

Е.И. ВАСИЛЕВСКАЯ
Т.В. СВИРИДОВА

Методы решения задач по общей ХИМИИ

Допущено
Министерством образования Республики Беларусь
в качестве учебного пособия для студентов
химических специальностей учреждений,
обеспечивающих получение
высшего образования



Минск
«Вышэйшая школа»
2007

УДК 54(075.8)

ББК 24.1я73

В19

Рецензенты: кафедра химии Белорусского государственного педагогического университета им. Максима Танка (заведующий кафедрой кандидат химических наук, доцент *Ф. Ф. Лалвич*); заместитель директора Института общей и неорганической химии ИАН Беларуси, доктор химических наук, профессор *А. И. Кулак*

Все права на данное издание защищены. Воспроизведение всей книги или любой ее части не может быть осуществлено без разрешения издательства.

Василевская, Е. И.

В19 Методы решения задач по общей химии : учеб. пособие / Е. И. Василевская, Т. В. Свиридова. – Минск : Выш. шк., 2007. – 128 с. : ил.

ISBN 978-985-06-1375-2.

Содержит материал для практических занятий по важнейшим разделам общей химии, которые служат базой для дальнейшего изучения цикла химических дисциплин в вузах.

Для решения задач используется алгоритмический подход в сочетании с формальными описаниями, которые отражают основные теоретические положения соответствующих разделов курса, что позволяет установить взаимосвязь между отдельными видами задач во всем курсе общей химии.

Для студентов химических и других специальностей естественно-научного и технологического профиля вузов, преподавателей. Может использоваться для самообразования и в системе повышения квалификации педагогов.

УДК 54(075.8)

ББК 24.1я73

ISBN 978-985-06-1375-2

© Василевская Е.И., Свиридова Т.В., 2007

© Издательство «Вышэйшая школа», 2007

ПРЕДИСЛОВИЕ

В процессе обучения химии необходимо приобрести навык в решении расчетных задач, поскольку, с одной стороны, он позволяет применять полученные теоретические знания на практике, а с другой – способствует развитию логического мышления. При этом важно перейти от практики решения химической задачи по образцу, предложенному преподавателем, к анализу и осмыслению ее содержания, позволяющему использовать общий алгоритм решения, объяснить его построение, уяснить место данной задачи в системе рассматриваемого учебного материала.

Исторически каждый определенный вид задач рассматривается как нечто новое, со своим способом решения. В то же время использование алгоритмического подхода, предполагающего вывод алгебраических формул, отражающих основные теоретические положения химии, позволяет установить взаимосвязь между отдельными типами задач в пределах определенной темы.

В пособии содержится вывод наиболее общих формул, используемых при решении расчетных задач по основным темам курса общей химии. В то же время авторы не ставили своей целью дать студентам готовые выражения для расчета той или иной величины. Наша задача – формализовать логику рассуждений при выполнении вычислений,

показать взаимосвязь различных характеристик химических систем.

Рассматриваемый нами вариант решения задач является лишь одним из применяемых на практике (например, многие преподаватели и студенты широко используют метод пропорций или графический метод) и не претендует на универсальность. В то же время применение указанного подхода в процессе преподавания курса общей и неорганической химии на химическом факультете Белорусского государственного университета неизменно приводит к хорошим результатам.

Авторы

ПРИГОТОВЛЕНИЕ И СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ СОСТАВА РАСТВОРОВ

Раствором принято называть гомогенную систему переменного состава, состоящую из двух и более компонентов. Каждый из компонентов раствора равномерно распределен в массе (объеме) другого в виде молекул, атомов или ионов. Растворы занимают промежуточное положение между химическими соединениями постоянного состава и механическими смесями. Они могут быть газообразными, жидкими и твердыми. На практике наиболее важными являются жидкие растворы, которые далее и будут рассматриваться. Если система состоит только из двух веществ, то она называется *бинарным раствором*. Условно компоненты раствора, полученного при смешении веществ, делят на *растворитель* (вещество, которое в растворе присутствует в большем количестве) и *растворенные вещества*.

Состав раствора определяется содержанием растворенного в нем вещества и растворителя. Он может быть выражен разными способами: в долях (массовой, объемной и молярной) и с помощью размерных величин (молярной концентрации, эквивалентной концентрации и моляльности).

Массовая доля растворенного вещества в двухкомпонентном растворе (w) выражается отношением массы растворенного вещества ($m_{в-ва}$) к массе раствора ($m_{р-ра}$), представляющего собой сумму масс растворенного вещества и растворителя ($m_{р-ля}$):

$$w = \frac{m_{в-ва}}{m_{р-ра}} = \frac{m_{в-ва}}{m_{в-ва} + m_{р-ля}} \quad [\text{доли единицы, \%}].$$

Массовая доля выражается в долях единицы и процентах. Например, если массовая доля вещества A (w_A) в его растворе равна 0,10, или 10 %, то это означает, что масса вещества A составляет 0,10, или 10 % от общей массы раствора (раствор в таком случае принято называть 10 %-ным).

Массовая доля может быть также выражена в других единицах: промилле (‰) – в тысячных долях; млн⁻¹ – в миллионных долях. В литературе встречается также обозначение массовой доли в несистемных единицах: грамм-процентах – г% (равнозначно процентам по терминологии СИ); миллиграмм-процентах – мг% и в микрограмм-процентах – мкг%. Тогда для раствора с массовой долей 0,10 можно записать следующие соотношения:

$$w = 0,10 = 10 \% = 100 \text{ ‰} = 100\,000 \text{ млн}^{-1},$$

а при использовании несистемных единиц эти соотношения выглядят иначе:

$$w = 10 \text{ г}\% = 10\,000 \text{ мг}\% = 10\,000\,000 \text{ мкг}\%.$$

Объемная доля растворенного вещества (φ) выражается отношением объема жидкого или газообразного вещества ($V_{\text{в-ва}}$) к общему объему раствора или смеси ($V_{\text{р-ра}}$):

$$\varphi = \frac{V_{\text{в-ва}}}{V_{\text{р-ра}}} \text{ [доли единицы, \%]}.$$

Молярная доля вещества в растворе (χ) – отношение химического количества растворенного вещества ($n_{\text{в-ва}}$) к общему химическому количеству вещества раствора ($n_{\text{в-ва}} + n_{\text{р-ля}}$), выражается в долях единицы или процентах:

$$\chi = \frac{n_{\text{в-ва}}}{n_{\text{в-ва}} + n_{\text{р-ля}}} \text{ [доли единицы, \%]}.$$

Величина χ обычно выражается в долях единицы, но ее можно выражать и в процентах (%), и в промилле (‰). В растворах с заданной молярной долей вещества, содержащих только одно растворенное вещество, χ молям вещества соответствует $(1 - \chi)$ моль растворителя.

Молярная концентрация растворенного вещества (c_M) выражается отношением химического количества вещества ($n_{\text{в-ва}}$) к

объему раствора ($V_{p-ра}$). Единицы измерения: моль вещества на 1 дециметр кубический (литр) раствора:

$$c_M = \frac{n_{в-ва}}{V_{p-ра}} \text{ [моль/дм}^3 \text{ или моль/л]}.$$

Иногда в тексте вместо указания размерности молярной концентрации ставят заглавную букву М, тогда 1 моль/дм³ = 1 М.

Молярная концентрация растворенного вещества-эквивалента (нормальная концентрация, эквивалентная концентрация), c_{II} выражается отношением химического количества эквивалента растворенного вещества ($n_{ЭК}$) к объему раствора ($V_{p-ра}$). Единицы измерения: моль эквивалента вещества на 1 дециметр кубический (литр) раствора:

$$c_{II} = \frac{n_{ЭК}}{V_{p-ра}} \text{ [моль/дм}^3 \text{ или моль/л]}.$$

Моляльность раствора (b , реже m) выражается отношением химического количества растворенного вещества ($n_{в-ва}$) к массе растворителя ($m_{p-ля}$). Единицы измерения: моль на 1 килограмм:

$$b = \frac{n_{в-ва}}{m_{p-ля}} \text{ [моль/кг]}.$$

В специальной литературе кроме упомянутых выше используют и другие несистемные единицы для выражения состава раствора. Например, общую жесткость воды ($J_{общ}$) количественно выражают числом *миллиэквивалентов* (мэkv) ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , содержащихся в 1 дм³ воды. Так как миллиэквивалент Ca^{2+} равен 20,04 мг, а миллиэквивалент Mg^{2+} равен 12,16 мг, то общую жесткость воды (мэkv/дм³) можно выразить формулой

$$J_{общ} = \frac{[Ca^{2+}]}{20,04} + \frac{[Mg^{2+}]}{12,16}.$$

Вода с $J_{общ} < 1,5$ мэkv/дм³ (например, дождевая) считается очень мягкой, а с $J_{общ} > 12$ мэkv/дм³ (например, морская) – очень жесткой.

Для оценки качества окружающей среды наиболее часто используют ПДК - *предельно допустимую концентрацию* загрязняющих веществ (в мг/дм^3 или мг/м^3), которая при ежедневном воздействии на организм человека в течение длительного времени не вызывает патологических изменений или заболеваний, а также не нарушает нормальной жизнедеятельности. Например, для аммиака ПДК в воздухе населенных мест: среднесуточная - $0,04 \text{ мг/м}^3$; максимальная разовая - $0,2 \text{ мг/м}^3$, ПДК в воде - 2 мг/дм^3 .

Расчетные задачи по теме «Приготовление и способы выражения состава растворов» можно классифицировать по типуготавливаемого раствора: раствор,готавливаемый путем растворения вещества в растворителе, путем добавления вещества к раствору, путем добавления растворителя к раствору и путем сливания двух (и более) растворов. Решение задач будет сводиться к комбинированию одних и тех же соотношений с целью нахождения неизвестного параметра. При этом следует учитывать различия в размерности для используемых способов выражения состава растворов и для исходных величин. Так, например, молярная концентрация растворенного вещества выражается в молях на кубический дециметр (моль/дм^3), моляльность раствора - в молях на килограмм (моль/кг), в то время как объем традиционно выражают в миллилитрах (см^3), а плотность растворов - в граммах на кубический сантиметр (г/см^3). Поскольку приведенные в пособии задачи решены в общем виде, то размерность величин, входящих в формулы, не учитывалась. При решении конкретных задач следует принимать во внимание размерность переменных, вследствие чего в используемых выражениях могут появиться соответствующие расчетные коэффициенты.

1.1. Приготовление раствора путем растворения вещества в растворителе

Для двухкомпонентного раствора, приготовленного путем растворения вещества в растворителе, справедливы следующие соотношения:

$$m_{\text{р-ра}} = V_{\text{р-ра}} \cdot \rho_{\text{р-ра}};$$

$$m_{\text{р-ра}} = m_{\text{в-ва}} + m_{\text{р-ля}};$$

$$n_{\text{в-ва}} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M_{\text{в-ва}}};$$

$$n_{\text{ЭК}} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M_{\text{ЭК}}};$$

$V_{\text{р-ра}} \approx V_{\text{р-ля}}$ (для разбавленных растворов).

Приготовление раствора заданного состава путем растворения вещества в растворителе

Рассчитаем массу вещества ($m_{\text{в-ва}}$) и массу растворителя ($m_{\text{р-ля}}$) или его объем ($V_{\text{р-ля}}$), необходимые для приготовления раствора заданного состава.

■ **Пример 1.1.** Рассчитайте массу вещества ($m_{\text{в-ва}}$), массу и объем растворителя ($m_{\text{р-ля}}$, $V_{\text{р-ля}}$), необходимые для приготовления раствора объемом $V_{\text{р-ра}}$ и плотностью $\rho_{\text{р-ра}}$ с массовой долей растворенного вещества, равной w .

Решение. Массовая доля вещества вготавливаемом растворе выражается как

$$w = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}}.$$

Масса раствора определяется как произведение его объема и плотности:

$$m_{\text{р-ра}} = V_{\text{р-ра}} \cdot \rho_{\text{р-ра}}.$$

Подставим значение $m_{\text{р-ра}}$ в формулу для определения массовой доли:

$$w = \frac{m_{\text{в-ва}}}{V_{\text{р-ра}} \cdot \rho_{\text{р-ра}}}.$$

Отсюда искомая масса вещества

$$m_{\text{в-ва}} = w \cdot V_{\text{р-ра}} \cdot \rho_{\text{р-ра}},$$

если массовая доля дана в процентах, то ее значение следует уменьшить в 100 раз, т.е.

$$m_{\text{в-ва}} = \frac{w}{100} \cdot V_{\text{р-ра}} \cdot \rho_{\text{р-ра}}.$$

Массу растворителя можно найти как разность между массой раствора и массой растворенного вещества:

$$m_{\text{р-ля}} = m_{\text{р-ра}} - m_{\text{в-ва}} = V_{\text{р-ра}} \cdot \rho_{\text{р-ра}} - w \cdot V_{\text{р-ра}} \cdot \rho_{\text{р-ра}} = V_{\text{р-ра}} \cdot \rho_{\text{р-ра}} (1 - w).$$

Объем растворителя

$$V_{\text{р-ля}} = \frac{m_{\text{р-ля}}}{\rho_{\text{р-ля}}}$$

(значение плотности растворителя может быть взято из справочника, например, плотность воды равна 1 г/см³).

■ *Пример 1.2.* Вычислите массу вещества ($m_{\text{в-ва}}$), необходимую для приготовления раствора заданной молярной концентрации ($c_{\text{М}}$) (или молярной концентрации вещества-эквивалента ($c_{\text{Н}}$)), если объем раствора составляет $V_{\text{р-ра}}$ *

Решение. Молярная концентрация (молярная концентрация вещества-эквивалента) в растворе выражается формулой

$$c_{\text{М}} = \frac{n_{\text{в-ва}}}{V_{\text{р-ра}}} \quad (c_{\text{Н}} = \frac{n_{\text{ЭК}}}{V_{\text{р-ра}}).$$

Отсюда

$$n_{\text{в-ва}} = c_{\text{М}} \cdot V_{\text{р-ра}} \quad (n_{\text{ЭК}} = c_{\text{Н}} \cdot V_{\text{р-ра}}).$$

Поскольку масса вещества определяется как произведение химического количества вещества на его молярную массу (или

* Как правило, на практике не требуется вычислять количество растворителя, так как при приготовлении раствора заданной концентрации вычисленное количество вещества растворяют в небольшом количестве растворителя, а потом добавляют растворитель до тех пор, пока объем полученного раствора не станет равным $V_{\text{р-ра}}$.

