л, если известны $E_a = 58,52$ кДж/моль и предэкспоненциальный множитель $A = 10^{15}$.

3. Определите численное значение константы равновесия K_p для реакции



если общее давление в системе 1 атм, а парциальное давление кислорода $P_{\text{O}_2} = 0,26$ атм. Какая это реакция экзо – или эндотермическая, если с повышением температуры значение K_p уменьшилось. Какие условия будут способствовать большему выходу SO_2 по этой реакции. Ответ обосновать.

1.5.2 Вопросы для тестового контроля знаний

А. Вопросы с одним правильным ответом

Выберите один правильный ответ или закончите утверждение.

1. Какая величина в выражении ЗДМ указывает на зависимость скорости реакции от природы реагирующих веществ?

- а) концентрации исходных веществ;
- б) константа скорости;
- в) концентрации продуктов реакции;
- г) стехиометрический коэффициент.

2. Какая из систем является гетерогенной?

- а) $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$.
- б) $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$.
- в) $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}_2 + \text{O}_2$.
- г) $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$.

3. При каких концентрациях (моль/л) водорода и кислорода скорость прямой реакции $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ численно равна константе скорости?

- а) 0,5 и 4.
- б) 0,2 и 1.
- в) 1 и 1.
- г) 0,5 и 2.

4. Скорость каких реакций увеличивается с ростом температуры?

- а) любых;
- б) экзотермических;
- в) эндотермических;
- г) с большей энергией активации.

5. Увеличение скорости реакции с повышением температуры вызывается...

- а) увеличением средней кинетической энергии молекул;
- б) возрастанием числа активных молекул;
- в) ростом числа столкновений;
- г) изменением пространственной ориентации.

6. Если константа скорости одной реакции (k') больше константы скорости второй реакции (k''), то какое соотношение между энергиями активации этих реакций правильно?

- а) $E_a' > E_a''$;
- б) $E_a' = E_a''$;
- в) $E_a' < E_a''$;
- г) нельзя определить.

7. Как изменится скорость реакции $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$, если объем реакционного сосуда увеличить в 2 раза?

- а) уменьшится в 4 раза;
- б) уменьшится в 8 раз;
- в) возрастет в 4 раза;
- в) возрастет в 8 раз.

8. При 20°C константа скорости некоторой реакции равна 10^{-4} мин^{-1} , а при 50°C – $8 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$. Чему равен температурный коэффициент скорости реакции?

- а) 2; б) 3; в) 4; г) 5.

9. Какое утверждение справедливо для обратимой реакции $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ в момент установления равновесия?

- а) $v_{\text{пр}} = v_{\text{об}} \neq 0$;
- б) $v_{\text{пр}} = v_{\text{об}} = 0$;
- в) всегда $2C_{\text{NO}} = C_{\text{O}_2}$;
- г) всегда $C_{\text{NO}} = C_{\text{NO}_2}$.

10. В каком случае равновесные концентрации исходных веществ минимальны, если система $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$ может характеризоваться следующими константами равновесия:

- а) 0,5; б) 1; в) 2; г) 4.

11. Константа равновесия реакции $4\text{HCl} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}_2$ при некоторой температуре равна 0,3. Как можно изменить численное значение константы?

- а) изменить температуру;
- б) изменить исходную концентрацию кислорода;
- в) изменить равновесную концентрацию хлора;
- г) изменить равновесные концентрации исходных веществ.

12. Диоксид азота NO_2 окрашен в бурый цвет, его димер N_2O_4 бесцветен. Предскажите, как будет меняться окраска смеси газов при одновременном повышении температуры и понижении давления в системе $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$, $\Delta H < 0$:

- а) окраска усилится;
- б) смесь газов обесцветится;
- в) окраска не изменится;
- г) окраска станет менее интенсивной.

13. С ростом температуры значение константы равновесия реакции $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}_2 + \text{O}_2$ возрастает. Каково значение ΔH этой реакции?

- а) $\Delta H < 0$;
- б) $\Delta H = 0$;
- в) $\Delta H > 0$;
- г) нельзя определить.

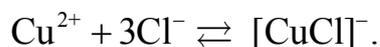
14. Обратимая реакция протекает в газовой фазе и в уравнении прямой реакции сумма стехиометрических коэффициентов больше, чем в уравнении обратной. Как будет влиять на равновесие в этой системе повышение давления?

- а) равновесие смещается влево;
- б) равновесие не нарушается;
- в) равновесие смещается вправо;
- г) нельзя определить.

15. Смещается ли равновесие реакции $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$, $\Delta H^0 = -192 \text{ кДж}$ при повышении температуры?

- а) равновесие не нарушается;
- б) смещается влево;
- в) смещается вправо;
- г) нельзя определить.

16. В водном растворе хлорида меди (II) имеет место равновесие



голубая зеленая окраска

Положение равновесия при низкой концентрации ионов Cl^- соответствует области существования исходных веществ; раствор окрашен в голубой цвет. Как изменится окраска раствора при введении соляной кислоты HCl ?

- а) раствор станет зеленым;
- б) интенсивность голубой окраски увеличится;
- в) раствор не изменит окраски;
- г) раствор обесцветится.

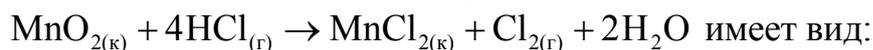
• Б. Вопросы с множественными ответами “верно-неверно”

Для каждого вопроса или незаконченного утверждения дается 4 ответа, из которых могут быть правильными один, два, три или все.

1. Скорость химических реакций зависит от:

- а) температуры;
- б) природы реагирующих веществ;
- в) концентрации;
- г) присутствия катализатора.

2. Математическое выражение ЗДМ для реакции



- а) $\nu = kC_{\text{HCl}}^4$;
- б) $\nu = kC_{\text{MnO}_2} C_{\text{HCl}}^4$;
- в) $\nu = kP_{\text{HCl}}^4$;
- г) $\nu = k$.

3. Какие из перечисленных воздействий приведут к изменению константы скорости реакции?

- а) изменение давления;
- б) изменение температуры;
- в) изменение объема реакционного сосуда;
- г) введение в систему катализатора.

4. Чем объясняется повышение скорости реакции при введении в систему катализатора?

- а) уменьшением энергии активации;
- б) увеличением средней кинетической энергии молекул;
- в) возрастанием числа столкновений;
- г) ростом числа активных молекул.

5. Какой формулой выражается правило Вант-Гоффа, определяющее зависимость скорости реакции от температуры?

- а) $\gamma = \frac{k_{T+10}}{k_T} = \frac{\nu_{T+10}}{\nu_T} \approx 3$;
- б) $\nu_{T_2} = \nu_{T_1} \gamma^{\Delta T/10}$;
- в) $k_{T_2} = k_{T_1} \gamma^{(T_2-T_1)/10}$;
- г) $\gamma^{\Delta T/10} = \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{\nu_{T_2}}{\nu_{T_1}}$.

6. Энергия активации необходима молекулам для:

- а) преодоления энергетического барьера реакций;

- б) ослабления химических связей;
- в) преодоления отталкивания между электронами при сближении частиц;
- г) изменения пространственной ориентации.

7. Какие из приведенных выражений соответствуют математической записи уравнения Аррениуса?

а) $\ln k = \ln A - E_a / RT$;

б) $\lg \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E_a}{2,3R} \frac{(T_2 - T_1)}{T_1 T_2}$;

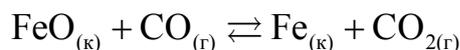
в) $k = Ae^{-E_a/RT}$;

г) $E_a = \frac{2,3RT_2 T_1}{(T_2 - T_1)} \lg \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}}$.

8. Обратимые реакции – это реакции:

- а) идущие с выделением энергии;
- б) идущие одновременно в двух противоположных направлениях;
- в) любые;
- г) идущие с поглощением энергии.

9. Какое утверждение справедливо для обратимой реакции



в момент установления равновесия?

а) $\nu_{\text{пр}} = \nu_{\text{об}} = 0$;

б) $K_c = C_{\text{CO}_2} / C_{\text{CO}}$;

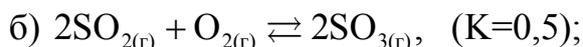
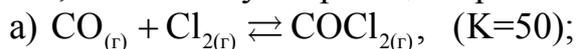
в) $\nu_{\text{пр}} = \nu_{\text{об}} \neq 0$;

г) $K_p = P_{\text{CO}_2} / P_{\text{CO}}$.

10. Константа равновесия не зависит от:

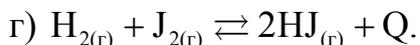
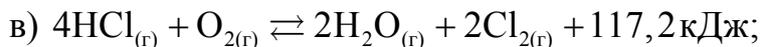
- а) температуры;
- б) концентрации реагирующих веществ;
- в) присутствия катализатора;
- г) давления.

11. По значению констант равновесия для перечисленных ниже систем определите, в каком случае реакция протекает наиболее полно.

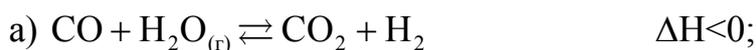


12. Укажите прямую реакцию, скорость которой увеличится с повышением

температуры в меньшей степени по сравнению с обратной.



13. В каких случаях можно однозначно сказать, в каком направлении смещается равновесие в следующих системах при одновременном увеличении температуры и давления?



14. Если объем закрытого реакционного сосуда, в котором установилось равновесие $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$, уменьшить в 2 раза, то:

а) скорости прямой и обратной реакций останутся одинаковыми;

б) скорость прямой реакции станет в 2 раза больше скорости обратной;

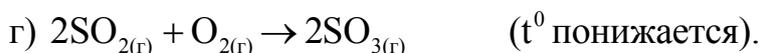
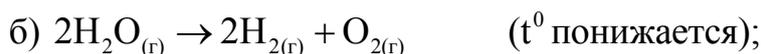
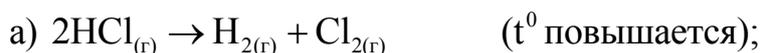
в) равновесие не сместится;

г) равновесие сместится вправо.

15. В каких случаях можно однозначно сказать, в каком направлении смещается равновесие в следующих системах при одновременном уменьшении температуры и повышении давления?



16. В каких процессах, для которых указано направление смещения равновесия при изменении температуры, $\Delta H > 0$?



Теоретические сведения к занятию № 2

2 Растворы электролитов и их основные характеристики

2.1 Значимость изучаемой темы

Растворы играют большую роль в жизни и практической деятельности человека. Они находят самое разнообразное применение в технологии получения полупроводников и полупроводниковых приборов, в очистке веществ, в гальванических процессах получения металлов, в работе химических источников тока, в процессах травления металлов и полупроводников.

При изучении студентами материала данного курса знание этой темы позволяет лучше понять:

- физико-химические процессы, идущие на границе раздела фаз с участием заряженных частиц (ионов и электронов);
- важнейшие положения ионной теории электролиза;
- прогнозировать осуществимость окислительно-восстановительных реакций.

2.2 Требования к исходному уровню знаний и умений

Чтобы Вам было легче разобраться в вопросах теории данной темы, нужно знать следующие вопросы школьного (ш) и вузовского (в) курсов химии.

1. Электролиты и неэлектролиты (ш).
2. Электролитическая диссоциация (ш).
3. Уравнения диссоциации кислот, щелочей и солей (ш).
4. Закон действующих масс для обратимых химических процессов и константа химического равновесия (в).
5. Химическое равновесие и условия его смещения (в).
6. Способы выражения количественного состава растворов - массовая доля, молярная концентрация (ш).
7. Умение выполнять расчеты с использованием этих количественных характеристик растворов (ш).

Если по одному из вопросов исходного уровня у Вас имеется пробел, заполните его, проработав соответствующий раздел лекционного материала и учебника:

Кузьменко Н.Е., Еремин В.В., Попков В.А. Начала химии. – М.: Изд-во «Экзамен», 1999.

Глинка Н.Л. Общая химия. – Л.: Химия, 1988.

Коровин Н.В. Общая химия. – М.: Высш. шк., 2000.

2.3 Содержание темы. Основные понятия и определения

В технологической практике чаще имеют дело не с индивидуальными веществами, а с гетерогенными или гомогенными смесями веществ. Гомогенные

смеси переменного состава двух и более веществ называются растворами. Компонент раствора, концентрация которого выше других компонентов, является растворителем. Растворитель сохраняет свое фазовое состояние при образовании раствора. Различают газовые, жидкие и твердые растворы. Наибольшее распространение и применение имеют жидкие (водные) растворы.

2.3.1 Растворы электролитов. Основы теории электролитической диссоциации

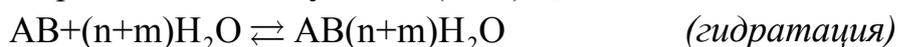
По электрической проводимости растворы делят на два вида: растворы *неэлектролитов*, не способные проводить электрический ток, и растворы *электролитов*, проводящие электрический ток. Электролит проводит электрический ток в результате направленного перемещения его ионов, создающих поток электрических зарядов. Таким образом, пропускание электрического тока через электролит сопровождается переносом вещества. Расплавы и растворы электролитов относятся к проводникам второго рода. Электропроводность электролитов в десятки и сотни тысяч раз меньше электропроводности металлов (проводников первого рода), но намного порядков больше электропроводности типичных диэлектриков. Так, при 18°C удельная электропроводность серебра $6,15 \cdot 10^5$, 1М раствора KCl $9,8 \cdot 10^{-2}$, парафина 10^{-18} ом⁻¹·см⁻¹.

Электропроводность водных растворов электролитов объясняется теорией электролитической диссоциации.

• Основные положения теории электролитической диссоциации

1. Растворение – сложный физико-химический процесс, в результате которого частицы растворенного вещества взаимодействуют с молекулами растворителя.

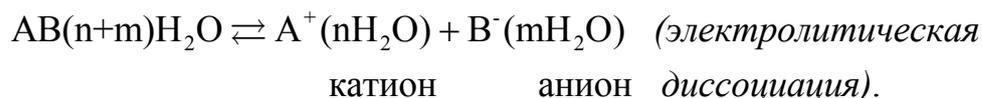
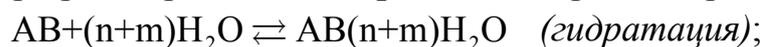
При растворении *неэлектролитов* происходит химическое взаимодействие между молекулами растворяемого вещества АВ и (n+m) молекулами H₂O с образованием гидратированной молекулы АВ(n+m)H₂O:



Эта система характеризуется отсутствием ионов в растворе и соответственно не обладает ионной электрической проводимостью.

Примерами растворов неэлектролитов могут служить растворы кислорода, сахара, глицерина в воде.

При растворении *электролитов* процесс протекает в две стадии:



Электролитическая диссоциация — процесс распада молекул растворенного вещества под действием молекул растворителя на ионы. Уравнения электролитической диссоциации обычно записывают в упрощенной форме без указания гидратной оболочки.



2. Необходимым условием, определяющим возможность процесса электролитической диссоциации, является наличие в растворяемом веществе ионных или полярных связей, а также достаточная полярность самого растворителя, которая оценивается величиной диэлектрической проницаемости ϵ . Вода имеет высокую диэлектрическую проницаемость ($\epsilon = 81$), что делает ее сильным ионизирующим растворителем.

3. Существуют два механизма, по которым осуществляется распад электролита на ионы. Это определяет структура растворяющегося вещества в безводном состоянии:

а) диссоциация растворяющихся солей, т.е. кристаллов с ионной структурой (NaCl, KCl,...);

б) диссоциация полярных молекул (HCl, HNO₃,...).