молярную массу вещества-эквивалента) ($M_{\text{в-ва}}$ или $M_{\text{ЭК}}$), то искомая масса вещества

$$m_{\text{в-ва}} = M_{\text{в-ва}} \cdot n_{\text{в-ва}} = M_{\text{в-ва}} \cdot c_{\text{м}} \cdot V_{\text{р-ра}} \quad (m_{\text{в-ва}} = M_{\text{ЭК}} \cdot n_{\text{ЭК}} = M_{\text{ЭК}} \cdot c_{\text{н}} \cdot V_{\text{р-ра}}).$$

■ *Пример 1.3.* Рассчитайте массу вещества ($m_{\text{в-ва}}$), необходимую для приготовления раствора объемом $V_{\text{р-ра}}$ и плотностью $\rho_{\text{р-ра}}$, молярная доля растворенного вещества в котором равна χ .

Решение. Молярная доля вещества в растворе

$$\chi = \frac{n_{\text{в-ва}}}{n_{\text{в-ва}} + n_{\text{р-ля}}}.$$

Масса раствора представляет собой произведение объема раствора и его плотности:

$$m_{\text{р-ра}} = V_{\text{р-ра}} \cdot \rho_{\text{р-ра}}.$$

В то же время химическое количество вещества и химическое количество растворителя могут быть найдены как

$$n_{\text{в-ва}} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M_{\text{в-ва}}};$$

$$n_{\text{р-ля}} = \frac{m_{\text{р-ля}}}{M_{\text{р-ля}}} = \frac{m_{\text{р-ра}} - m_{\text{в-ва}}}{M_{\text{р-ля}}}.$$

Подставив три последних выражения в формулу для молярной доли вещества, получаем

$$\chi = \frac{\frac{m_{\text{в-ва}}}{M_{\text{в-ва}}}}{\frac{m_{\text{в-ва}}}{M_{\text{в-ва}}} + \frac{V_{\text{р-ра}} \cdot \rho_{\text{р-ра}} - m_{\text{в-ва}}}{M_{\text{р-ля}}}}.$$

Решая данное уравнение относительно $m_{\text{в-ва}}$, находим искомую массу вещества.

■ *Пример 1.4.* Рассчитайте массу вещества ($m_{\text{в-ва}}$), необходимую для приготовления раствора объемом $V_{\text{р-ра}}$ и плотностью $\rho_{\text{р-ра}}$, молярность растворенного вещества в котором равна b .

Решение. Моляльность раствора выражается формулой

$$b = \frac{n_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ля}}}.$$

Массу растворенного вещества можно найти, зная химическое количество вещества и его молярную массу:

$$m_{\text{в-ва}} = n_{\text{в-ва}} \cdot M_{\text{в-ва}}.$$

В то же время масса растворителя

$$m_{\text{р-ля}} = m_{\text{р-ра}} - m_{\text{в-ва}} = V_{\text{р-ра}} \cdot \rho_{\text{р-ра}} - m_{\text{в-ва}}.$$

Следовательно, моляльность раствора

$$b = \frac{n_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ля}}} = \frac{n_{\text{в-ва}}}{V_{\text{р-ра}} \cdot \rho_{\text{р-ра}} - n_{\text{в-ва}} \cdot M_{\text{в-ва}}}.$$

Тогда искомая масса вещества

$$m_{\text{в-ва}} = \frac{M_{\text{в-ва}} \cdot b \cdot V_{\text{р-ра}} \cdot \rho_{\text{р-ра}}}{1 + b \cdot M_{\text{в-ва}}}.$$

■ **Пример 1.5.** Рассчитайте массу кристаллогидрата ($m_{\text{крист}}$), необходимую для приготовления раствора объемом $V_{\text{р-ра}}$ и плотностью $\rho_{\text{р-ра}}$ с массовой долей растворенного вещества, равной w .

Решение. Массовую долю вещества в растворе можно выразить формулой

$$w = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}}.$$

Отсюда масса растворенного вещества

$$m_{\text{в-ва}} = w \cdot m_{\text{р-ра}}.$$

Массу раствора определим как произведение объема раствора и его плотности:

$$m_{\text{р-ра}} = V_{\text{р-ра}} \cdot \rho_{\text{р-ра}}.$$

Массу кристаллогидрата можно найти, зная массу безводного вещества ($m_{\text{в-ва}}$), его молярную массу ($M_{\text{в-ва}}$), а также молярную массу кристаллогидрата ($M_{\text{крист}}$):

$$m_{\text{крист}} = \frac{m_{\text{в-ва}} \cdot M_{\text{крист}}}{M_{\text{в-ва}}}.$$

Подставив в выражение для массы кристаллогидрата значение массы растворенного вещества, получаем искомое значение:

$$m_{\text{крист}} = \frac{w \cdot V_{\text{р-ра}} \cdot \rho_{\text{р-ра}} \cdot M_{\text{крист}}}{M_{\text{в-ва}}}.$$

Расчет состава раствора, полученного путем растворения заданного количества вещества в определенном количестве растворителя

■ **Пример 1.6.** Рассчитайте массовую долю растворенного вещества в растворе, полученном при растворении вещества массой $m_{\text{в-ва}}$ в объеме растворителя $V_{\text{р-ля}}$ с плотностью $\rho_{\text{р-ля}}$.

Решение. Масса раствора

$$m_{\text{р-ра}} = m_{\text{р-ля}} + m_{\text{в-ва}} = V_{\text{р-ля}} \cdot \rho_{\text{р-ля}} + m_{\text{в-ва}}.$$

Тогда массовая доля вещества в растворе

$$w = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{V_{\text{р-ля}} \cdot \rho_{\text{р-ля}} + m_{\text{в-ва}}}.$$

■ **Пример 1.7.** Рассчитайте молярную концентрацию вещества (молярную концентрацию вещества-эквивалента) в растворе, полученном растворением вещества массой $m_{\text{в-ва}}$ в растворителе объемом $V_{\text{р-ля}}$.

Решение. Химическое количество растворенного вещества (вещества-эквивалента)

$$n_{\text{в-ва}} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M_{\text{в-ва}}} \quad (n_{\text{эк}} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M_{\text{эк}}}),$$

тогда молярная концентрация вещества (вещества-эквивалента) в растворе

$$c_{\text{м}} = \frac{n_{\text{в-ва}}}{V_{\text{р-ра}}} \approx \frac{m_{\text{в-ва}}}{M_{\text{в-ва}} \cdot V_{\text{р-ля}}} \quad (c_{\text{н}} = \frac{n_{\text{эк}}}{V_{\text{р-ра}}} \approx \frac{m_{\text{эк}}}{M_{\text{эк}} \cdot V_{\text{р-ля}}}).$$

■ **Пример 1.8.** Вычислите мольную долю растворенного вещества в растворе, полученном растворением вещества массой $m_{\text{в-ва}}$ в растворителе объемом $V_{\text{р-ля}}$ с плотностью $\rho_{\text{р-ля}}$.

Решение. С учетом того, что

$$m_{\text{р-ля}} = V_{\text{р-ля}} \cdot \rho_{\text{р-ля}};$$

$$n_{\text{в-ва}} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M_{\text{в-ва}}};$$

$$n_{\text{р-ля}} = \frac{m_{\text{р-ля}}}{M_{\text{р-ля}}}.$$

молярная доля вещества в растворе

$$\chi = \frac{n_{\text{в-ва}}}{n_{\text{в-ва}} + n_{\text{р-ля}}} = \frac{m_{\text{в-ва}} \cdot M_{\text{р-ля}}}{m_{\text{в-ва}} \cdot M_{\text{р-ля}} + M_{\text{в-ва}} \cdot V_{\text{р-ля}} \cdot \rho_{\text{р-ля}}}.$$

■ **Пример 1.9.** Рассчитайте моляльность раствора, полученного растворением вещества массой $m_{\text{в-ва}}$ в растворителе объемом $V_{\text{р-ля}}$ с плотностью $\rho_{\text{р-ля}}$.

Решение. Поскольку

$$m_{\text{р-ля}} = V_{\text{р-ля}} \cdot \rho_{\text{р-ля}};$$

$$n_{\text{в-ва}} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M_{\text{в-ва}}},$$

то

$$b = \frac{n_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ля}}} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M_{\text{в-ва}} \cdot V_{\text{р-ля}} \cdot \rho_{\text{р-ля}}}.$$

1.2. Приготовление раствора заданного состава путем добавления вещества к раствору

Для расчета количества вещества, которое необходимо добавить к раствору известного состава, чтобы получить раствор заданного состава, а также для определения состава раствора, полученного добавлением определенного количества вещества к раствору известного состава, необходимо рассчитать, какие количества вещества и растворителя находятся в исходном растворе.

**Выражения для расчета массы и объема раствора,
химического количества и массы растворителя
и растворенного вещества в растворе
заданного состава**

**Раствор с заданной массовой
долей растворенного вещества**

$$w = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{в-ва}} + m_{\text{р-ля}}}$$

$$m_{\text{р-ра}} = V_{\text{р-ра}} \cdot \rho_{\text{р-ра}} = m_{\text{в-ва}} + m_{\text{р-ля}} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{w}$$

$$V_{\text{р-ра}} = \frac{m_{\text{р-ра}}}{\rho_{\text{р-ра}}}$$

$$m_{\text{в-ва}} = M_{\text{в-ва}} \cdot n_{\text{в-ва}} = w \cdot m_{\text{р-ра}}$$

$$n_{\text{в-ва}} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M_{\text{в-ва}}} = \frac{w \cdot m_{\text{р-ра}}}{M_{\text{в-ва}}} = \frac{w \cdot V_{\text{р-ра}} \cdot \rho_{\text{р-ра}}}{M_{\text{в-ва}}}$$

$$m_{\text{р-ля}} = V_{\text{р-ля}} \cdot \rho_{\text{р-ля}} = M_{\text{р-ля}} \cdot n_{\text{р-ля}} = \frac{m_{\text{в-ва}} - w \cdot m_{\text{в-ва}}}{w}$$

$$n_{\text{р-ля}} = \frac{m_{\text{р-ля}}}{M_{\text{р-ля}}} = \frac{m_{\text{в-ва}} - w \cdot m_{\text{в-ва}}}{w \cdot M_{\text{р-ля}}}$$

**Раствор с заданной молярной
долей растворенного вещества**

$$\chi = \frac{n_{\text{в-ва}}}{n_{\text{в-ва}} + n_{\text{р-ля}}}$$

$$m_{\text{р-ра}} = V_{\text{р-ра}} \cdot \rho_{\text{р-ра}} = m_{\text{в-ва}} + m_{\text{р-ля}}$$

**Раствор с заданной молярной
концентрацией растворенного
вещества**

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

$$m_{\text{р-ра}} = V_{\text{р-ра}} \cdot \rho_{\text{р-ра}} = m_{\text{в-ва}} + m_{\text{р-ля}} = \frac{n_{\text{в-ва}} \cdot \rho_{\text{р-ра}}}{c_M}$$

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

$$m_{\text{в-ва}} = M_{\text{в-ва}} \cdot n_{\text{в-ва}} = M_{\text{в-ва}} \cdot c_M \cdot V_{\text{р-ра}}$$

$$n_{\text{в-ва}} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M_{\text{в-ва}}} = c_M \cdot V_{\text{р-ра}}$$

$$m_{\text{р-ля}} = V_{\text{р-ля}} \cdot \rho_{\text{р-ля}} = M_{\text{р-ля}} \cdot n_{\text{р-ля}}$$

$$n_{\text{р-ля}} = \frac{m_{\text{р-ля}}}{M_{\text{р-ля}}}$$

**Раствор с заданной молярностью
растворенного вещества**

$$b = \frac{n_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ля}}}$$

$$m_{\text{р-ра}} = V_{\text{р-ра}} \cdot \rho_{\text{р-ра}} = m_{\text{в-ва}} + m_{\text{р-ля}}$$

$$V_{\text{р-ра}} = \frac{m_{\text{р-ра}}}{\rho_{\text{р-ра}}}$$

$$m_{\text{в-ва}} = M_{\text{в-ва}} \cdot n_{\text{в-ва}} = \\ = \frac{M_{\text{в-ва}} \cdot \chi \cdot n_{\text{р-ля}}}{1 - \chi}$$

$$n_{\text{в-ва}} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M_{\text{в-ва}}} = \frac{\chi \cdot n_{\text{р-ля}}}{1 - \chi}$$

$$m_{\text{р-ля}} = V_{\text{р-ля}} \cdot \rho_{\text{р-ля}} = \\ = M_{\text{р-ля}} \cdot n_{\text{р-ля}}$$

$$n_{\text{р-ля}} = \frac{m_{\text{р-ля}}}{M_{\text{р-ля}}} = \frac{n_{\text{в-ва}} - \chi \cdot n_{\text{в-ва}}}{\chi}$$

$$V_{\text{р-ра}} = \frac{m_{\text{р-ра}}}{\rho_{\text{р-ра}}}$$

$$m_{\text{в-ва}} = M_{\text{в-ва}} \cdot n_{\text{в-ва}} = \\ = M_{\text{в-ва}} \cdot b \cdot m_{\text{р-ля}}$$

$$n_{\text{в-ва}} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M_{\text{в-ва}}} = b \cdot m_{\text{р-ля}}$$

$$m_{\text{р-ля}} = V_{\text{р-ля}} \cdot \rho_{\text{р-ля}} = \\ = M_{\text{р-ля}} \cdot n_{\text{р-ля}} = \frac{n_{\text{в-ва}}}{b}$$

$$n_{\text{р-ля}} = \frac{m_{\text{р-ля}}}{M_{\text{р-ля}}} = \frac{n_{\text{в-ва}}}{M_{\text{р-ля}} \cdot b}$$

*Характеристики раствора, приготовленного путем добавления вещества к раствору**

Масса раствора увеличится на массу добавленного вещества:

$$m_{\text{р-ра}_3} = m_{\text{в-ва}_1} + m_{\text{р-ра}_2}$$

Изменением объема раствора для разбавленных растворов можно пренебречь ($V_{\text{р-ра}_3} \approx V_{\text{р-ра}_2}$), а для средне- и концентрированных растворов объем получаемого раствора можно считать, зная его массу и плотность:

$$V_{\text{р-ра}_3} = \frac{m_{\text{р-ра}_3}}{\rho_{\text{р-ра}_3}} = \frac{m_{\text{в-ва}_1} + m_{\text{р-ра}_2}}{\rho_{\text{р-ра}_3}}$$

Масса вещества в растворе, приготовленном путем добавления твердого вещества к раствору, будет равна сумме массы вещества в исходном растворе и массы добавленного вещества:

$$m_{\text{в-ва}_3} = m_{\text{в-ва}_1} + m_{\text{в-ва}_2}$$

* Здесь и далее индексами 1 и 2 будут обозначаться величины, относящиеся к смешиваемым веществу и раствору или смешиваемым растворам, а индексом 3 - величины, относящиеся к приготавливаемому раствору.