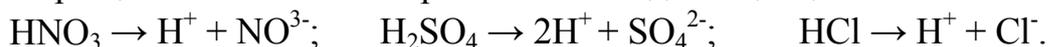
Процессу диссоциации в данном случае предшествует ионизация — расхождение полюсов в молекуле электролита под действием молекул воды.

4. Ионы отличаются от атомов, их образующих, присутствием электрического заряда. Ионы образуются в растворе электролита в таком количестве, что их суммарные заряды получаются одинаковыми, вследствие чего весь раствор в целом остается электронейтральным. Ионы могут быть "простыми" — образованные одним атомом или "сложными" — образованные несколькими атомами (SO₄²⁻, NO₃⁻, MnO₄⁻, ...).

Наиболее распространенные электролиты — кислоты, основания, соли.

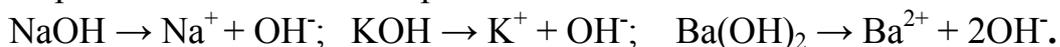
Кислоты — электролиты (соединения), диссоциирующие в водных растворах с образованием из катионов только катионов водорода.

Упрощенные схемы электролитической диссоциации кислот:



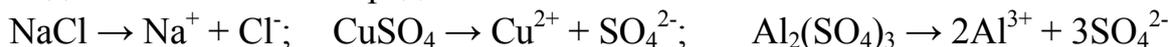
Основания — электролиты (соединения), диссоциирующие в водных растворах с образованием анионов только одного вида — гидроксид-ионов.

Упрощенные схемы электролитической диссоциации оснований:



Соли — электролиты (соединения), диссоциирующие на катионы металлов и одноатомные либо многоатомные анионы кислотного остатка.

Упрощенная модель диссоциации солей предполагает диссоциацию их в одну стадию и может быть представлена схемами:



2.3.2 Основные характеристики растворов электролитов

• *Концентрация растворов. Способы выражения концентрации*

Основной количественной характеристикой растворов является концентра-

ция, которая отражает содержание растворенного вещества в единице массы, единице объема раствора или растворителя. Наиболее часто употребляют следующие способы выражения концентрации:

а) **массовая доля (ω)** — отношение массы растворенного вещества к общей массе раствора. Массовая доля растворенного вещества выражается в долях единицы или в процентах:

$$\omega = \frac{m(A)}{m(A) + m(B)} \text{ (доли)} \quad \text{или} \quad \omega = \frac{m(A)}{m(A) + m(B)} \cdot 100 \text{ (проценты)}, \quad (2.1)$$

где $m(A)$ и $m(B)$ – масса растворенного вещества A и масса растворителя B .

Массовая доля растворенного вещества, выраженная в % – это масса растворенного вещества в 100 г раствора. Например, если известно, что используется 10%-ный раствор вещества A , то это означает, что в 100г такого раствора содержится 10г растворенного вещества;

б) **молярная концентрация (C_m)** — число молей растворенного вещества в 1 литре раствора:

$$C_m = \frac{m(A)}{MV} = \frac{n}{V}, \text{ моль/л} \quad (2.2)$$

где M — молярная масса растворенного вещества, г/моль; V — объем раствора, л;

$n = \frac{m(A)}{M}$ — количество вещества, моль.

(!) Молярная концентрация раствора записывается следующим образом: $C_m(\text{HCl}) = 0,1$ моль/л. Обозначение **0,1 М HCl** эквивалентно предыдущей записи.

При разбавлении раствора количество растворенного вещества остается одним и тем же, поэтому справедливо следующее соотношение:

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{V_2}{V_1} \quad (2.3)$$

где C_1, V_1 и C_2, V_2 — концентрация и объем раствора до и после разбавления соответственно;

в) **нормальная концентрация** или **нормальность (C_n)** — число эквивалентов растворенного вещества в 1 литре раствора:

$$C_n = \frac{m(A)}{\mathcal{E}_{\text{вещ}} \cdot V} = \frac{n_{\text{э}}}{V}, \text{ моль эквивалентов/л}, \quad (2.4)$$

где $\mathcal{E}_{\text{вещ}}$ — эквивалентная масса растворенного вещества, г/моль;

$n_{\text{э}} = m(A) / \mathcal{E}_{\text{вещ}}$ — количество вещества эквивалента или число эквивалентов, моль.

Эквивалент элемента (\mathcal{E}) — такое его количество, которое соединяется с 1 моль атомов водорода или 1/2 моль атомов кислорода в химических реакциях. Эквивалент выражается в молях.

Эквивалентная масса ($\mathcal{E}_{\text{вещ}}$) — масса одного эквивалента вещества, выраженная в граммах.

Эквивалент водорода равен одному молю атомов водорода, а эквивалентная масса водорода равна 1 г/моль.

Эквивалент кислорода равен 1/2 моля атомов кислорода, а эквивалентная масса кислорода равна 8 г/моль.

Эквивалентный объем ($V_{\mathcal{E}}$) — объем, занимаемый при нормальных условиях 1 эквивалентом газообразного вещества.

Для вычисления эквивалентного объема газов необходимо знать число эквивалентов в одном моле газа. Например, для водорода $\mathcal{E}_{\text{H}_2} = 1$ г/моль, что в два раза меньше массы моля, следовательно, объем эквивалента водорода в два раза меньше объема моля, т.е. $V_{\mathcal{E}(\text{H}_2)} = 22,4 : 2 = 11,2$ л. Аналогично $\mathcal{E}_{\text{O}_2} = 1/4 M_{\text{O}_2} = 32 : 4 = 8$ г/моль, отсюда эквивалентный объем кислорода в четыре раза меньше его молярного объема, т.е. $V_{\mathcal{E}(\text{O}_2)} = 22,4 : 4 = 5,6$ л.

В качестве исходных величин при определении химических эквивалентов веществ приняты эквивалент водорода и эквивалент кислорода, поэтому **необходимо помнить:**

$$\begin{array}{ll} \mathcal{E}(\text{H}_2) = 1 \text{ моль атомов,} & \mathcal{E}(\text{O}_2) = 1/2 \text{ моля атомов,} \\ \mathcal{E}_{\text{H}_2} = 1 \text{ г/моль,} & \mathcal{E}_{\text{O}_2} = 8 \text{ г/моль,} \\ V_{\mathcal{E}(\text{H}_2)} = 11,2 \text{ л/моль,} & V_{\mathcal{E}(\text{O}_2)} = 5,6 \text{ л/моль.} \end{array}$$

1.2 Определение эквивалентов простых и сложных веществ

Эквивалент и эквивалентную массу элемента или простого вещества можно вычислить исходя из молярной массы его атомов (M) и валентности (B) по формуле

$$\mathcal{E} = \frac{M}{B}. \quad (2.5)$$

Например, $\mathcal{E}_{\text{Al}} = \frac{M_{\text{Al}}}{B} = \frac{27}{3} = 9$ г/моль, а $\mathcal{E}(\text{Al}) = 1/3 M_{\text{Al}}$.

Понятия "эквивалент" и "эквивалентная масса" распространяются и на сложные вещества: кислоты, основания, соли. Выражения для расчета эквивалентных масс кислоты, основания, соли имеют вид:

$$\mathcal{E}_{\text{к-ты}} = M_{\text{к-ты}} / n_{\text{H}^+}; \quad \mathcal{E}_{\text{осн.}} = M_{\text{осн.}} / n_{\text{OH}^-}; \quad \mathcal{E}_{\text{соли}} = M_{\text{соли}} / B_{\text{Me}} \cdot n_{\text{Me}}, \quad (2.6)$$

где $M_{\text{к-ты}}$, $M_{\text{осн.}}$, $M_{\text{соли}}$ — молярные массы соответственно кислоты, основания, соли;

n_{H^+} — число атомов водорода, замещенных в данной реакции;

n_{OH^-} — число вступающих в реакцию гидроксильных групп;

B_{Me} — валентность металла;

n_{Me} — число атомов металла в молекуле соли.

(!) Нормальная концентрация раствора записывается следующим образом: $C_{\text{н}}(\text{HCl}) = 0,1$ моль/л. Обозначение **0,1 н HCl** равноценно предыдущей записи.

Пример расчета. Вычислите: а) массовую долю (в процентах); б) молярную ($C_{\text{м}}$); в) нормальную ($C_{\text{н}}$) концентрации раствора H_3PO_4 , полученного при растворении 18 г кислоты в 282 см^3 воды, если плотность его $1,031 \text{ г/см}^3$.

Решение: а) так как массу 282 см^3 воды можно принять равной 282 г, то масса полученного раствора равна $18+282=300$ г. Используя уравнение (2.1), получаем:

$$\omega = \frac{18}{300} \cdot 100 = 6\%;$$

б) так как плотность раствора равна $1,031 \text{ г/см}^3$, то масса 1 л раствора равна 1031 г. Отсюда находим массу кислоты в литре раствора:

$$\frac{300}{1031} = \frac{18}{x}, \quad x = 1031 \cdot 18 / 300 = 61,86 \text{ г.}$$

Молярность раствора получим делением числа граммов в 1 л раствора на молярную массу H_3PO_4 (97,99 г/моль): $C_{\text{м}} = 61,86 / 97,99 = 0,63$ моль/л;

в) нормальность раствора получим делением числа граммов в 1 литре раствора на эквивалентную массу H_3PO_4 ($\mathcal{E}_{\text{H}_3\text{PO}_4} = M / n_{\text{H}^+} = 97,99 / 3 = 32,66$ г/моль): $C_{\text{н}} = 61,86 / 32,66 = 1,89$ моль/л.

Примечание. При пересчете нормальной концентрации на молярную одного и того же раствора (и наоборот) следует помнить, что эти способы выражения концентрации либо равны (например, одноосновные кислоты), либо молярная концентрация меньше нормальной во столько раз, во сколько молярная масса вещества больше эквивалентной массы.

• Степень диссоциации. Сильные и слабые электролиты

Количественно процесс диссоциации электролитов характеризуется степенью электролитической диссоциации.

Отношение числа молекул (N), распавшихся на ионы, к общему числу растворенных молекул (N_0) называется степенью диссоциации (α):

$$\alpha = \frac{N}{N_0}, \quad (2.7)$$

где α выражают в долях единицы или процентах.

Численное значение степени диссоциации зависит от природы растворенного вещества (характер связей, поляризующее действие катиона), от температуры, концентрации раствора, увеличиваясь с его разбавлением. По значению (α) электролиты условно делят на сильные ($\alpha \rightarrow 1$) и слабые ($\alpha \ll 1$).

К сильным электролитам принадлежат хорошо растворимые соли, кислоты: галогеноводородные (кроме HF), H_2SO_4 , HNO_3 , HClO_3 , HClO_4 , HMnO_4 , H_2CrO_4 ,

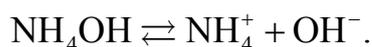
растворимые основания щелочных и щелочноземельных металлов – NaOH, KOH, RbOH, CsOH, Ca(OH)₂, Sr(OH)₂, Ba(OH)₂.

Сильные электролиты диссоциируют необратимо, например,



К слабым электролитам относятся почти все органические кислоты, некоторые минеральные кислоты (H₂CO₃, H₂S, HCN, HF, HClO, HNO₂, H₂SO₃, H₃PO₄,...), многие основания металлов, NH₄OH и вода.

Процесс диссоциации слабых электролитов протекает обратимо, например,



• Растворы сильных электролитов

Количественная теория сильных электролитов исходит из допущения полной диссоциации электролита на ионы. Вследствие высокой концентрации заряженных частиц в растворе, в значительной степени проявляются силы межионного взаимодействия. Поэтому фактическая, или активная концентрация ионов уменьшается, и все свойства растворов, зависящие от концентрации, проявляются так, как если бы количество ионов было меньше, чем их в действительности образуется при полной диссоциации сильного электролита. Количественной характеристикой межионного взаимодействия в растворах сильных электролитов является коэффициент активности — f . Аналитическая (истинная) концентрация катионов (C_+) и анионов (C_-) связана с их активной концентрацией (активностью) a_{\pm} соотношением

$$a_{\pm} = f_{\pm} C_{\pm}. \quad (2.8)$$

Приближенно коэффициенты активности ионов можно вычислить по формуле

$$\lg f_{\pm} = -0,5Z^2\sqrt{J}, \quad (2.9)$$

где Z — заряд ионов; J — ионная сила раствора электролита, вычисляемая по формуле

$$J = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n C_i Z_i^2, \quad (2.10)$$

где C_i — концентрация ионов, моль/л, Z_i — заряд ионов.

В концентрированных растворах сильных электролитов $f \ll 1$; в разбавленных — $f \rightarrow 1$, поэтому для разбавленных растворов сильных электролитов допускается $a_{\pm} = C_{\pm}$.

В общем случае концентрация ионов в растворе может быть определена по формуле

$$C_{\pm} = n \cdot \alpha \cdot C_M. \quad (2.11)$$

где n — число ионов данного вида, на которое распадается одна молекула вещества при диссоциации.

(!) Выполняя расчеты с использованием данной формулы, следует обязательно помнить, что она позволяет рассчитать молярную концентрацию ионов самого вещества, растворенного в воде.

Примечание. Определяемая на опыте величина α для сильных электролитов является лишь "кажущейся". Например, если из измерений для какого-то электролита $\alpha = 0,7$, то все молекулы этого электролита диссоциированы на ионы, но свободны лишь 70% процентов ионов, остальные 30% ионов «связаны» электростатическими взаимодействиями. Истинная степень диссоциации для сильных электролитов составляет 100%. Поэтому, если в условии задачи не указана степень диссоциации сильных электролитов, ее следует принимать равной 1.

• Равновесие в растворах слабых электролитов

Важнейшей характеристикой слабого электролита служит константа диссоциации (K_D). Процесс диссоциации слабого электролита протекает обратимо и, следовательно, к нему может быть применен закон действующих масс. Рассмотрим равновесную реакцию диссоциации слабого электролита A_pB_q



Константа равновесия K_C этой реакции и есть K_D

$$K_C = K_A = \frac{C_{A^+}^p \cdot C_{B^-}^q}{C_{A_pB_q}}, \quad (2.2)$$

где C_{A^+} , C_{B^-} — концентрация ионов в растворе электролита, моль/л;

$C_{A_pB_q}$ — концентрация недиссоциированных молекул, моль/л.

Константа диссоциации зависит от природы диссоциирующего вещества, растворителя, температуры и не зависит от концентрации раствора. Она характеризует способность электролита распадаться на ионы в данном растворителе. Чем больше способность электролита к диссоциации, тем больше значение K_D .

Для сравнения силы слабых электролитов необходимо использовать справочные таблицы, в которых приведены значения K_D (таблица 1 приложения):

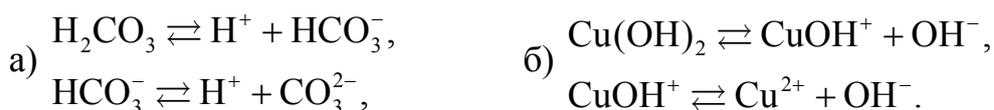


Из сопоставления значений K_D перечисленных электролитов следует, что

хлорноватистая кислота ($K_{\text{д HClO}} = 5,0 \cdot 10^{-8}$) сильнее синильной ($K_{\text{д HCN}} = 7,9 \cdot 10^{-10}$).

Равновесие в растворах электролитов, как и всякое химическое равновесие, сохраняется неизменным при определенных условиях. Основным фактором, позволяющим смещать положение равновесия в растворах слабых электролитов, является изменение концентрации ионов. В соответствии с принципом Ле-Шателье введение в раствор слабого электролита одноименных ионов (т.е. ионов, одинаковых с одним из ионов электролита) смещает равновесие в сторону недиссоциированных молекул, степень диссоциации уменьшается..