Химическое количество вещества будет равно сумме химического количества вещества в исходном растворе и химического количества добавленного вещества:

$$n_{\text{в-ва}_1} = n_{\text{в-ва}_1} + n_{\text{в-ва}_2}.$$

Химическое количество и масса растворителя у исходного и приготовляемого растворов будут одинаковыми:

$$n_{\text{р-ля}_1} = n_{\text{р-ля}_2};$$

$$m_{\text{р-ля}_1} = m_{\text{р-ля}_2}.$$

Характеристики раствора, приготовленного путем добавления кристаллогидрата к раствору

Поскольку масса безводного вещества в кристаллогидрате

$$m_{\text{в-ва}} = \frac{m_{\text{крист}} \cdot M_{\text{в-ва}}}{M_{\text{крист}}},$$

а масса воды в кристаллогидрате

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{крист}} - m_{\text{в-ва}} = m_{\text{крист}} - \frac{m_{\text{крист}} \cdot M_{\text{в-ва}}}{M_{\text{крист}}} = \frac{m_{\text{крист}} \cdot M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{крист}}},$$

тогда для раствора, приготовленного путем добавления кристаллогидрата к раствору, справедливы следующие соотношения:

$$m_{\text{р-ра}_3} = m_{\text{крист}_1} + m_{\text{р-ра}_2} = m_{\text{в-ва}_1} + m_{\text{H}_2\text{O}_{(1)}} + m_{\text{р-ра}_2};$$

$$V_{\text{р-ра}_1} = \frac{m_{\text{р-ра}_1}}{\rho_{\text{р-ра}_1}} = \frac{m_{\text{крист}_1} + m_{\text{р-ра}_2}}{\rho_{\text{р-ра}_1}};$$

$$m_{\text{в-ва}_3} = m_{\text{в-ва}_1} + m_{\text{в-ва}_2} = \frac{m_{\text{крист}_1} \cdot M_{\text{в-ва}_1}}{M_{\text{крист}_1}} + m_{\text{в-ва}_2};$$

$$n_{\text{в-ва}_1} - n_{\text{в-ва}_1} + n_{\text{в-ва}_2} = \frac{m_{\text{крист}_1}}{M_{\text{крист}_1}} + n_{\text{в-ва}_2};$$

$$m_{\text{р-ля}_3} = m_{\text{H}_2\text{O}_{(1)}} + m_{\text{р-ля}_2};$$

$$n_{\text{р-ля}_3} = n_{\text{H}_2\text{O}_{(1)}} + n_{\text{р-ля}_2}.$$

■ *Пример 1.10.* Вычислите количество (массу) вещества, которое необходимо добавить к раствору объемом V_{p-pa_1} и плотностью ρ_{p-pa_2} с массовой долей вещества w_2 , чтобы получить раствор с массовой долей w_3 .

Решение. Для приготавливаемого раствора

$$w_3 = \frac{m_{в-ва_3}}{m_{p-pa_3}}.$$

Поскольку

$$m_{в-ва_3} = m_{н-ва_1} + m_{в-ва_2},$$

а

$$m_{p-pa_3} = m_{в-ва_1} + m_{p-pa_2},$$

то

$$w_3 = \frac{m_{в-ва_1} + m_{в-ва_2}}{m_{в-ва_1} + m_{p-pa_2}}.$$

Отсюда

$$m_{в-ва_1} + m_{в-ва_2} = w_3(m_{в-ва_1} + m_{p-pa_2}),$$

или

$$m_{в-ва_1} = \frac{w_3 \cdot m_{p-pa_2} - m_{в-ва_2}}{1 - w_3}.$$

Так как

$$m_{p-pa_2} = V_{p-pa_2} \cdot \rho_{p-pa_2}$$

и

$$m_{в-ва_2} = w_2 \cdot m_{p-pa_2} = w_2 \cdot V_{p-pa_2} \cdot \rho_{p-pa_2},$$

то искомая величина

$$m_{н-ва_1} = \frac{w_3 \cdot V_{p-pa_2} \cdot \rho_{p-pa_2} - w_2 \cdot V_{p-pa_2} \cdot \rho_{p-pa_2}}{1 - w_3}.$$

■ *Пример 1.11.* Вычислите молярную концентрацию раствора, полученного добавлением вещества массой $m_{н-ва_1}$ к раствору объемом V_{p-pa_2} с молярной концентрацией растворенного вещества c_{M_2} .

Решение. Поскольку

$$n_{\text{в-ва}_1} = \frac{m_{\text{в-ва}_1}}{M_{\text{в-ва}_1}};$$

$$n_{\text{в-ва}_2} = c_{M_2} \cdot V_{\text{р-ра}_2}$$

и

$$n_{\text{в-ва}_1} = n_{\text{в-ва}_1} + n_{\text{в-ва}_2} = \frac{m_{\text{в-ва}_1}}{M_{\text{в-ва}_1}} + c_{M_2} \cdot V_{\text{р-ра}_2},$$

то концентрация приготовляемого раствора

$$c_{M_1} = \frac{n_{\text{в-ва}_1}}{V_{\text{р-ра}_1}} \approx \frac{\frac{m_{\text{в-ва}_1}}{M_{\text{в-ва}_1}} + c_{M_2} \cdot V_{\text{р-ра}_2}}{V_{\text{р-ра}_1}} = \frac{m_{\text{в-ва}_1} + M_{\text{в-ва}_1} \cdot c_{M_2} \cdot V_{\text{р-ра}_2}}{M_{\text{в-ва}_1} \cdot V_{\text{р-ра}_1}}.$$

1.3. Приготовление раствора путем добавления растворителя к раствору

При приготовлении растворов часто необходимо рассчитать количество растворителя, которое нужно добавить к некоторому объему раствора известной концентрации, или рассчитать концентрацию раствора после разбавления, или определить состав раствора, из которого можно получить раствор заданного состава при добавлении определенного количества растворителя. Для этого прежде всего необходимо рассчитать, какое количество вещества и воды находится в исходном растворе. Все приведенные выше выражения для исходного раствора остаются в силе (см. § 1.2).

Для приготовляемого раствора

$$m_{\text{р-ра}_1} = m_{\text{р-ля}_1} + m_{\text{р-ра}_2};$$

$$V_{\text{р-ра}_1} \approx V_{\text{р-ля}_1} + V_{\text{р-ра}_2} \quad (\text{справедливо для разбавленных растворов})$$

или

$$V_{\text{р-ра}_1} = \frac{m_{\text{р-ра}_1}}{\rho_{\text{р-ра}_1}};$$

$$m_{\text{в-ва}_1} = m_{\text{в-ва}_2};$$

$$n_{\text{в-ва}_1} = n_{\text{в-ва}_2};$$

$$m_{\text{р-ля}_1} = m_{\text{р-ля}_2} + m_{\text{р-ля}_3};$$

$$n_{\text{р-ля}_1} = n_{\text{р-ля}_2} + n_{\text{р-ля}_3}.$$

■ *Пример 1.12.* Какой объем растворителя необходимо добавить к раствору объемом $V_{\text{р-ра}_2}$, концентрация вещества в котором $c_{\text{М}_2}$, чтобы получить раствор с концентрацией $c_{\text{М}_1}$?

Решение. Поскольку

$$V_{\text{р-ра}_1} \approx V_{\text{р-ра}_2} + V_{\text{р-ля}_1};$$

$$n_{\text{в-ва}_2} = c_{\text{М}_2} \cdot V_{\text{р-ра}_2};$$

$$n_{\text{в-ва}_1} = n_{\text{в-ва}_2},$$

то концентрация получаемого раствора

$$c_{\text{М}_1} = \frac{n_{\text{в-ва}_1}}{V_{\text{р-ра}_1}} \approx \frac{n_{\text{в-ва}_2}}{V_{\text{р-ра}_2} + V_{\text{р-ля}_1}} = \frac{c_{\text{М}_2} \cdot V_{\text{р-ра}_2}}{V_{\text{р-ра}_2} + V_{\text{р-ля}_1}}.$$

Отсюда

$$V_{\text{р-ля}_1} = \frac{c_{\text{М}_2} \cdot V_{\text{р-ра}_2} - c_{\text{М}_1} \cdot V_{\text{р-ра}_2}}{c_{\text{М}_1}}.$$

■ *Пример 1.13.* Какой объем растворителя плотностью $\rho_{\text{р-ля}_1}$ необходимо добавить к раствору объемом $V_{\text{р-ра}_2}$ и плотностью $\rho_{\text{р-ра}_2}$, массовая доля вещества в котором w_2 , чтобы получить раствор с массовой долей вещества w_3 .

Решение. Так как для исходного раствора верны следующие соотношения:

$$m_{\text{р-ра}_2} = V_{\text{р-ра}_2} \cdot \rho_{\text{р-ра}_2};$$

$$m_{\text{в-ва}_2} = w_2 \cdot m_{\text{р-ра}_2} = w_2 \cdot V_{\text{р-ра}_2} \cdot \rho_{\text{р-ра}_2},$$

а для растворителя

$$m_{\text{р-ля}_1} = V_{\text{р-ля}_1} \cdot \rho_{\text{р-ля}_1},$$

то в случае приготавливаемого раствора

$$m_{\text{р-ра}_3} = m_{\text{р-ля}_1} + m_{\text{р-ра}_2}$$

и

$$w_3 = \frac{m_{\text{в-ва}_3}}{m_{\text{р-ра}_3}} = \frac{m_{\text{в-ва}_3}}{m_{\text{р-ля}_1} + m_{\text{р-ра}_2}} = \frac{w_2 \cdot V_{\text{р-ра}_2} \cdot \rho_{\text{р-ра}_2}}{V_{\text{р-ля}_1} \cdot \rho_{\text{р-ля}_1} + V_{\text{р-ра}_2} \cdot \rho_{\text{р-ра}_2}}$$

Отсюда может быть найден искомый объем растворителя.

1.4. Приготовление раствора путем смешения двух растворов

Для расчета количества раствора (или его состава), которое необходимо добавить к заданному количеству раствора известного состава, чтобы получить раствор заданного состава, или количества и состава раствора, который получится при смешении двух растворов, необходимо рассчитать количества вещества и воды, которые находятся в исходных растворах. Все приведенные выше выражения остаются в силе (см. § 1.2).

Для получаемого раствора справедливы соотношения

$$m_{\text{р-ра}_3} = m_{\text{р-ра}_1} + m_{\text{р-ра}_2};$$

$$V_{\text{р-ра}_3} = V_{\text{р-ра}_1} + V_{\text{р-ра}_2} \quad (\text{для разбавленных растворов})$$

или

$$V_{\text{р-ра}_3} = \frac{m_{\text{р-ра}_1}}{\rho_{\text{р-ра}_1}};$$

$$m_{\text{в-ва}_3} = m_{\text{в-ва}_1} + m_{\text{в-ва}_2};$$

$$n_{\text{в-ва}_3} = n_{\text{в-ва}_1} + n_{\text{в-ва}_2};$$

$$m_{\text{р-ля}_3} = m_{\text{р-ля}_1} + m_{\text{р-ля}_2};$$

$$n_{\text{р-ля}_3} = n_{\text{р-ля}_1} + n_{\text{р-ля}_2}.$$

■ *Пример 1.14.* Смешали два разбавленных раствора, концентрации вещества в которых равны c_{M_1} и c_{M_2} (объемы рас-

творов равны V_{p-pa_1} и V_{p-pa_2} , соответственно). Вычислите концентрацию полученного раствора.

Решение. Для исходных растворов

$$n_{в-ва_1} = c_{M_1} \cdot V_{p-pa_1}$$

и

$$n_{в-ва_2} = c_{M_2} \cdot V_{p-pa_2}$$

Следовательно, в полученном растворе

$$n_{в-ва_3} = n_{в-ва_1} + n_{в-ва_2} = c_{M_1} \cdot V_{p-pa_1} + c_{M_2} \cdot V_{p-pa_2}$$

В то же время

$$V_{p-pa_3} \approx V_{p-pa_1} + V_{p-pa_2}$$

Тогда концентрация полученного раствора

$$c_{M_3} = \frac{n_{в-ва_3}}{V_{p-pa_3}} = \frac{c_{M_1} \cdot V_{p-pa_1} + c_{M_2} \cdot V_{p-pa_2}}{V_{p-pa_1} + V_{p-pa_2}}$$

■ **Пример 1.15.** Какие объемы растворов, массовые доли вещества в которых равны w_1 и w_2 (плотности растворов равны соответственно ρ_{p-pa_1} и ρ_{p-pa_2}), необходимо взять для приготовления раствора с массовой долей вещества w_3 (объем и плотность данного раствора V_{p-pa_3} и ρ_{p-pa_3})?

Решение. Дляготавливаемого раствора

$$m_{p-pa_3} = m_{p-pa_1} + m_{p-pa_2}$$

т.е.

$$V_{p-pa_3} \cdot \rho_{p-pa_3} = V_{p-pa_1} \cdot \rho_{p-pa_1} + V_{p-pa_2} \cdot \rho_{p-pa_2}$$

следовательно,

$$V_{p-pa_2} \cdot \rho_{p-pa_2} = V_{p-pa_3} \cdot \rho_{p-pa_3} - V_{p-pa_1} \cdot \rho_{p-pa_1}$$

и

$$m_{в-ва_3} = m_{в-ва_1} + m_{в-ва_2} = w_1 \cdot V_{p-pa_1} \cdot \rho_{p-pa_1} + w_2 \cdot V_{p-pa_2} \cdot \rho_{p-pa_2}$$

С другой стороны:

$$w_3 = \frac{m_{\text{в-ва}_1}}{m_{\text{р-ра}_1}} = \frac{m_{\text{в-ва}_1} + m_{\text{н-ва}_1}}{V_{\text{р-ра}_1} \cdot \rho_{\text{р-ра}_1}} = \frac{w_1 \cdot V_{\text{р-ра}_1} \cdot \rho_{\text{р-ра}_1} + w_2 \cdot V_{\text{р-ра}_1} \cdot \rho_{\text{р-ра}_1}}{V_{\text{р-ра}_1} \cdot \rho_{\text{р-ра}_1}} =$$

$$= \frac{w_1 \cdot V_{\text{р-ра}_1} \cdot \rho_{\text{р-ра}_1} + w_2 \cdot (V_{\text{р-ра}_1} \cdot \rho_{\text{р-ра}_1} - V_{\text{р-ра}_1} \cdot \rho_{\text{р-ра}_1})}{V_{\text{р-ра}_1} \cdot \rho_{\text{р-ра}_1}}.$$

Из полученного выражения находят искомое $V_{\text{р-ра}_1}$. Подставив найденное значение $V_{\text{р-ра}_1}$ в выражение

$$V_{\text{р-ра}_1} \cdot \rho_{\text{р-ра}_1} = V_{\text{р-ра}_1} \cdot \rho_{\text{р-ра}_1} + V_{\text{р-ра}_2} \cdot \rho_{\text{р-ра}_2},$$

можно найти $V_{\text{р-ра}_2}$.