Для многоосновных кислот и многокислотных оснований характерна ступенчатая диссоциация с отрывом одного иона H^+ или OH^- на каждой ступени:



Согласно закону разбавления Оствальда, константа диссоциации слабого электролита связана со степенью диссоциации соотношением:

$$K_{\text{д}} = \frac{\alpha^2 C_{\text{М}}}{1 - \alpha}, \quad (2.3)$$

где $C_{\text{М}}$ — молярная концентрация раствора, моль/л.

Для слабых электролитов, имеющих незначительные величины степени диссоциации ($\alpha \ll 1$) это выражение упрощается: $K_{\text{д}} \approx \alpha^2 C_{\text{М}}$

Из данных соотношений следует:

$$\alpha = \sqrt{K_{\text{д}} / C_{\text{М}}}. \quad (2.4)$$

Это позволяет заключить, что степень диссоциации слабого электролита увеличивается при его разбавлении, то есть уменьшении начальной концентрации.

Для слабых электролитов, диссоциирующих ступенчато, $n=1$, поэтому концентрация ионов в растворе с учетом выражения (2.15) определяется по формуле

$$C_{\pm} = \alpha C_{\text{М}} = \sqrt{K_{\text{д}} C_{\text{М}}}, \text{ моль/л.} \quad (2.16)$$

•Ионное произведение воды. Водородный показатель (pH)

Вода, являясь слабым электролитом, участвует в кислотно-основном равновесии растворенных в ней электролитов. Процесс электролитической диссоциации воды в соответствии с уравнением



количественно характеризуется константой равновесия $K_{\text{дH}_2\text{O}} = \frac{C_{\text{H}^+} C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{H}_2\text{O}}}$.

Численное значение $K_{\text{д}_{\text{H}_2\text{O}}}$ при 298 К определено экспериментально по данным электропроводности воды и равно $1,86 \cdot 10^{-16}$. Равновесная концентрация недиссоциированных молекул воды $C_{\text{H}_2\text{O}}$ практически равна ее мольной концентрации $C_{\text{H}_2\text{O}} = 55,56$ моль/л ($1000/18$) и является постоянной величиной.

Произведение двух постоянных $K_{\text{д}}$ и $C_{\text{H}_2\text{O}}$ дает новую постоянную, называемую константой воды ($K_{\text{H}_2\text{O}}$) или ионным произведением воды:

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = K_{\text{д}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}} = C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{OH}^-} = 1,86 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 10^{-14}. \quad (2.17)$$

Величина ионного произведения воды ($K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-14}$) остается постоянной при неизменной температуре (298 К) не только в чистой воде, но и в любом водном растворе кислот, оснований и солей. Тогда

$$C_{\text{H}^+} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{OH}^-}} = \frac{10^{-14}}{C_{\text{OH}^-}}; \quad C_{\text{OH}^-} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{H}^+}} = \frac{10^{-14}}{C_{\text{H}^+}}. \quad (2.18)$$

В чистой воде $C_{\text{H}^+} = C_{\text{OH}^-} = \sqrt{K_{\text{H}_2\text{O}}} = 10^{-7}$ моль/л.

Характер водной среды растворов оценивается концентрацией ионов водорода в этих средах. В нейтральных средах $C_{\text{H}^+} = C_{\text{OH}^-} = 10^{-7}$ моль/л. В кислых – $C_{\text{H}^+} > 10^{-7}$ моль/л, достигая максимального значения 1 моль/л. В щелочных – $C_{\text{H}^+} < 10^{-7}$ моль/л при минимальном значении 10^{-14} моль/л. Более удобна количественная характеристика среды раствора – водородный показатель.

Водородный показатель (рН) — отрицательный десятичный логарифм мольной концентрации ионов водорода в растворе

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+}. \quad (2.19)$$

Гидроксильный показатель (рОН) — отрицательный десятичный логарифм мольной концентрации гидроксид-ионов в растворе

$$\text{pOH} = -\lg C_{\text{OH}^-}. \quad (2.20)$$

Тогда при 298 К: рН = рОН = 7 – нейтральная среда; $0 < \text{pH} < 7$ – кислая среда; $7 < \text{pH} < 14$ – щелочная среда.

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14. \quad (2.21)$$

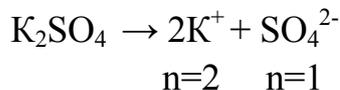
Шкала рН и характер среды

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
кислая среда							щелочная среда						
нейтральная среда													

2.4 Примеры решения типовых задач

Задача 1. Вычислить концентрацию ионов K^+ и SO_4^{2-} в 0,05 М растворе сульфата калия K_2SO_4 .

Решение. Записываем процесс электролитической диссоциации, за счет которого в растворе появляются ионы:



Отмечаем, что K_2SO_4 – сильный электролит, его истинная степень диссоциации равна 1. Согласно уравнению диссоциации, из 1 моля K_2SO_4 образуется 2 моля ионов K^+ и 1 моль ионов SO_4^{2-} . Из уравнения (2.11) находим

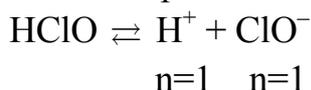
$$C_{K^+} = n \alpha C_M(K_2SO_4) = 2 \cdot 1 \cdot 0,05 = 0,1 \text{ моль/л};$$

$$C_{SO_4^{2-}} = n \alpha C_M(K_2SO_4) = 1 \cdot 1 \cdot 0,05 = 0,05 \text{ моль/л}.$$

Задача 2. Определить концентрацию ионов водорода в 0,01 М растворе хлорноватистой кислоты $HClO$.

Решение. В растворе в результате электролитической диссоциации кислоты устанавливается равновесие

слабый электролит



используем таблицу 1 приложения

$$K_D = 5,0 \cdot 10^{-8};$$



$$K_{H_2O} = 10^{-14}.$$

Оба электролита слабые, но из сравнения констант следует, что основной процесс, определяющий концентрацию ионов водорода в растворе, – диссоциация самой кислоты, поэтому, решая задачу, будем учитывать только диссоциацию кислоты (**в дальнейшем будем поступать аналогично**).

Концентрация ионов водорода зависит от концентрации раствора и степени диссоциации: $C_{H^+} = n \cdot \alpha \cdot C_M(HClO)$. Так как при диссоциации $HClO$ образуется один ион водорода, то $n = 1$. Степень диссоциации слабого электролита (при условии $\alpha \ll 1$) определяется соотношением (2.4):

$$\alpha = \sqrt{K_D / C_M} = \sqrt{\frac{5 \cdot 10^{-8}}{10^{-2}}} = \sqrt{5,0 \cdot 10^{-6}} = 2,24 \cdot 10^{-3}.$$

Теперь можно рассчитать концентрацию ионов водорода:

$$C_{H^+} = 1 \cdot 2,24 \cdot 10^{-3} \cdot 0,01 = 2,24 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}.$$

2-й вариант решения задачи.

Для расчета C_{H^+} можно сразу использовать выражение (2.16)

$$C_{H^+} = n \sqrt{K_D \cdot C_M} = \sqrt{5 \cdot 10^{-8} \cdot 0,01} = 2,24 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}.$$

Задача 3. Вычислить pH раствора гидроксида калия, полученного при растворении 0,56 г KOH в 1 л воды.

Решение. Запишем уравнение диссоциации щелочи



Из уравнения диссоциации видно, что для расчета рН вначале следует рассчитать концентрацию в растворе OH^- -ионов, а затем воспользоваться соотношением ионного произведения воды (2.18) для расчета концентрации в растворе ионов водорода.

Для определения концентрации ионов OH^- необходимо знать молярную концентрацию раствора KOH. Считаем, что объем раствора при внесении 0,56г щелочи в 1 л воды не меняется:

$$C_{\text{M(KOH)}} = \frac{m(\text{KOH})}{M(\text{KOH}) \cdot V} = \frac{0,56}{56 \cdot 1} = 0,01 \text{ моль/л}.$$

Тогда, используя соотношение (2.11), рассчитаем концентрацию OH^- в растворе $C_{\text{OH}^-} = n \cdot \alpha \cdot C_{\text{M(KOH)}} = 1 \cdot 1 \cdot 0,01 = 0,01$ моль/л.

Исходя из ионного произведения воды $K_{\text{H}_2\text{O}}$, находим концентрацию ионов H^+ :

$$C_{\text{H}^+} = K_{\text{H}_2\text{O}} / C_{\text{OH}^-} = 10^{-14} / 10^{-2} = 10^{-12} \text{ моль/л}.$$

Водородный показатель раствора KOH равен

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+} = -\lg 10^{-12} = 12.$$

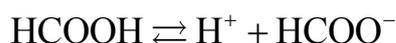
2-й вариант решения задачи.

Определив концентрацию ионов OH^- в растворе, найдем рОН, а затем воспользуемся соотношением $\text{pH} + \text{pOH} = 14$ для расчета рН раствора.

$$\text{pOH} = -\lg C_{\text{OH}^-} = -\lg 10^{-2} = 2. \text{ Откуда } \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2 = 12.$$

Задача 4. Во сколько раз уменьшится концентрация ионов водорода (C_{H^+}) в 0,2 М растворе муравьиной кислоты HCOOH ($K_{\text{д}} = 1,8 \cdot 10^{-4}$), если к 1 л этого раствора добавить 0,1 моль соли HCOONa , считая, что эта соль диссоциирует полностью ($\alpha=1$)?

Решение. Запишем уравнение диссоциации кислоты



Определяем исходную концентрацию ионов водорода C_{H^+} .

$$C_{\text{H}^+} = n \sqrt{K_{\text{д}} C_{\text{M}}} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-4} \cdot 2 \cdot 10^{-1}} = 6 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л } (n = 1).$$

2. Определяем концентрацию H^+ после добавления соли HCOONa . Диссоциация соли HCOONa выражается уравнением $\text{HCOONa} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{HCOO}^-$. Концентрацию H^+ после добавления соли HCOONa обозначим через x . Тогда концентрация недиссоциированных молекул кислоты будет равна $(0,2-x)$. Концентрация ионов HCOO^- будет складываться из двух величин: из концентрации ионов за счет диссоциации кислоты, равной концентрации ионов водорода, т.е. $C_{\text{HCOO}^-} = C_{\text{H}^+} = x$; и концентрации, обусловленной присутствием в растворе соли и равной 0,1. Таким образом, общая концентрация ионов HCOO^- равна $(0,1+x)$. Исходя из уравнения (2.2), запишем:

$$K_d = \frac{C_{H^+} C_{HCOO^-}}{C_{HCOOH}} = \frac{x(0,1+x)}{0,2-x} = 1,8 \cdot 10^{-4}.$$

Поскольку в присутствии одноименных ионов $HCOO^-$ диссоциация муравьиной кислоты очень мала, то значением x по сравнению с 0,1 и 0,2 можно пренебречь, отсюда

$$1,8 \cdot 10^{-4} = \frac{0,1x}{0,2} \quad x = 3,6 \cdot 10^{-4}$$

3. Определяем соотношение концентрации ионов водорода.

Сравнив исходную концентрацию C_{H^+} ($6 \cdot 10^{-3}$) с рассчитанной после добавления соли $HCOONa$ ($3,6 \cdot 10^{-4}$), находим, что C_{H^+} уменьшилась в 16,7 раза.

Задача 5. Вычислить pH 0,49%-ного раствора ($\rho = 1$ г/мл) ортофосфорной кислоты, учитывая только 1-ю ступень диссоциации.

Решение. Для определения величины pH раствора необходимо рассчитать концентрацию ионов водорода. Записываем уравнение диссоциации кислоты по первой ступени:



Для определения концентрации ионов водорода необходимо знать молярную концентрацию раствора H_3PO_4 . Масса 1 л раствора H_3PO_4 с учетом указанной в условии задачи плотности равна 1000 г.

Определим массу кислоты в 1 л раствора

$$m_{H_3PO_4} = \omega \cdot m_{p-pa} = 0,0049 \cdot 1000 = 4,9 \text{ г.}$$

Молярная концентрация раствора составит

$$C_{M(H_3PO_4)} = \frac{m(H_3PO_4)}{M(H_3PO_4)V} = \frac{4,9}{98 \cdot 1} = 0,05 \text{ моль/л.}$$

Для расчета C_{H^+} используем выражение (2.16)

$$C_{H^+} = n \sqrt{K_d C_M} = \sqrt{7,5 \cdot 10^{-3} \cdot 0,05} = 1,9 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

$$pH = -\lg C_{H^+} = -\lg 1,9 \cdot 10^{-2} = 1,72.$$

Задача 6. Рассчитайте, как изменится pH 0,005 М раствора NH_4OH при разбавлении его в 10 раз.

Решение. NH_4OH – слабое основание ($K_d = 1,8 \cdot 10^{-5}$), диссоциирует обратимо: $NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$. Из уравнения диссоциации видно, что для расчета pH вначале следует рассчитать концентрацию в растворе OH^- – ионов, а затем воспользоваться соотношением $pH = 14 - pOH$.

Найдем сначала pH 0,005 М раствора NH_4OH :

$$\alpha_1 = \sqrt{K_d / C_M} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} / 5 \cdot 10^{-3}} = 6 \cdot 10^{-2};$$

$$C_{\text{OH}^-} = \alpha_1 C_{M_1} = 6 \cdot 10^{-2} \cdot 5 \cdot 10^{-3} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л};$$

$$\text{pOH} = -\lg C_{\text{OH}^-} = -\lg 3 \cdot 10^{-4} = 3,52. \quad \text{Откуда } \text{pH} = 14 - 3,52 = 10,48.$$

Теперь рассчитаем pH раствора, разбавленного в 10 раз, $C_{M_2} = 0,00005$ моль/л:

$$\alpha_2 = \sqrt{K_d / C_{M_2}} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} / 5 \cdot 10^{-4}} = 0,19;$$

$$C_{\text{OH}^-} = \alpha_2 \cdot C_{M_2} = 1,9 \cdot 10^{-1} \cdot 5 \cdot 10^{-4} = 9,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л};$$

$\text{pOH} = -\lg C_{\text{OH}^-} = -\lg 9,5 \cdot 10^{-5} = 4,0$. Откуда $\text{pH} = 14 - 4,0 = 10$. Итак, вследствие разбавления раствора pH уменьшилось с 10,48 до 10.

2.5 Контроль усвоения темы

Если Вы не сможете решить какую-либо из предлагаемых задач, обратитесь к разделу 2.4 данного методического пособия.

2.5.1 Индивидуальные задания

Вариант 1

1. Вычислите концентрацию ионов водорода в 0,01 М растворах кислоты и основания:

а) HNO_3 ; б) NaOH .

2. Определите pH 0,46%-ного раствора ($\rho = 1 \text{ г/мл}$) муравьиной кислоты НСООН .

3. Сколько граммов гидроксида аммония NH_4OH содержится в 1 л раствора, pH которого равен 10,62?

Вариант 2

1. При какой молярной концентрации раствора CH_3COOH недиссоциированными останется: а) 50% молекул кислоты; б) 80% молекул?

2. Вычислите pH 0,01 М KOH и 0,01 М NH_4OH . Объясните различие в значениях pH для этих растворов.

3. Какова степень диссоциации бромноватистой кислоты HOBr в ее 2,425%-ном растворе ($\rho = 1 \text{ г/мл}$), если pH раствора равен 2.

Вариант 3

1. Вычислите концентрацию гидрооксид – ионов в 0,01 М растворах кислоты и основания:

а) HOBr ; б) NH_4OH .

2. Определите pH раствора гидроксида калия KOH , если концентрация ионов K^+ в этом растворе составляет 10^{-4} моль/л.