1.5. Выражение состава раствора разными способами

Воспользуемся закономерностями, приведенными в § 1.2.

■ *Пример 1.16.* Имеется раствор, массовая доля вещества в котором равна w . Плотность данного раствора – $\rho_{\text{р-ра}}$. Какова молярная концентрация, молярная концентрация вещества-эквивалента, молярная доля растворенного вещества в данном растворе, а также моляльность данного раствора?

Решение. Обозначим объем раствора через x . Тогда масса раствора

$$m_{\text{р-ра}} = V_{\text{р-ра}} \cdot \rho_{\text{р-ра}} = x \cdot \rho_{\text{р-ра}}.$$

Массовая доля вещества в растворе по определению

$$w = \frac{m_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ра}}}.$$

Тогда

$$m_{\text{в-ва}} = w \cdot m_{\text{р-ра}} = w \cdot V_{\text{р-ра}} \cdot \rho_{\text{р-ра}} = w \cdot x \cdot \rho_{\text{р-ра}};$$

$$n_{\text{в-ва}} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M_{\text{в-ва}}} = \frac{w \cdot x \cdot \rho_{\text{р-ра}}}{M_{\text{в-ва}}};$$

Таблица 1.1. Соотношения между различными способами выражения состава бинарного раствора

Величина	w	c_M	c_H	b
w	—	$c_M = \frac{w \cdot \rho_{p-pa}}{M_{p-aa}}$	$c_H = \frac{w \cdot \rho_{p-pa}}{M_{ЭК}}$	$b = \frac{1000w}{M_{p-aa}(1-w)}$
c_M	$w = \frac{c_M \cdot M_{p-aa}}{\rho_{p-pa}}$	—	$c_H = \frac{c_M \cdot M_{p-aa}}{M_{ЭК}}$	$b = \frac{1000c_M}{\rho_{p-pa} - c_M \cdot M_{p-aa}}$
c_H	$w = \frac{c_H \cdot M_{ЭК}}{\rho_{p-pa}}$	$c_M = \frac{c_H \cdot M_{ЭК}}{M_{p-aa}}$	—	$b = \frac{1000c_H \cdot M_{ЭК}}{M_{p-aa} \cdot \rho_{p-pa} - c_H \cdot M_{p-aa} \cdot M_{ЭК}}$
b	$w = \frac{b \cdot M_{p-aa}}{b \cdot M_{p-aa} + 1000}$	$c_M = \frac{b \cdot \rho_{p-pa}}{b \cdot M_{p-aa} + 1000}$	$c_H = \frac{b \cdot \rho_{p-pa} \cdot M_{p-aa}}{(b \cdot M_{p-aa} + 1000) \cdot M_{ЭК}}$	—

$$n_{\text{эк}} = \frac{m_{\text{в-ва}}}{M_{\text{эк}}} = \frac{w \cdot X \cdot \rho_{\text{р-ра}}}{M_{\text{эк}}};$$

$$m_{\text{р-ля}} = m_{\text{р-ра}} - m_{\text{в-ва}} = X \cdot \rho_{\text{р-ра}} - w \cdot X \cdot \rho_{\text{р-ра}};$$

$$n_{\text{р-ля}} = \frac{m_{\text{р-ля}}}{M_{\text{р-ля}}} = \frac{X \cdot \rho_{\text{р-ра}} - w \cdot X \cdot \rho_{\text{р-ра}}}{M_{\text{р-ля}}}.$$

Молярная концентрация вещества в таком растворе

$$c_{\text{М}} = \frac{n_{\text{в-ва}}}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{w \cdot X \cdot \rho_{\text{р-ра}}}{X \cdot M_{\text{в-ва}}} = \frac{w \cdot \rho_{\text{р-ра}}}{M_{\text{в-ва}}}.$$

Молярная концентрация вещества-эквивалента

$$c_{\text{II}} = \frac{n_{\text{эк}}}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{w \cdot X \cdot \rho_{\text{р-ра}}}{X \cdot M_{\text{эк}}} = \frac{w \cdot \rho_{\text{р-ра}}}{M_{\text{эк}}}.$$

Молярная доля вещества в растворе

$$\begin{aligned} \chi &= \frac{n_{\text{в-ва}}}{n_{\text{в-ва}} + n_{\text{р-ля}}} = \frac{\frac{w \cdot X \cdot \rho_{\text{р-ра}}}{M_{\text{в-ва}}}}{\frac{w \cdot X \cdot \rho_{\text{р-ра}}}{M_{\text{в-ва}}} + \frac{X \cdot \rho_{\text{р-ра}} - w \cdot X \cdot \rho_{\text{р-ра}}}{M_{\text{р-ля}}}} = \\ &= \frac{M_{\text{р-ля}} \cdot w \cdot \rho_{\text{р-ра}}}{M_{\text{р-ля}} \cdot w \cdot \rho_{\text{р-ра}} + M_{\text{в-ва}} (\rho_{\text{р-ра}} - w \cdot \rho_{\text{р-ра}})}. \end{aligned}$$

Молярность данного раствора

$$b = \frac{n_{\text{в-ва}}}{m_{\text{р-ля}}} = \frac{\frac{w \cdot X \cdot \rho_{\text{р-ра}}}{M_{\text{в-ва}}}}{X \cdot \rho_{\text{р-ра}} - w \cdot X \cdot \rho_{\text{р-ра}}} = \frac{w}{M_{\text{в-ва}} (1 - w)}.$$

Соотношение между различными способами выражения состава бинарного раствора приведены в табл. 1.1.

ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Химическая термодинамика – это область химии, изучающая химические реакции, фазовые переходы, а также превращения энергии в различных химических процессах.

Основным объектом изучения термодинамики является система, под которой понимают совокупность объектов, отделенную от всех других. Границы между ней и внешней средой могут быть как физически действительными, так и условными. Состояние системы определяется *параметрами состояния* (давление (p), температура (T), объем (V), химическое количество вещества (n), состав системы и др.). Состояние системы и происходящие в ней изменения характеризуются *функциями состояния* (внутренняя энергия (U), энтальпия (H), энтропия (S), изобарно-изотермический потенциал (G) и др.), зависящими от параметров состояния системы.

Под *внутренней энергией системы* (U) в термодинамике понимают ее полную энергию, которая складывается из энергии поступательного, колебательного и вращательного движения, энергии притяжения и отталкивания всех частиц системы, а также потенциальной и кинетической энергии системы. Поскольку не определен условный нуль для внутренней энергии, то установить можно лишь ее изменение (как разность значений внутренней энергии системы в состоянии 1 и 2, т.е. $\Delta U = U_2 - U_1$).

Если в ходе химической реакции внутренняя энергия системы *понижается* ($\Delta U < 0$), то происходит выделение некоторого количества теплоты во внешнюю среду (*экзотермическая реакция*). Если же внутренняя энергия системы *повышается* ($\Delta U > 0$), то реакционная система поглощает энергию из внеш-

ней среды (*эндотермическая реакция*). Чем больше изменение внутренней энергии, тем значительнее по величине тепловой эффект реакции.

Когда система обменивается с внешней средой тепловой энергией (Q) или механической энергией (совершает работу (W), которая равна произведению давления p на изменение объема системы ΔV при переходе ее из одного состояния в другое, т.е. $W = p\Delta V$), то справедливо *первое начало термодинамики*, предполагающее, что приращение внутренней энергии (ΔU) какой-нибудь системы равно количеству теплоты (Q), сообщенной системе, минус количество работы (W), совершенной системой, т.е.

$$\Delta U = Q - W = Q - p \cdot \Delta V.$$

При *изохорном* процессе (объем системы постоянен, т.е. $V = \text{const}$ и $\Delta V = 0$) работа расширения системы равна нулю. Если при этом не совершаются другие виды работы (например, электрическая), то изменение внутренней энергии равно тепловому эффекту изохорного процесса:

$$\Delta U = Q_V.$$

Химические реакции, как правило, осуществляются при постоянном давлении ($p = \text{const}$ и $\Delta p = 0$, *изобарный* процесс). При изобарном процессе работа против внешних сил

$$W = p \cdot (V_1 - V_2) = p \cdot \Delta V.$$

Тогда

$$\Delta U = Q_p - p \cdot \Delta V,$$

где Q_p - тепловой эффект изобарного процесса,
или

$$U_2 - U_1 = Q_p - p \cdot (V_2 - V_1),$$

откуда

$$Q_p = (U_2 + p \cdot V_2) - (U_1 + p \cdot V_1).$$

В термодинамике величину $U + p \cdot V$ принято обозначать буквой H и называть энтальпией. *Энтальпия* - функция состояния, характеризующая состояние системы, независимо от ее предыстории. Подобно внутренней энергии, определить абсо-

люточное значение энтальпии нельзя, а можно определить лишь ее изменение ΔH .

Поскольку

$$H = U + pV,$$

то

$$Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) = H_2 - H_1 = \Delta H.$$

т.е. тепловой эффект химической реакции при постоянном давлении и температуре соответствует изменению энтальпии системы в ходе реакции. Наиболее часто изменение энтальпии выражают в килоджоулях и относят обычно к одному молю вещества (кДж/моль). Для экзотермической реакции $\Delta H < 0$, а для эндотермической $\Delta H > 0$ (рис. 2.1).

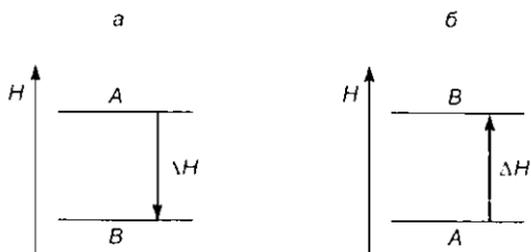


Рис. 2.1. Энтальпийные диаграммы для экзотермической (а) и эндотермической (б) реакции $A \rightarrow B$

Теплоту, выделенную системой, принято считать положительной, а теплоту, поглощенную системой, - отрицательной. Тогда будет справедливо выражение

$$|Q_p| = |\Delta H|, \text{ или } Q_p = -\Delta H.$$

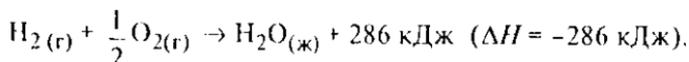
Теплота может выражаться в любых единицах энергии и относиться к любым количествам вещества. Наиболее общепринятой в настоящее время единицей измерения теплоты является килоджоуль на моль (кДж/моль). Наряду с этим широко используются электрон-вольты (эВ) и устаревшие единицы измерения - калории (кал).

$$1 \text{ Дж} = 0,239 \text{ кал} = 10^7 \text{ эрг} = 0,102 \text{ кГм};$$

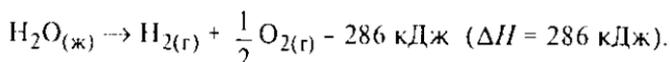
$$1 \text{ кал} = 4,184 \text{ Дж} = 4,184 \cdot 10^7 \text{ эрг} = 0,427 \text{ кГм};$$

$$1 \text{ эВ} = 23,06 \text{ ккал} = 96,48 \text{ кДж.}$$

Следует отметить, что значение теплового эффекта в термохимическом уравнении реакции строго соответствует количествам реагентов и продуктов, определяемых стехиометрическими коэффициентами. Наиболее часто встречающейся формой записи термохимических уравнений является такая, согласно которой образуется 1 моль продукта реакции, поэтому в термохимических уравнениях химических реакций могут использоваться нецелочисленные коэффициенты:



При этом тепловой эффект прямой реакции равен по значению и противоположен по знаку тепловому эффекту обратной реакции, т.е. если мы захотим разложить 1 моль воды на составляющие (водород и кислород), нам надо будет затратить 286 кДж тепла:



Изменение энтальпии системы в ходе химической реакции зависит от природы реагентов и продуктов, их агрегатного состояния, количества, а также от условий проведения процесса. Чаще всего рассматривают изменение этой величины в стандартных условиях (давление 1 атм (101,32 кПа) и температура 298 К (25 °С)). Для стандартной энтальпии принята следующая форма записи: ΔH^0 (298), но в учебниках по общей химии используется обозначение ΔH_{298}^0 .

Изменение энтальпии, определенное в одинаковых (например, стандартных) условиях, может служить сравнительной энергетической характеристикой для однотипных процессов.

Стандартная энтальпия образования вещества ($\Delta_f H_{298}^0$) представляет собой изменение энтальпии при образовании 1 моль вещества при стандартных условиях из простых веществ, устойчивых в указанных условиях. Например, $\Delta_f H_{298}^0(\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}) = -241,60 \text{ кДж/моль}$. Величина и знак энтальпии образования вещества являются его важными количественными характеристиками, особенно в ряду однотипных соединений. В целом, чем более отрицательное значение имеет стандартная энтальпия образования вещества, тем устойчивее само вещество, относитель-

но его разложения на простые вещества. Однако следует помнить, что сравнивать в данном случае можно только однотипные процессы и только на основании значений соответствующих величин энтальпии, т.е. нельзя судить, например, по величине энтальпии образования вещества о процессе его растворения, гидролиза, окисления и т.д. Стандартная энтальпия образования для простых веществ принята равной нулю. Если элемент образует несколько простых веществ, то стандартным считается состояние вещества в виде наиболее устойчивой в данных условиях модификации (графит - в случае углерода, O_2 - в случае кислорода и т.п.).

Атомарная энтальпия образования вещества соответствует энтальпии образования 1 моль вещества из атомов.

Энтальпия сгорания вещества ($\Delta_c H_{298}^0$) соответствует изменению энтальпии при сгорании 1 моль вещества. При этом продуктами сгорания органических веществ считают углекислый газ и воду; другие продукты принято указывать дополнительно.