3. Определите, сколько граммов H_2SO_4 содержится в 1л раствора кислоты, pOH которого равен 12. Запишите уравнение диссоциации H_2SO_4 , если $\alpha = 1$.

Вариант 4

1. В 100мл раствора содержится 0,745г KCl . Вычислите концентрацию ионов калия и хлорид-ионов в этом растворе.

2. Одинаковы ли значения pH растворов KOH и NH_4OH одинаковой концентрации, равной 0,01 М? Ответ обосновать уравнением диссоциации и расчетами.

3. Определите молярную концентрацию раствора уксусной кислоты CH_3COOH , если $pH = 5,2$. Запишите уравнение диссоциации кислоты и выражение для константы диссоциации.

Вариант 5

1. Вычислите концентрацию ионов водорода в 0,05 М растворах основания и кислоты:

а) $Ba(OH)_2$; б) H_2SO_4 .

2. Определите pH 1,75% - ного раствора ($\rho = 1$ г / мл) гидроксида аммония NH_4OH

3. Сколько граммов уксусной кислоты CH_3COOH содержится в 1л раствора, pH которого равен 2,87? Запишите уравнение диссоциации кислоты и выражение для константы диссоциации.

Вариант 6

1. Определите концентрацию ионов OH^- в растворе, если известно, что в 500мл его содержится 0,098г серной кислоты H_2SO_4 . Диссоциацию кислоты считать полной.

2. Вычислите pH 0,01 М раствора HCl и 0,01 М раствора CH_3COOH . Объясните различие в значениях.

3. Какова степень диссоциации гидроксида аммония NH_4OH в его 0,175% - ном растворе ($\rho = 1$ г / мл), если pOH раствора равен 11.

Вариант 7

1. Вычислите концентрацию OH^- в 0,001 М растворах основания и кислоты:

а) NH_4OH ; б) $HOCl$.

2. Определите pH раствора гидроксида бария $Ba(OH)_2$, если концентрация ионов Ba^{2+} в этом растворе составляет 0,005 моль/л.

3. Определите сколько граммов HNO_3 содержится в 1л раствора, pOH которого равен 10. Запишите уравнение диссоциации HNO_3 , если $\alpha = 1$.

Вариант 8

1. При какой молярной концентрации раствора муравьиной кислоты

НСООН недиссоциированными останется: а) 50% молекул кислоты;
б) 90% молекул кислоты?

2. Определите рН раствора, в 500мл которого содержится 0,14г КОН.

3. Чему равны молярные концентрации растворов H_2SO_4 и $Ca(OH)_2$, если для первого раствора $pH = 1$, а для второго 13? Запишите уравнения диссоциации, если $\alpha = 1$.

Вариант 9

1. Вычислите концентрацию ионов водорода в 0,1 М растворах кислоты и основания:

а) HNO_3 ; б) КОН

2. Определите рН 0,49%-ного раствора ($\rho = 1$ г/мл) уксусной кислоты CH_3COOH .

3. Сколько граммов гидроксида аммония NH_4OH и гидроксида натрия $NaOH$ содержится в 1л их растворов, если значения рН у них одинаковы и равны 11,13? Ответ подтвердить уравнениями диссоциации и соответствующими расчетами.

Вариант 10

1. Для приготовления 200мл раствора уксусной кислоты CH_3COOH использовали 0,06г кислоты. Определите концентрацию ионов водорода и ацетат-ионов в полученном растворе.

2. Чему равны значения рН 0,001 М растворов сильных электролитов HCl , $NaOH$?

3. Определите молярную концентрацию раствора азотистой кислоты HNO_2 , если $pH = 2$. Запишите уравнение диссоциации кислоты и выражение для константы диссоциации.

Вариант 11

1. Вычислите концентрацию OH^- в 0,1 М растворах кислоты и основания:

а) CH_3COOH ; б) NH_4OH

2. Определите рОН раствора азотной кислоты HNO_3 , если концентрация ионов NO_3^- в этом растворе составляет 0,001 моль/л.

3. Найдите массу $Ba(OH)_2$, содержащегося в 250мл водного раствора, если рН этого раствора равен 13.

Вариант 12

1. В 200мл раствора содержится 1,3г хлорида никеля $NiCl_2$. Вычислите концентрацию ионов никеля и хлорид-ионов в растворе.

2. Запишите уравнения диссоциации HNO_2 ($K_d = 4 \cdot 10^{-4}$) и HNO_3 ($\alpha = 1$) и определите рН и рОН растворов этих кислот одинаковой молярной концентрации,

равной 0,01 М.

3. Чему равны молярные концентрации растворов H_2SO_4 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, если для первого раствора $\text{pH} = 1$, а для второго 13? Запишите уравнения диссоциации, если $\alpha = 1$.

Вариант 13

1. Вычислите концентрацию ионов водорода в 0,5 М растворах основания и кислоты:

а) $\text{Ca}(\text{OH})_2$; б) H_2SO_4 .

2. Определите pH 0,72%-ного раствора ($\rho = 1$ г/мл) иодноватистой кислоты HOI .

3. Найдите массу H_2SO_4 , растворенной в 250мл раствора, если pH раствора равен 1. Запишите уравнения диссоциации H_2SO_4 , если $\alpha = 1$.

Вариант 14

1. Определите концентрацию ионов OH^- в растворе, если известно, что в 250мл его содержится 1,225г серной кислоты H_2SO_4 . Диссоциацию кислоты считать полной.

2. Запишите уравнение диссоциации слабого основания и рассчитайте pH раствор, в 500мл которого содержится 0,175г NH_4OH .

3. Определите молярную концентрацию раствора метаборной кислоты HBO_2 , если $\text{pH} = 4$. Запишите уравнение диссоциации кислоты и выражение для константы диссоциации.

Вариант 15

1. Вычислите концентрацию OH^- в 0,02 М растворах кислоты и основания:

а) HOI ; б) NH_4OH .

2. Определите pOH раствора серной кислоты H_2SO_4 , если концентрация ионов SO_4^{2-} в этом растворе составляет 0,005 моль/л.

3. Сколько граммов уксусной кислоты CH_3COOH содержится в растворе, pH которого равен 5,2? Запишите уравнение диссоциации кислоты и выражение для константы диссоциации.

Вариант 16

1. В 0,05 М растворе HCN степень диссоциации равна $1,26 \cdot 10^{-4}$. При какой концентрации раствора она увеличится в 5 раз?

2. Чему равны значения pH 0,5 М растворов сильных электролитов H_2SO_4 и $\text{Ba}(\text{OH})_2$? Как изменятся их значения при разбавлении растворов в 10 раз?

3. Одинаковы ли значения молярной концентрации растворов KOH и NH_4OH , если значения pH растворов одинаковы и равны 11,13? Ответ подтвердите уравнениями диссоциации и соответствующими расчетами.

2.5.2 Вопросы для тестового контроля знаний

А. Вопросы с одним правильным ответом

Выберите один правильный ответ или закончите утверждение.

1. Сколько OH^- ионов содержится в 1л раствора, рН которого равен 12?

- а) $1,00 \cdot 10^{12}$; б) $3,01 \cdot 10^{23}$; в) $6,02 \cdot 10^{11}$; г) $6,02 \cdot 10^{21}$.

2. Как изменится константа диссоциации уксусной кислоты при разбавлении раствора в 4 раза?

- а) увеличится в 16 раз;
б) увеличится в 2 раза;
в) не изменится;
г) уменьшится в 2 раза.

3. рОН раствора электролита равен 5,0. Чему равна концентрация H^+ ионов в этом растворе?

- а) 10^{-5} моль/л; б) 5 моль/л; в) 9 г/л; г) 10^{-9} моль/л.

4. Как изменится степень диссоциации пропионовой кислоты при разбавлении раствора в 4 раз?

- а) увеличится в 16 раз;
б) увеличится в 2 раза;
в) не изменится;
г) уменьшится в 2 раза.

5. Ионное произведение воды как константы равновесия зависит лишь от:

- а) концентрации ионов OH^- ;
б) концентрации ионов H^+ ;
в) концентрации ионов электролита;
г) температуры.

6. Как надо изменить концентрацию ионов H^+ в растворе, чтобы рН раствора увеличился на единицу?

- а) увеличить в 10 раз;
б) увеличить на 1 моль/л;
в) уменьшить в 10 раз;
г) уменьшить на 1 моль/л.

Б. Вопросы с множественными ответами "верно-неверно"

Для каждого вопроса или незаконченного утверждения дается 4 ответа, из которых могут быть правильными один, два, три или все.

7. Какими условиями определяется возможность электролитической диссоциации вещества?

- а) наличием в растворяемом веществе ионных или полярных связей;
- б) пространственной ориентацией молекул растворителя;
- в) размерами молекул растворяемого вещества;
- г) полярностью растворителя.

8. Какие величины являются количественной характеристикой процесса электролитической диссоциации?

- а) молярная концентрация;
- б) степень диссоциации;
- в) ионная сила раствора;
- г) константа диссоциации.

9. Какие из перечисленных веществ можно отнести к сильным электролитам?

- а) H_2O ;
- б) KOH , $Ba(OH)_2$;
- в) H_2CO_3 , CH_3COOH ;
- г) H_2SO_4 , HCl .

10. Коэффициент активности ионов в растворе зависит от:

- а) ионной силы раствора;
- б) температуры;
- в) полярности растворителя;
- г) заряда и радиуса иона.

11. Степень диссоциации электролита показывает:

- а) долю молекул электролита, подвергшихся диссоциации;
- б) число молекул, распавшихся на ионы;
- в) отношение числа молекул, распавшихся на ионы к общему числу растворенных молекул;
- г) общее число растворенных молекул.

12. Степень диссоциации электролита уменьшается:

- а) при нагревании;
- б) при введении в раствор одноименных ионов;
- в) при увеличении концентрации раствора;
- г) при разбавлении раствора.

13. Степень диссоциации уксусной кислоты в растворе увеличивается:

- а) при повышении температуры;
- б) при добавлении ацетата натрия CH_3COONa ;
- в) при разбавлении раствора;
- г) при добавлении HCl .

14. Константа диссоциации электролита зависит от:

- а) природы диссоциирующего вещества;
- б) концентрации;
- в) температуры;
- г) природы растворителя.

15. Какие факторы определяют рН раствора?

- а) температура;
- б) способность к диссоциации H_2O ;
- в) соотношение в растворе концентраций H^+ и OH^- ионов;
- г) концентрация ионов электролита.

В. Вопросы с подбором соответствующих ответов в пары "вопрос-ответ"

К перечню пронумерованных вопросов предлагается список ответов, обозначенных буквами. Каждому пронумерованному вопросу соответствует только один ответ. Необходимо подобрать соответствующие пары "вопрос-ответ".

Вопросы

Ответы

Какой концентрации ионов H^+ (моль/л) соответствуют значения рН?

рН

- 1) 0;
- 2) 5,5;
- 3) 7,0;
- 4) 9,57;
- 5) 14,0;

C_{H^+}

- а) $1,0 \cdot 10^{-7}$;
- б) $3,1 \cdot 10^{-6}$;
- в) 1,0;
- г) $1,0 \cdot 10^{-14}$;
- д) $2,7 \cdot 10^{-10}$

Какое соотношение концентраций H^+ и OH^- ионов (моль/л) удовлетворяет выражению ионного произведения воды?

C_{H^+}

- 1) $1,0 \cdot 10^{-10}$;
- 2) $1,5 \cdot 10^{-4}$;
- 3) $1,0 \cdot 10^{-3}$;
- 4) $6,5 \cdot 10^{-8}$;
- 5) $1,4 \cdot 10^{-12}$;

C_{OH^-}

- а) $7,4 \cdot 10^{-11}$;
- б) $1,54 \cdot 10^{-7}$;
- в) $1,0 \cdot 10^{-4}$;
- г) $7,14 \cdot 10^{-3}$;
- д) $1,0 \cdot 10^{-11}$

Литература

1. Общая химия в формулах, определениях, схемах / Под ред. В.Ф. Тикавого. – Мн.: Изд-во “Университетское”, 1987.
2. Задачи и упражнения по общей химии / Под ред. Н.В. Коровина. – М.: Высшая школа, 2006
3. Любимова Н.Б. Вопросы и задачи по общей и неорганической химии. – М.: Высшая школа, 1990.
4. Фролов В.В. Химия. – М.: Высшая школа, 1986.
5. Фримантл М. Химия в действии. В 2-х частях: Пер. с англ. – М.: Мир, 1991.
6. Химия: Справочное издание / В. Шретер, К.Х. Лаунтен-шлегер, Х. Бибрак и др.: Пер. с нем. М.: Химия, 1989.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1

Константы диссоциации некоторых слабых электролитов
в водных растворах при 298 К

Название кислоты	Формула	Название солей	Сила кислоты, значение K_d
Азотистая	HNO_2	Нитриты	$4.0 \cdot 10^{-4}$
Ортоборная	H_3BO_3	Ортобораты	$5.8 \cdot 10^{-10}$
Метаборная	HBO_2	Метабораты	$7.5 \cdot 10^{-10}$
Бромноватистая	HOBr	Гипобромиты	$2.1 \cdot 10^{-9}$
Иодноватистая	HOI	Гипоидиты	$2 \cdot 10^{-11}$
Муравьиная	HCOOH	Формиаты	$1.8 \cdot 10^{-4}$
Селеноводородная	H_2Se	Селениды	K_1 $1.7 \cdot 10^{-4}$
			K_2 $1.0 \cdot 10^{-11}$
Сернистая	H_2SO_3	Сульфиты	K_1 $1.6 \cdot 10^{-2}$
			K_2 $6.3 \cdot 10^{-6}$
Сероводородная	H_2S	Сульфиды	K_1 $6.0 \cdot 10^{-3}$
			K_2 $1.0 \cdot 10^{-14}$
Теллуристая	H_2TeO_3	Теллуриты	K_1 $3.0 \cdot 10^{-3}$
			K_2 $2.0 \cdot 10^{-6}$
Угольная	H_2CO_3	Карбонаты	K_1 $4.5 \cdot 10^{-7}$
			K_2 $4.7 \cdot 10^{-11}$
Уксусная	CH_3COOH	Ацетаты	$1.8 \cdot 10^{-5}$
Хлорноватистая	HOCl	Гипохлориты	$5.0 \cdot 10^{-8}$
Фосфорная	H_3PO_4	Ортофосфаты	K_1 $7.5 \cdot 10^{-3}$
			K_2 $6.2 \cdot 10^{-8}$
			K_3 $2.2 \cdot 10^{-13}$
Фтороводородная	HF	Фториды	$6.6 \cdot 10^{-4}$
Синильная	HCN	Цианиды	$7.9 \cdot 10^{-10}$
Роданводородная	HCNS	Роданиды	$1 \cdot 10^{-4}$
Щавелевая	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	Оксалаты	K_1 $5.4 \cdot 10^{-2}$
			K_2 $5.4 \cdot 10^{-2}$
Название основания	Формула	Сила основания, значение K_d	
Аммония гидроксид	NH_4OH	$1.8 \cdot 10^{-5}$	
Серебра гидроксид	AgOH	$1.1 \cdot 10^{-4}$	
Свинца гидроксид	$\text{Pb}(\text{OH})_2$	K_1	$9.6 \cdot 10^{-4}$
		K_2	$3 \cdot 10^{-8}$
Марганца гидроксид	$\text{Mn}(\text{OH})_2$	K_2	$4 \cdot 10^{-4}$
Цинка гидроксид	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	K_1	$4.4 \cdot 10^{-5}$
		K_2	$1.5 \cdot 10^{-9}$