Стандартная энтальпия растворения - это изменение энтальпии при растворении 1 моль вещества с образованием бесконечно разбавленного раствора. При этом предполагается, что энтальпия не зависит от концентрации раствора.

Энтальпия сольватации (гидратации) характеризуется изменением энтальпии при сольватации (гидратации) 1 моль растворенного вещества.

2.1. Энергетические расчеты, основанные на законе Гесса

Закон Гесса гласит, что *тепловой эффект химической реакции зависит лишь от вида и состояния начальных и конечных продуктов и не зависит от пути перехода от первых ко вторым при сохранении постоянными начальных и конечных условий эксперимента* (в первую очередь температуры и давления). Иными словами, если химический процесс можно осуществить несколькими путями, то изменение энтальпии суммарного процесса будет равно сумме изменений энтальпий отдельных стадий (рис. 2.2). Так, для процесса $A \rightarrow B$

$$\Delta H_{\text{процесса}} = \Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6.$$

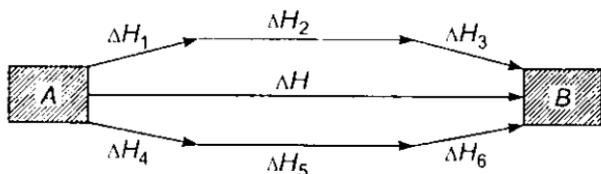
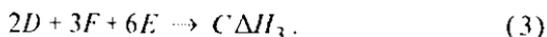
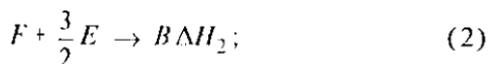
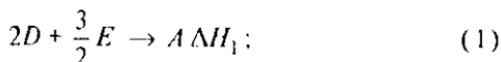
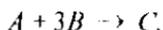
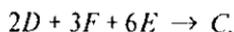
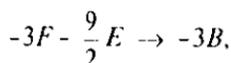
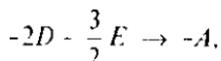


Рис. 2.2. Схематическое изображение различных вариантов осуществления превращения типа $A \rightarrow B$

■ **Пример 2.1.** Определите изменение энтальпии реакции $A + 3B \rightarrow C$, используя значения изменений энтальпий для следующих реакций:



Решение. Уравнение реакции $A + 3B \rightarrow C$ может быть получено, если из уравнения (3) вычесть уравнения реакций (1) и (2), умножив последнее на (3):



таким образом, тепловой эффект данной реакции

$$\Delta H = -\Delta H_1 - 3\Delta H_2 + \Delta H_3.$$

2.2. Расчет изменения энтальпии в ходе химической реакции по стандартным энтальпиям образования веществ

Из закона Гесса следует, что изменение энтальпии в ходе химической реакции ($\Delta H_{\text{хим.реакц}}$) равно разности между суммой энтальпий образования конечных *продуктов реакции*

($\Delta_f H_{(\text{продукт})}$) и суммой энтальпий образования *исходных веществ* ($\Delta_f H_{(\text{исх})}$).

Во всех случаях при расчете изменения энтальпии в ходе химических процессов необходимо учитывать стехиометрические коэффициенты химического уравнения (ν_i - для исходных веществ и ν_j - для продуктов реакции).

В общем случае

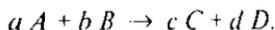
$$\Delta H_{\text{хим.реакц}} = \sum_j \nu_j \Delta_f H_{(\text{продукт})} - \sum_i \nu_i \Delta_f H_{(\text{исх})}.$$

Для стандартных условий

$$\Delta H_{\text{хим.реакц}}^0 = \sum_j \nu_j \Delta_f H_{298}^0(\text{продукт}) - \sum_i \nu_i \Delta_f H_{298}^0(\text{исх}).$$

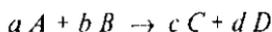
Указанные выражения позволяют рассчитать изменение энтальпии (или тепловой эффект) любого химического процесса, если известны энтальпии образования участвующих в нем веществ. Величины стандартных энтальпий образования большинства неорганических веществ приведены в справочной литературе.

■ **Пример 2.2.** По стандартным энтальпиям образования веществ рассчитайте изменение энтальпии в стандартных условиях для реакции



Решение. В справочнике находим величины стандартных энтальпий образования для веществ, участвующих в данной химической реакции: A ($\Delta_f H_{298}^0(A)$); B ($\Delta_f H_{298}^0(B)$); C ($\Delta_f H_{298}^0(C)$) и D ($\Delta_f H_{298}^0(D)$).

Изменение энтальпии в ходе химического процесса



можно найти согласно выражению

$$\Delta H_{\text{хим.реакц}}^0 = c \Delta_f H_{298}^0(C) + d \Delta_f H_{298}^0(D) - a \Delta_f H_{298}^0(A) - b \Delta_f H_{298}^0(B).$$

При проведении расчетов необходимо учитывать, что стандартная энтальпия образования для простых веществ принята равной нулю.

Так, если вещества A и C являются простыми веществами, то

$$\Delta_f H_{298}^0(A) = 0;$$

$$\Delta_f H_{298}^0(C) = 0$$

и, следовательно, выражение для расчета изменения энтальпии данного химического процесса приобретает следующий вид:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{хим.реакц}}^0 &= c\Delta_f H_{298}^0(C) + d\Delta_f H_{298}^0(D) - a\Delta_f H_{298}^0(A) - \\ &- b\Delta_f H_{298}^0(B) = d\Delta_f H_{298}^0(D) - b\Delta_f H_{298}^0(B). \end{aligned}$$

2.3. Расчет изменения энтальпии химической реакции по стандартным энтальпиям сгорания веществ

Следствием закона Гесса является то, что изменение энтальпии для химической реакции ($\Delta H_{\text{хим.реакц}}$) равно разности между суммой энтальпий сгорания *исходных веществ* ($\Delta_c H_{(\text{исх})}$) и суммой энтальпий сгорания *продуктов реакции* ($\Delta_c H_{(\text{продукт})}$) с учетом стехиометрических коэффициентов уравнения реакции (ν_i, ν_j).

В общем случае

$$\Delta H_{\text{хим.реакц}} = \sum_i \nu_i \Delta_c H_{(\text{исх})} - \sum_j \nu_j \Delta_c H_{(\text{продукт})}.$$

Для стандартных условий

$$\Delta H_{\text{хим.реакц}}^0 = \sum_i \nu_i \Delta_c H_{(\text{исх})}^0 - \sum_j \nu_j \Delta_c H_{(\text{продукт})}^0.$$

■ **Пример 2.3.** По стандартным энтальпиям сгорания веществ ($\Delta_c H^0(A)$, $\Delta_c H^0(B)$, $\Delta_c H^0(C)$, $\Delta_c H^0(D)$) рассчитайте изменение энтальпии в стандартных условиях для реакции $aA + bB \rightarrow cC + dD$.

Решение. Изменение энтальпии данного химического процесса может быть найдено согласно выражению:

$$\Delta H_{\text{хим.реакц}}^0 = a\Delta_c H^0(A) + b\Delta_c H^0(B) - c\Delta_c H^0(C) - d\Delta_c H^0(D).$$

2.4. Расчет изменения энтальпии химической реакции по энергиям химических связей

Любую реакцию, протекающую в газовой фазе, можно условно разбить на две стадии: стадию диссоциации молекул исходных веществ с образованием атомов и стадию формирования из этих атомов новых молекул.

Первый процесс является *эндотермическим*, а второй – *экзотермическим*. В связи с этим, согласно закону Гесса, изменение энтальпии химической реакции может быть рассчитано по энергиям химических связей в молекулах исходных веществ и продуктов:

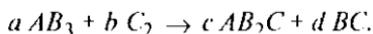
$$\Delta H_{\text{хим.реакц}} = \sum_i \nu_i E_{\text{хим.св(исх)}} - \sum_j \nu_j E_{\text{хим.св(продукт)}} ,$$

где $\Delta H_{\text{хим.реакц}}$ – изменение энтальпии химической реакции; ν_i, ν_j – стехиометрические коэффициенты уравнения реакции; $E_{\text{хим.св(исх)}}$, $E_{\text{хим.св(продукт)}}$ – энергии химических связей исходных веществ и продуктов реакции.

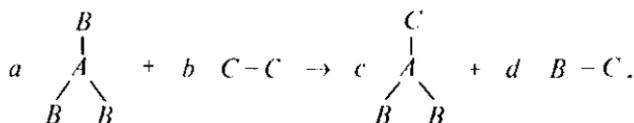
Не следует забывать, что подобный расчет $\Delta H_{\text{хим.реакц}}$ является приближенным, так как свой вклад в изменение энтальпии химической реакции наряду с энергиями связей вносят также изменение энергии межмолекулярного взаимодействия, изменение кинетической энергии молекул и энергия фазовых переходов. К тому же средние энергии связи, приведенные в справочниках, для разных многоатомных молекул могут существенно различаться. Лишь для двухатомных молекул энергию химической связи можно определить однозначно, и численно она соответствует энтальпии (энергии) диссоциации 1 моль двухатомных газообразных частиц с образованием 2 моль атомов при взаимном удалении их на бесконечно большое расстояние:

$$|\Delta H_{\text{дисс}}| = |E_{\text{хим.св}}| = |E_{\text{дисс}}| .$$

■ **Пример 2.4.** Вычислите изменение энтальпии реакции



Решение. Упрощенно данную реакцию можно представить в следующем виде:



Из справочника находим значения энергий связи: $E_{\text{хим.св}}(A-B)$; $E_{\text{хим.св}}(A-C)$, а также $E_{\text{дисс}}(C_2)$ и $E_{\text{дисс}}(BC)$, которые соответствуют $E_{\text{хим.св}}(C-C)$ и $E_{\text{хим.св}}(B-C)$.

Тогда изменение энтальпии реакции может быть рассчитано как

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{хим.реакц}} &= 3aE_{\text{хим.св}}(A-B) + bE_{\text{хим.св}}(C-C) - 2cE_{\text{хим.св}}(A-B) - \\ &- cE_{\text{хим.св}}(A-C) - dE_{\text{хим.св}}(B-C) = (3a - 2c)E_{\text{хим.св}}(A-B) + \\ &+ bE_{\text{хим.св}}(C-C) - cE_{\text{хим.св}}(A-C) - dE_{\text{хим.св}}(B-C) = \\ &= (3a - 2c)E_{\text{хим.св}}(A-B) + bE_{\text{дисс}}(C_2) - cE_{\text{хим.св}}(A-C) - \\ &- dE_{\text{дисс}}(B-C). \end{aligned}$$

2.5. Расчет изменения энтальпии химической реакции с использованием цикла Борна - Габера

Многие термодинамические расчеты, основанные на законе Гесса, удастся существенно упростить, применив так называемый круговой цикл (*цикл Борна - Габера*), сущность которого сводится к представлению рассматриваемого сложного процесса в виде ряда последовательных актов, тепловые эффекты которых известны. Если для рассматриваемого процесса известны суммарное изменение энтальпии и изменения энтальпий всех элементарных актов, за исключением одного, то величина последнего может быть вычислена из цикла.

При термодинамических расчетах, основанных на круговых циклах, правильность полученного ответа во многом определяется правильностью выбора знака величин, входящих в данный цикл. В том случае, если перед величиной энтальпии в формуле, полученной из цикла Борна - Габера, стоит «минус», знак ее дол-

жен быть изменен на противоположный и, наоборот, знак величины энтальпии сохраняется, если в формуле перед данной величиной стоит «плюс». Основные трудности, возникающие при решении задач с использованием цикла Борна - Габер, как правило, связаны с кажущейся неопределенностью в знаке для тех или иных стадий различных химических процессов.

Ниже (табл. 2.1) приведены основные эндотермические и экзотермические физические и химические процессы, с которыми наиболее часто приходится сталкиваться при решении термодинамических задач с использованием круговых циклов.

Таблица 2.1

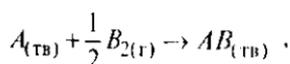
Процесс	Тепловой эффект	
	эндотермический, $\Delta H_{\text{процесса}} > 0$	экзотермический, $\Delta H_{\text{процесса}} < 0$
1	2	3
Физический		
Плавление	×	
Испарение	×	
Возгонка	×	
Адсорбция		×
Десорбция	×	
Абсорбция	×	
Жидкокристаллический переход	×	
Химический		
Диссоциация	×	
Атомизация	×	
Ионизация	×	
Присоединение электрона к нейтральной частице (средство к электрону)		×
Образование вещества из атомов		×
Образование кристаллической решетки		×
Разрушение кристаллической решетки	×	
Хемосорбция		×
Десольватация	×	
Дегидратация	×	
Разложение	×	×

1	2	3
Окислительная деструкция		×
Окисление в газовой атмосфере		×
Восстановление в газовой атмосфере	×	
Реакции окисления-восстановления	×	×
Реакции в твердой фазе	×	×
Горение		×
Полимеризация		×
Отверждение смол		×
Каталитические реакции		×

* Приведены процессы, идущие с участием лишь термодинамически устойчивых частиц.

■ **Пример 2.5.** Рассчитайте значение энергии кристаллической решетки ионного соединения AB , если энтальпии атомизации и ионизации вещества A равны $\Delta H_{298(\text{атомизации})}^0$ и $\Delta H_{298(\text{ионизации})}^0$, соответственно; энтальпии диссоциации и присоединения электрона для вещества B равны $\Delta H_{298(\text{дисс})}^0$ и $\Delta H_{298(\text{присоед. электр})}^0$, соответственно.

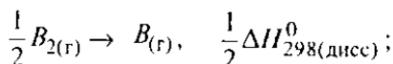
Решение. Процесс образования кристаллического ионного соединения AB из простых веществ

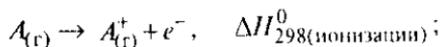


которому соответствует

$$\Delta H_{\text{хим.реакц}}^0 = \Delta_f H_{298}^0(AB)$$

(величину $\Delta_f H_{298}^0(AB)$ находят в справочнике), можно представить как последовательность следующих стадий, характеризующихся соответствующими изменениями энтальпии (рис. 2.3, 2.4):





Очевидно, что суммарный процесс формирования кристаллического вещества AB будет складываться из последовательных стадий атомизации и ионизации вещества A , диссоциации и присоединения электрона для вещества B , а также процесса формирования кристаллической решетки AB (рис. 2.3, 2.4). По закону Гесса изменение энтальпии суммарного процесса является суммой изменений энтальпии его отдельных стадий:

$$\Delta H_{\text{хим.реакц}}^0 = \Delta_f H_{298}^0(AB) = \Delta H_{298}^0(\text{атомизации}) + \frac{1}{2} \Delta H_{298}^0(\text{дисс}) + \Delta H_{298}^0(\text{ионизации}) + \Delta H_{298}^0(\text{присоед. электр}) + \Delta H_{298}^0(\text{образ. крист. реш}).$$

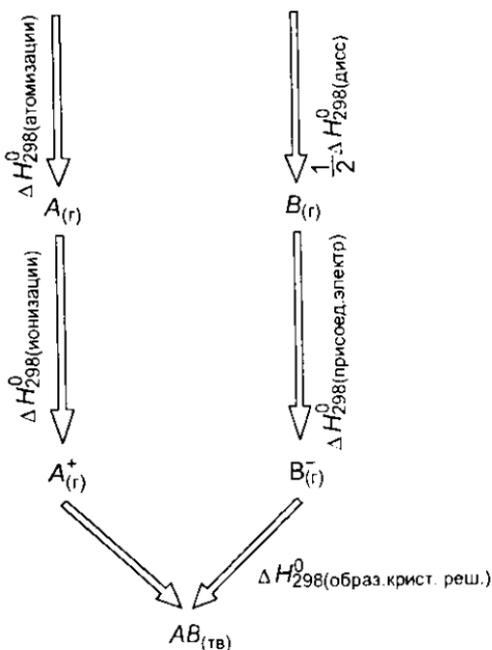
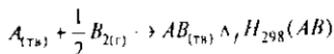


Рис. 2.3. Цикл Борна - Габера для процесса



Тогда значение энергии кристаллической решетки вещества AB может быть найдено следующим образом:

$$\begin{aligned}
 E_{(\text{крист. реш})}^* &= \left[\Delta H_{298(\text{образ. крист. реш})}^0 \right] - \\
 &= \left[\Delta_f H_{298}^0 (AB) - \Delta H_{298(\text{атомизации})}^0 - \frac{1}{2} \Delta H_{298(\text{дисс})}^0 - \right. \\
 &\quad \left. - \Delta H_{298(\text{ионизации})}^0 - \Delta H_{298(\text{присоед. электр})}^0 \right].
 \end{aligned}$$

Необходимо подчеркнуть, что численное значение энтальпии ионизации, определяемой при стандартных условиях, отличается от значения энергии ионизации, определяемой при

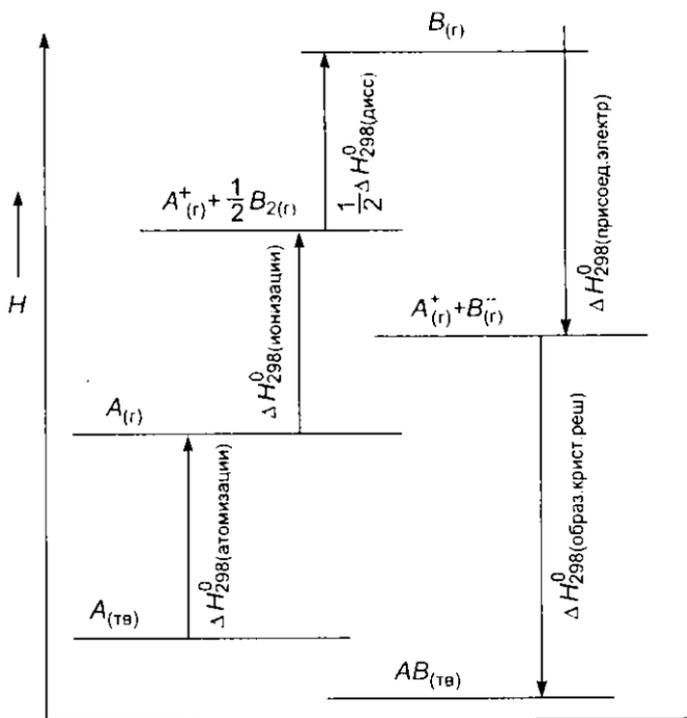
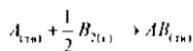


Рис. 2.4. Цикл Борна - Габера. Энергетическая диаграмма для процесса



$T = 0$, на величину $5/2 RT$, однако этим отличием на практике, как правило, пренебрегают. Аналогичным образом считают, что энтропия присоединения электрона равна средству к электрону.

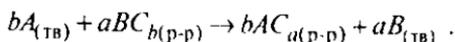
2.6. Расчет изменения энтальпии процессов, протекающих в растворах

Процесс растворения диссоциирующих веществ в данном случае носит сложный характер и включает одну или несколько из следующих стадий: разрыв межмолекулярных связей; разрыв химических связей диссоциирующих веществ или разрушение ионной кристаллической решетки; сольватация ионов (в случае образования водных растворов – гидратация ионов). В то время как растворение газов и жидкостей в жидкостях сопровождается обычно выделением тепла ($\Delta H_{\text{раств}} < 0$), растворение твердых веществ в подавляющем большинстве случаев – процесс эндотермический ($\Delta H_{\text{раств}} > 0$).

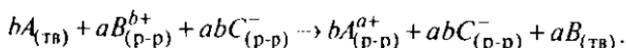
Термодинамические характеристики процесса образования ионов из твердофазных веществ в водном растворе существенно отличаются от таковых для образования ионов в газовой фазе. Сложность термодинамических расчетов данного рода носит зачастую концептуальный характер, поскольку до сих пор точно не определены изменения энтальпий некоторых процессов в растворе, в частности энтальпии гидратации иона водорода, энтальпии гидратации электрона и т.д. Поскольку для термодинамических расчетов важны не абсолютные значения термодинамических характеристик, а их изменения при протекании какого-либо процесса, то охарактеризовать относительную энтальпию образования ионов в растворе представляется возможным, приняв энтальпию образования некоторого иона за условный нуль (т.е. наложив дополнительные условия стандартизации). Равной нулю принята энтальпия образования 1 моль иона водорода в 1 дм³ водного раствора в стандартных условиях (давление 1 атм (101,32 кПа) и температура 298 К (25 °С)). Стандартные энтальпии образования других ионов определены относительно стандартной энтальпии образования иона водорода в растворе и приведены в справочной литературе.

При расчете изменения энтальпий химических реакций, протекающих в растворах, используют стандартные энтальпии образования ионов – для диссоциирующих в воде соединений и стандартные энтальпии образования соединений – для тех веществ, которые не подвергаются диссоциации.

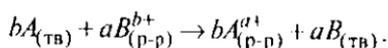
■ **Пример 2.6.** Вычислите изменение энтальпии следующей реакции в стандартных условиях:



Решение. Уравнение данной реакции в ионном виде:



В сокращенном ионном виде уравнение данного процесса выглядит следующим образом:

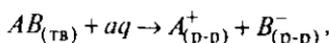


Тогда из закона Гесса следует:

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^0(\text{хим.реакц}) &= \sum_j \nu_j \Delta_f H_{298}^0(\text{продукт}) - \sum_i \nu_i \Delta_f H_{298}^0(\text{исх}) = \\ &= b\Delta_f H_{298}^0(A_{(p-p)}^{a+}) + a\Delta_f H_{298}^0(B_{(тв)}) - \\ &- b\Delta_f H_{298}^0(A_{(тв)}) - a\Delta_f H_{298}^0(B_{(p-p)}^{b+}) . \end{aligned}$$

■ **Пример 2.7.** Определите энтальпию гидратации иона A^+ , если известно, что энтальпия растворения кристаллического ионного вещества AB равна $\Delta H_{\text{раств}}^0$, энергия кристаллической решетки вещества AB равна $E_{(\text{крист.реш})}$, а энтальпия гидратации иона B равна $\Delta H_{(\text{гидратации})}^0(B^-)$.

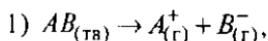
Решение. Процесс растворения вещества AB можно представить как:



где aq – вода.

Данному процессу соответствует $\Delta H_{\text{раств}}^0$.

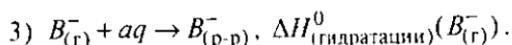
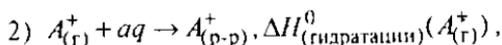
Разобьем условно процесс растворения AB на три стадии:



процессу соответствует

$$\Delta H_{298(\text{разруш. крист. реш})}^0 = E_{(\text{крист. реш})}$$

Энтальпия разрушения кристаллической решетки (*эндотермический процесс*) численно равна энергии кристаллической решетки и совпадает с ней по знаку:



Согласно закону Гесса:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{раств}}^0 &= \Delta H_{298(\text{разруш. крист. реш})}^0 + \Delta H_{(\text{гидратации})}^0(A_{(г)}^+) + \\ &+ \Delta H_{(\text{гидратации})}^0(B_{(г)}^-) = E_{(\text{крист. реш})} + \Delta H_{(\text{гидратации})}^0(A_{(г)}^+) + \\ &+ \Delta H_{(\text{гидратации})}^0(B_{(г)}^-). \end{aligned}$$

Откуда

$$\Delta H_{(\text{гидратации})}^0(A_{(г)}^+) = \Delta H_{\text{раств}}^0 - E_{(\text{крист. реш})} - \Delta H_{(\text{гидратации})}^0(B_{(г)}^-).$$

2.7. Учет влияния температуры на изменение энтальпии химической реакции

В ряде случаев зависимостью изменения энтальпии химической реакции от температуры можно пренебречь. Однако это допущение справедливо лишь для реакций, для которых выполняется условие равенства сумм теплоемкостей начальных и конечных продуктов. Роль теплоемкости веществ очевидна, так как при нагревании или охлаждении системы количество теплоты, необходимое для нагрева исходных продуктов от стандартных температур до некоторой температуры, или количество теплоты, которое надо отвести от системы, будет неодинаковым.

Поскольку в общем случае тепловые эффекты реакций зависят от условий их осуществления, то учет зависимости изменения энтальпии реакции от температуры актуален для точных термодинамических вычислений. При этом следует учесть, что чем сильнее отличаются теплоемкости исходных веществ от теплоемкостей продуктов реакции, тем сильнее

сказывается влияние температуры на тепловом эффекте химической реакции.

Зависимость изменения энтальпии от температуры может быть представлена следующим выражением (так называемый закон Кирхгофа):

$$\Delta H_{T_2}^0 = \Delta H_{T_1}^0 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT ,$$

или

$$\Delta H_{T_2}^0 = \Delta H_{T_1}^0 + \Delta C_p (T_2 - T_1)$$

(если принять, что ΔC_p не зависит от температуры),

где $\Delta H_{T_2}^0$, $\Delta H_{T_1}^0$ - изменение энтальпии при температуре T_2 и T_1 , соответственно; ΔC_p - разность молярных теплоемкостей продуктов реакции ($\Delta C_{p(\text{продукт})}$) и исходных веществ ($\Delta C_{p(\text{исх})}$), вычисленная с учетом стехиометрических коэффициентов (ν_i , ν_j) по формуле $\Delta C_p = \sum_j \nu_j C_{p(\text{продукт})} - \sum_i \nu_i C_{p(\text{исх})}$.

Молярные теплоемкости веществ, а также зависимость молярных теплоемкостей веществ от температуры приведены в справочной литературе.

Данная зависимость оказывается наиболее полезной при расчетах изменения энтальпии реакции в условиях, отличных от стандартных, когда известны изменение энтальпии реакции в стандартных условиях, а также теплоемкости (зависимости теплоемкостей от температуры) для веществ, участвующих в химической реакции.

Для расчета изменения энтальпии при температуре (ΔH_T^0), отличной от стандартной (ΔH_{298}^0), используют следующее выражение:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT ,$$

или

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta C_p (T - 298) .$$

■ **Пример 2.8.** Рассчитайте изменение энтальпии реакции $aA + bB \rightarrow cC + dD$ при температуре T , используя следующие данные:

$$C_p(A) = \alpha + \alpha' \cdot T + \alpha'' \cdot T^2 \quad (\text{Дж/моль} \cdot \text{К});$$

$$C_p(B) = \beta + \beta' \cdot T + \beta'' \cdot T^2 \quad (\text{Дж/моль} \cdot \text{К});$$

$$C_p(C) = \chi + \chi' \cdot T + \chi'' \cdot T^2 \quad (\text{Дж/моль} \cdot \text{К});$$

$$C_p(D) = \delta + \delta' \cdot T + \delta'' \cdot T^2 \quad (\text{Дж/моль} \cdot \text{К}).$$

Изменение энтальпии данной реакции при стандартных условиях составляет ΔH_{298}^0 .

Решение. На первом этапе находят величину ΔC_p для указанной реакции:

$$\Delta C_p = c \cdot C_p(C) + d \cdot C_p(D) - a \cdot C_p(A) - b \cdot C_p(B) = c \cdot \chi + d \cdot \delta - a \cdot \alpha - b \cdot \beta + (c \cdot \chi' + d \cdot \delta' - a \cdot \alpha' - b \cdot \beta')T + (c \cdot \chi'' + d \cdot \delta'' - a \cdot \alpha'' - b \cdot \beta'') \cdot T^2.$$

Тогда по закону Кирхгофа

$$\begin{aligned} \Delta H_T^0 &= \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT = \Delta H_{298}^0 + \\ &+ (c \cdot \chi + d \cdot \delta - a \cdot \alpha - b \cdot \beta) \cdot T + (c \cdot \chi' + d \cdot \delta' - a \cdot \alpha' - b \cdot \beta') \frac{T^2}{2} + \\ &+ (c \cdot \chi'' + d \cdot \delta'' - a \cdot \alpha'' - b \cdot \beta'') \frac{T^3}{3} \Big|_{298}^T. \end{aligned}$$

Подставив численные значения $\alpha, \beta, \chi, \delta, \alpha', \beta', \chi', \delta'$ (взяты из справочника), ΔH_{298}^0 , а также T , можно найти ΔH_T^0 .

2.8. Расчет изменения энтропии в ходе химических процессов

Энтропия – термодинамическая функция, однозначно характеризующая состояние системы независимо от ее предысто-

рии. Она является количественной мерой неупорядоченности системы. Энтропию принято обозначать буквой S . Энтропия зависит от природы вещества, его количества (концентрации), давления и температуры. В отличие от внутренней энергии и энтальпии можно определить абсолютное значение энтропии. Третье начало термодинамики гласит, что энтропия беспримесного идеального кристаллического тела при температуре $0 \text{ }^\circ\text{K}$ равна нулю.

Чтобы определить зависимость энтропии от природы вещества, принято стандартизировать все остальные параметры, определяющие энтропию, т.е. температуру, давление и количество (концентрацию) вещества. Стандартной считается энтропия, отнесенная к 1 моль вещества при стандартных условиях (давление 1 атм (101,32 кПа) и температура 298 К (25 °C)). Значения стандартных энтропий для большинства химических соединений представлены в справочной литературе. Единицей измерения энтропии, как правило, является Джоуль на моль-кельвин ($\text{Дж}/(\text{моль}\cdot\text{K})$).

Оценить знак изменения энтропии в различных процессах можно, даже не проводя расчетов, а основываясь лишь на логических размышлениях. Так, при подводе тепла неупорядоченность в расположении отдельных структурных единиц системы увеличивается и энтропия растет. Степень увеличения неупорядоченности системы и рост ее энтропии зависят от количества подведенной теплоты и температуры. В ходе превращения твердого вещества в жидкое, а затем в газообразное, неупорядоченность системы, а следовательно, и энтропия увеличиваются ($\Delta S > 0$), так как возможности поступательного, колебательного, вращательного движения в системе существенно возрастают. При переходе $AB_{(p-p)} \rightarrow A_{(p-p)}^+ + B_{(p-p)}^-$ энтропия также увеличивается ($\Delta S > 0$), так как вдвое возрастает количество частиц. В то же время в ходе реакции $A_{(тв)} + B_{(г)} \rightarrow AB_{(тв)}$ объем системы уменьшается (следует учесть, что объем газообразной составляющей системы существенно превышает объем твердофазной составляющей), а следовательно, неупорядоченность системы падает и энтропия уменьшается ($\Delta S < 0$). Энтропия вещества, как правило, растет по мере усложнения состава молекул.

Зависимость энтропии от температуры связана с теплоемкостью изобарного ($p = \text{const}$ и $\Delta p = 0$) процесса (ΔC_p) и зада-

ется (если считать теплоемкость величиной, не зависящей от температуры) следующим уравнением:

$$S_T^0 = S_{298}^0 + \Delta C_p \ln \frac{T}{298},$$

где S_T^0 - энтропия при температуре T ; S_{298}^0 - стандартная энтропия.

В изолированных системах (где обмен с окружающей средой энергией и массой невозможен) процессы самопроизвольно протекают лишь в сторону повышения энтропии (*второе начало термодинамики*), т.е. в изолированных системах изменение энтропии может использоваться для определения направления самопроизвольного протекания процесса.

Для некоторых равновесных химических процессов (например, фазовых превращений) изменение энтропии может быть рассчитано согласно формулам:

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} \quad (\text{для процессов, проводимых при постоянном давлении});$$

$$\Delta S = \frac{\Delta U}{T} \quad (\text{для процессов, проводимых при постоянном объеме}),$$

где ΔS , ΔH , ΔU - изменение энтропии, энтальпии и внутренней энергии в ходе превращения, соответственно; T - температура превращения.

Изменение энтропии в ходе химического процесса может быть определено по формуле

$$\Delta S_{\text{хим.реакц}} = \sum_j \nu_j S_{(\text{продукт})} - \sum_i \nu_i S_{(\text{исх})},$$

где $\Delta S_{\text{хим.реакц}}$ - изменение энтропии в ходе химической реакции, ν_i , ν_j - стехиометрические коэффициенты уравнения реакции, $S_{(\text{продукт})}$, $S_{(\text{исх})}$ - значения энтропии для продуктов реакции и исходных веществ, соответственно.

Для стандартных условий

$$\Delta S_{\text{хим.реакц}}^0 = \sum_j \nu_j S_{298}^0(\text{продукт}) - \sum_i \nu_i S_{298}^0(\text{исх}).$$

■ *Пример 2.9.* Определите изменение энтропии в ходе химической реакции $aA + bB \rightarrow cC + dD$ в стандартных условиях.

Решение. Из справочника находим численные значения стандартных энтропий для веществ A ($S_{298}^0(A)$), B ($S_{298}^0(B)$), C ($S_{298}^0(C)$) и D ($S_{298}^0(D)$).

Тогда изменение энтропии для данной химической реакции можно найти согласно выражению

$$\Delta S_{\text{хим.реакц}}^0 = cS_{298}^0(C) + dS_{298}^0(D) - aS_{298}^0(A) - bS_{298}^0(B).$$

2.9. Расчет изменения изобарно-изотермического потенциала в ходе химических процессов

Направление химической реакции определяется результатом влияния двух конкурирующих тенденций – стремления системы к минимуму энергии (т.е. к понижению энтальпии) и к повышению неупорядоченности в системе (т.е. к повышению энтропии). При низких температурах преобладает стремление к минимуму энергии. При высоких температурах за счет усиления хаотического движения частиц вещества главную роль начинает играть фактор повышения неупорядоченности, мерой которого служит энтропия реакции.

Для учета одновременного влияния энтальпийного и энтропийного факторов при постоянных давлении и температуре используют так называемый *изобарно-изотермический потенциал (энергию Гиббса, или свободную энергию)*, изменение которого для химического процесса может быть рассчитано согласно выражению

$$\Delta G_{\text{хим.реакц}} = \Delta H_{\text{хим.реакц}} - T\Delta S_{\text{хим.реакц}},$$

где $\Delta G_{\text{хим.реакц}}$, $\Delta H_{\text{хим.реакц}}$, $\Delta S_{\text{хим.реакц}}$ – изменения в ходе химического процесса изобарно-изотермического потенциала, энтальпии и энтропии, соответственно; T – температура.

Для стандартных условий

$$\Delta G_{\text{хим.реакц}}^0 = \Delta H_{\text{хим.реакц}}^0 - T\Delta S_{\text{хим.реакц}}^0.$$

Величина изобарно-изотермического потенциала химической реакции не зависит от ее механизма и пути протекания.

■ *Пример 2.10.* По справочным данным вычислите изменение изобарно-изотермического потенциала реакции $aA + bB \rightarrow cC + dD$ в стандартных условиях.

Решение. В справочнике находим численные значения стандартных энтропий и энтальпий образования веществ, участвующих в данной реакции: A ($S_{298}^0(A)$, $\Delta_f H_{298}^0(A)$); B ($S_{298}^0(B)$, $\Delta_f H_{298}^0(B)$); C ($S_{298}^0(C)$, $\Delta_f H_{298}^0(C)$) и D ($S_{298}^0(D)$, $\Delta_f H_{298}^0(D)$).

Тогда изменение энтропии для реакции можно найти согласно выражению

$$\Delta S_{\text{хим.реакц}}^0 = cS_{298}^0(C) + dS_{298}^0(D) - aS_{298}^0(A) - bS_{298}^0(B),$$

а изменение энтальпии

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{хим.реакц}}^0 &= c\Delta_f H_{298}^0(C) + d\Delta_f H_{298}^0(D) - \\ &- a\Delta_f H_{298}^0(A) - b\Delta_f H_{298}^0(B). \end{aligned}$$

Таким образом, изменение изобарно-изотермического потенциала для данной реакции

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{хим.реакц}}^0 &= \Delta H_{\text{хим.реакц}}^0 - T\Delta S_{\text{хим.реакц}}^0 = (c\Delta_f H_{298}^0(C) + \\ &+ d\Delta_f H_{298}^0(D) - a\Delta_f H_{298}^0(A) - b\Delta_f H_{298}^0(B)) - T(cS_{298}^0(C) + \\ &+ dS_{298}^0(D) - aS_{298}^0(A) - bS_{298}^0(B)). \end{aligned}$$

При проведении вычислений необходимо помнить, что стандартная энтальпия образования простых веществ равна нулю, а также учитывать масштаб энтальпийной и энтропийной составляющих (размерными единицами первой, как правило, являются кДж/моль, а последней - Дж/(моль·К)).

Изменение изобарно-изотермического потенциала в ходе реакции можно также рассчитать, зная величины изменения изобарно-изотермического потенциала образования для веществ, участвующих в химическом процессе, по формуле

$$\Delta G_{\text{хим.реакц}} = \sum_j \nu_j \Delta_f G_{(\text{продукт})} - \sum_i \nu_i \Delta_f G_{(\text{исх})},$$

для стандартных условий

$$\Delta G_{\text{хим.реакц}}^0 = \sum_j \nu_j \Delta_f G_{298}^0(\text{продукт}) - \sum_i \nu_i \Delta_f G_{298}^0(\text{исх}).$$

Стандартным изобарно-изотермическим потенциалом образования ($\Delta_f G_{298}^0$) принято считать величину, отнесенную к образованию 1 моль сложного вещества из простых веществ в стандартных условиях (давление 1 атм (101,32 кПа) и температура 298 К (25 °С)). Величины стандартных изобарно-изотермических потенциалов образования ряда химических соединений приведены в справочной литературе. Стандартные изобарно-изотермические потенциалы образования простых веществ принято считать равными нулю. Сходно со стандартной энтальпией образования величину $\Delta_f G_{298}^0$ можно считать одной из важнейших термодинамических характеристик вещества. Чем более отрицательна величина $\Delta_f G_{298}^0$ для сложного вещества, тем оно термодинамически более устойчиво по отношению к распаду на простые вещества, что, однако, не исключает возможности его высокой активности в процессах иного рода.

■ *Пример 2.11.* Используя значения стандартных изобарно-изотермических потенциалов для веществ A ($\Delta_f G_{298}^0(A)$), B ($\Delta_f G_{298}^0(B)$), C ($\Delta_f G_{298}^0(C)$) и D ($\Delta_f G_{298}^0(D)$), рассчитайте изменение энергии Гиббса реакции $aA + bB \rightarrow cC + dD$.

Решение. Изменение изобарно-изотермического потенциала данной химической реакции можно найти согласно выражению

$$\Delta G_{\text{хим.реакц}} = \sum_j \nu_j \Delta G_{(\text{продукт})} - \sum_i \nu_i \Delta G_{(\text{исх})} = c \Delta_f G_{298}^0(C) + d \Delta_f G_{298}^0(D) - a \Delta_f G_{298}^0(A) - b \Delta_f G_{298}^0(B).$$

При вычислении необходимо помнить, что свободная энергия Гиббса образования простых веществ равна нулю, т.е. если, например, вещество A в данной реакции является простым, то

$$\Delta_f G_{298}^0(A) = 0$$

и

$$\Delta G_{\text{хим.реакц}} = c \Delta_f G_{298}^0(C) + d \Delta_f G_{298}^0(D) - a \Delta_f G_{298}^0(A) - b \Delta_f G_{298}^0(B) = c \Delta_f G_{298}^0(C) + d \Delta_f G_{298}^0(D) - b \Delta_f G_{298}^0(B).$$

2.10. Определение направления протекания химической реакции

Изменение изобарно-изотермического потенциала позволяет судить о направлении протекания химической реакции. Самопроизвольно химическая реакция протекает только в сторону уменьшения энергии Гиббса системы.

Величина константы равновесия химического процесса может быть найдена согласно выражению

$$\Delta G_{\text{хим.реакц}} = \Delta H_{\text{хим.реакц}} - T\Delta S_{\text{хим.реакц}} = -RT \ln K_{\text{равн}},$$

где $\Delta G_{\text{хим.реакц}}$, $\Delta H_{\text{хим.реакц}}$, $\Delta S_{\text{хим.реакц}}$ - изменения изобарно-изотермического потенциала, энтальпии и энтропии химической реакции, соответственно; T - температура; R - универсальная газовая постоянная; $K_{\text{равн}}$ - константа равновесия химической реакции.

Для стандартных условий

$$\Delta G_{\text{хим.реакц}}^0 = \Delta H_{\text{хим.реакц}}^0 - T\Delta S_{\text{хим.реакц}}^0 = -RT \ln K_{\text{равн}}.$$

Данное выражение показывает, что величина константы равновесия, а следовательно, положение равновесия, зависят только от термодинамических характеристик системы и не зависят от механизма процесса и его кинетики. При этом не следует забывать, что если при расчетах константы равновесия использовались значения стандартных энтальпии (ΔH_{298}^0) и энтропии (S_{298}^0), то ее значения, найденные для температуры, отличной от стандартной, могут оцениваться лишь ориентировочно. Не следует также забывать, что изменение изобарно-изотермического потенциала химической реакции зависит от температуры (поскольку зависят от температуры изменения энтропии и энтальпии химических процессов). Однако, пренебрегая зависимостью изобарно-изотермического потенциала от температуры, можно считать, что

$$\Delta G_T^0 \approx \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 \approx -RT \ln K_{\text{равн}}.$$

■ **Пример 2.12.** Вычислите константу равновесия реакции $aA + bB \rightarrow cC + dD$ при температуре T по термодинамическим характеристикам процесса.

Решение. Изменение изобарно-изотермического потенциала реакции может быть вычислено как

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{хим.реакц}}^0 &= \Delta H_{\text{хим.реакц}}^0 - T \Delta S_{\text{хим.реакц}}^0 = \\ &= (c \Delta_f H_{298}^0(C) + d \Delta_f H_{298}^0(D) - a \Delta_f H_{298}^0(A) - b \Delta_f H_{298}^0(B)) - \\ &- T(c S_{298}^0(C) + d S_{298}^0(D) - a S_{298}^0(A) - b S_{298}^0(B)). \end{aligned}$$

Поскольку

$$\Delta G_{\text{хим.реакц}}^0 = -RT \ln K_{\text{равн}},$$

то

$$K_{\text{равн}} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{хим.реакц}}^0}{RT}\right).$$

Чем более отрицательна величина $\Delta G_{\text{хим.реакц}}^0$, тем выше значение константы равновесия и, следовательно, тем в большей степени равновесие химической реакции смещено в сторону образования продуктов реакции, т.е. тем выше степень превращения исходных веществ в конечные.

Взаимосвязь изобарно-изотермического потенциала с температурой и константой равновесия позволяет рассчитать значения последней для различных значений энергии Гиббса при стандартной температуре, а следовательно, определить для большинства химических реакций условия их осуществления и обратимости. При этом величина изобарно-изотермического потенциала любого химического процесса позволяет не только судить о его принципиальной (термодинамической) возможности и обратимости, но также выбирать из ряда предложенных химических процессов наиболее предпочтительный с термодинамической точки зрения. Для решения таких задач необходимо вычислить изобарно-изотермический потенциал для предложенной реакции (или ряда предложенных реакций). Из ряда химических процессов наиболее предпочтительным (прохождение которого можно ожидать с большей вероятностью) будет тот, для которого изменение изобарно-изотермического потенциала при прочих равных условиях будет наименьшим.

Если значение изменения энергии Гиббса для некоторой химической реакции составит величину существенно меньшую, чем -40 кДж, то можно с уверенностью утверждать, что данная

химическая реакция будет с большей вероятностью идти в прямом направлении и будет носить практически необратимый характер. В то же время если изобарно-изотермический потенциал для химического процесса имеет положительное значение, то можно заключить, что протекание его невозможно с термодинамической точки зрения (и более вероятно прохождение обратного процесса, т.е. если в системе существуют одновременно реагенты и продукты химического процесса, то наиболее вероятным будет прохождение процесса превращения продуктов реакции в исходные реагенты). Если значение $\Delta G_{\text{хим.реакц}}^0$ для реакции превысит 40 кДж, то этот процесс будет невозможен ни при каких условиях (выбор катализатора для данного процесса, очевидно, не принесет никакого результата).

Следует помнить, что в некоторых случаях реакция может протекать и тогда, когда величина изменения изобарно-изотермического потенциала является величиной положительной. Для проведения реакций такого типа обычно прибегают к их дополнительному стимулированию (например, удаляют продукт из реакционной зоны или вводят реагирующие вещества в реакционную зону при высоких давлениях), однако, по мере того как значение $\Delta G_{\text{хим.реакц}}^0$ увеличивается, равновесный выход продукта становится все меньше.

Условия осуществления и обратимости химических реакций

$\Delta G_{\text{хим.реакц}}^0 < 0$	Принципиально возможно протекание реакции в прямом направлении	$\Delta G_{\text{хим.реакц}}^0 < -40$ кДж	Реакция протекает в прямом направлении практически необратимо
$K_{\text{равн}} > 1$		$K_{\text{равн}} > 10^7$	
$\Delta G_{\text{хим.реакц}}^0 > 0$	Невозможно протекание реакции в прямом направлении (возможна обратная реакция)	$\Delta G_{\text{хим.реакц}}^0 > 40$ кДж	Невозможно протекание реакции в прямом направлении (практически необратимо протекает обратная реакция)
$K_{\text{равн}} < 1$		$K_{\text{равн}} < 10^{-7}$	

$$-40 \text{ кДж} < \Delta G_{\text{хим.реакц}}^0 < 40 \text{ кДж}$$

$$10^{-7} < K_{\text{равн}} < 10^7$$

$$\Delta G_{\text{хим.реакц}}^0 = 0$$

$$K_{\text{равн}} = 1$$

Реакция обратима

Система находится в состоянии равновесия

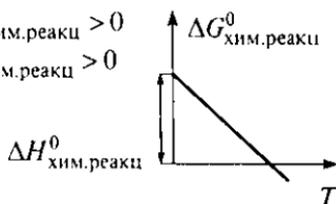
Согласно уравнению

$$\Delta G_{\text{хим.реакц}}^0 = \Delta H_{\text{хим.реакц}}^0 - T \Delta S_{\text{хим.реакц}}^0$$

в зависимости от величины и знака изменения энтальпии и энтропии все химические процессы могут быть разделены на четыре типа и для них могут быть построены энергетические диаграммы (диаграммы зависимости изменения изобарно-изотермического потенциала от температуры), что позволяет предсказать возможность протекания химических реакций в различных температурных интервалах:

$$\Delta H_{\text{хим.реакц}}^0 > 0$$

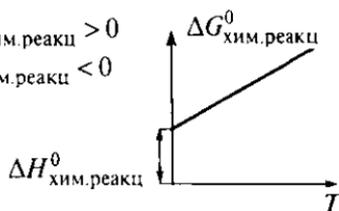
$$\Delta S_{\text{хим.реакц}}^0 > 0$$



$\Delta G_{\text{хим.реакц}}^0 > 0$ в области низких температур и $\Delta G_{\text{хим.реакц}}^0 < 0$ - в высокотемпературной области. Реакция термодинамически возможна только при повышенных температурах.

$$\Delta H_{\text{хим.реакц}}^0 > 0$$

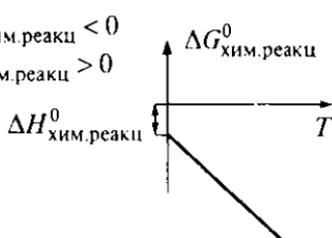
$$\Delta S_{\text{хим.реакц}}^0 < 0$$



$\Delta G_{\text{хим.реакц}}^0 > 0$ во всей температурной области. Реакция термодинамически невозможна.

$$\Delta H_{\text{хим.реакц}}^0 < 0$$

$$\Delta S_{\text{хим.реакц}}^0 > 0$$

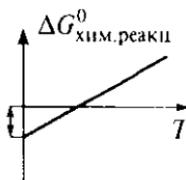


$\Delta G_{\text{хим.реакц}}^0 < 0$ во всей температурной области. Реакция термодинамически возможна при любой температуре.

$$\Delta H_{\text{хим.реакц}}^0 < 0$$

$$\Delta S_{\text{хим.реакц}}^0 < 0$$

$$\Delta H_{\text{хим.реакц}}^0$$



$\Delta G_{\text{хим.реакц}}^0 < 0$ в области низких температур и $\Delta G_{\text{хим.реакц}}^0 > 0$ в высокотемпературной области. Реакция термодинамически возможна только при пониженных температурах.

■ **Пример 2.13.** Вычислите температуру, при которой константа равновесия химической реакции



равна единице (или температуру, при которой указанная реакция термодинамически возможна).

Решение. Из уравнения

$$\Delta G_{\text{хим.реакц}}^0 = \Delta H_{\text{хим.реакц}}^0 - T \Delta S_{\text{хим.реакц}}^0 = -RT \ln K_{\text{равн}}$$

следует, что если константа равновесия для некоторого химического процесса равна единице (ее логарифм равен нулю), то и значение $\Delta G_{\text{хим.реакц}}^0$ обращается в нуль. Значение температуры, при которой выполняется данное условие, может быть найдено из соотношения

$$\Delta H_{\text{хим.реакц}}^0 = T \Delta S_{\text{хим.реакц}}^0,$$

т.е.

$$T = \frac{\Delta H_{\text{хим.реакц}}^0}{\Delta S_{\text{хим.реакц}}^0}.$$

Решение этой задачи сводится к нахождению численных значений изменений энтропии и энтальпии в ходе химической реакции и вычислению их частного.

Очевидно, что прохождение реакции становится при найденном значении температуры.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Методы и приемы химической термодинамики позволяют выяснить лишь принципиальную возможность осуществления химической реакции, условия ее вероятного протекания, определить полноту превращения реагирующих веществ в продукты реакции и оценить энергетические эффекты химического процесса. В то же время химическая термодинамика не дает никакого представления о скорости химического процесса, а также не позволяет судить о его реализации на практике, поскольку зачастую даже принципиально возможные химические процессы могут практически не идти, так как являются существенно заторможенными во времени. Действительно, при взаимодействии двух и более химических веществ можно получить ряд продуктов, образование каждого из которых термодинамически возможно, но относительные скорости конкурирующих реакций и природа находящегося в системе катализатора часто оказываются более существенными факторами для определения состава конечных продуктов, чем условия равновесия, обоснованные согласно термодинамическим характеристикам химической системы. Изменяя концентрации и температуру, используя подходящие катализаторы, можно менять соотношение реагирующих веществ и конечных продуктов.

Химическая кинетика изучает скорость химических реакций, закономерности их протекания и их механизм.

Важнейшей количественной характеристикой химической реакции является ее *скорость*. Поскольку большинство химических реакций являются многостадийными, то выделяют *общую скорость реакции* и *скорости ее отдельных стадий*. Ско-

рость химической реакции можно определить как изменение молярной концентрации одного из реагентов (или продуктов реакции) в единицу времени, или

$$v = \pm \frac{(c_2 - c_1)}{(\tau_2 - \tau_1)} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta \tau},$$

где v – скорость химической реакции; $\Delta c = c_2 - c_1$ – изменение молярной концентрации вещества; $\Delta \tau = \tau_2 - \tau_1$ – промежуток времени, за который данное изменение концентрации произошло.

Скорость реакции всегда положительна. Размерность скорости – моль/дм³·с.

Чтобы получать сопоставимые характеристики скорости реакции, как правило, выражают скорость химического процесса через изменение молярной концентрации любого вещества, отнесенное к соответствующему стехиометрическому коэффициенту. Например, скорость реакции



может быть выражена как

$$v = -\frac{\Delta c_A}{a \Delta \tau} = -\frac{\Delta c_B}{b \Delta \tau} = \frac{\Delta c_C}{c \Delta \tau} = \frac{\Delta c_D}{d \Delta \tau},$$

где Δc_A , Δc_B , Δc_C , Δc_D – изменение концентрации вещества A , B , C , D , соответственно; a , b , c , d – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

Иногда концентрацию вещества обозначают его химической формулой в квадратных скобках, например молярная концентрация вещества A – $[A]$. Но чаще квадратные скобки используют для обозначения концентрации вещества при равновесии, в отличие от c – меняющейся концентрации.

С течением времени по мере расходования исходных веществ скорость химических процессов непрерывно изменяется, поэтому иногда говорят о *скорости реакции в данный промежуток времени* или о *средней скорости реакции*. Скорость химической реакции зависит от концентрации реагирующих веществ, их природы, температуры, наличия в системе катализатора, пространственной ориентации молекул в момент столкновения, давления (*для реакций в газовой фазе*), среды раствора (*для реакций в растворе*), степени дисперсности

твердых веществ (для твердофазных реакций) и др. Так, например, в присутствии катализатора (вещество, ускоряющее химическую реакцию, но остающееся после реакции в неизменном количестве) скорость химической реакции может либо увеличиваться (положительный катализ), либо уменьшаться (отрицательный катализ) - в последнем случае катализатор называют ингибитором. Если все реагенты и сам катализатор находятся в одной фазе, то катализ называют гомогенным, а если реагенты и катализатор находятся в разных фазах - гетерогенным. В подавляющем большинстве случаев механизм гомогенного катализа можно свести к тому, что катализатор вступает в химическое взаимодействие с одним из реагентов, образуя нестойкие комплексы, способные более легко превращаться в продукты реакции.

Большая группа химических реакций, в которых превращение исходных веществ в продукты осуществляется путем регулярного чередования нескольких стадий с участием свободных радикалов, относится к цепным реакциям. В цепных реакциях можно выделить ряд элементарных актов: акты зарождения, развития и обрыва цепи.

Зарождение цепи под влиянием внешних источников энергии, например световой, возникает в результате диссоциации молекулы с образованием свободных радикалов. Обрыв цепи возможен при столкновении радикалов (с отводом выделяющейся энергии), при адсорбции радикалов на стенках сосуда и др. Поэтому скорость цепных процессов может зависеть от формы сосуда, его размера, а также наличия в реакционной среде примесей.

3.1. Кинетические расчеты, основанные на законе действующих масс

Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ для одностадийных реакций и отдельных стадий многостадийного процесса выражается законом действующих масс, согласно которому при постоянной температуре скорость гомогенной химической реакции в каждый момент времени пропорциональна произведению концентрации реагирующих веществ, возведенных в некоторые степени. Например,

для гомогенной реакции типа $a A_{(г)} + b B_{(г)} \rightarrow c C_{(г)}$ скорость можно выразить как

$$r = k[A]^a[B]^b,$$

где k – константа скорости реакции, зависящая от природы реагирующих веществ и температуры; $[A]$, $[B]$ – концентрации веществ A и B , соответственно; a и b – стехиометрические коэффициенты в уравнении химической реакции.

Зачастую скорость многостадийных процессов не подчиняется закону действующих масс, записанному по суммарному уравнению реакции. Это связано с тем, что данная химическая реакция протекает через ряд элементарных стадий, каждая из которых в отдельности будет подчиняться закону действующих масс, но скорость многостадийного процесса в целом определяется не комбинацией скоростей данных стадий, а лишь скоростью самой медленной из них (*скоростью, лимитирующей стадию*).

По числу молекул (характерно для реакций в газовой фазе), участвующих в элементарном акте, выделяют *мономолекулярные*, *бимолекулярные* и *тримолекулярные* реакции, последние из которых наиболее редки, так как чем больше молекул участвует в одновременном соударении, тем меньше вероятность такого соударения.

Сумма показателей степеней концентраций исходных веществ в уравнении для скорости реакции называется *порядком реакции* (например, для уравнения $a A_{(г)} + b B_{(г)} \rightarrow c C_{(г)}$ порядок реакции равен $a + b$). Очевидно, что для многостадийных процессов порядок реакции может не совпадать с ее молекулярностью.

Для реакций в газовой фазе зависимость скорости реакции от парциальных давлений реагентов по характеру идентична зависимости скорости реакций от концентраций, иными словами, скорость реакции прямо пропорциональна произведению парциальных давлений реагентов в некоторых степенях. Для реакции в газовой фазе $a A_{(г)} + b B_{(г)} \rightarrow c C_{(г)}$ скорость может быть выражена как

$$v = k p_A^a p_B^b,$$

где k – константа скорости реакции; p_A и p_B – парциальные давления газообразных реагентов A и B ; a и b – сте-

хиометрические коэффициенты в уравнении химической реакции.

В случае гетерогенных процессов, которые идут на поверхности раздела фаз, скорость реакции будет зависеть от концентрации газообразных или растворенных компонентов и величины поверхности раздела фаз, на которой происходит превращение. Так, для реакции $a A_{(г)} + b B_{(г)} \rightarrow c C_{(тв)}$ выражение для скорости имеет вид

$$v = k[B]^b,$$

а для реакции $a A_{(г)} + b B_{(ж)} \rightarrow c C_{(тв)}$ скорость определяется таким образом:

$$v = k[A]^a.$$

Очевидно, что константа скорости реакции численно равна скорости реакции при условии, что произведение концентраций всех реагирующих веществ равно единице.

Размерность константы скорости реакции не совпадает для реакций (парциальных давлений) различного порядка. При приближенных расчетах скоростей реакции, порядок которых часто может быть точно неизвестен, используют константу скорости как безразмерную величину.

■ *Пример 3.1.* Химическая реакция протекает согласно уравнению $A_{(г)} + 2B_{(г)} \rightarrow C_{(г)}$. Известно, что в некоторый момент времени после начала реакции концентрации веществ в смеси составили $[A]$, $[B]$ и $[C]$. Вычислите исходные концентрации веществ A и B .

Решение. Если к некоторому моменту в реакционной системе концентрация продукта реакции составила $[C]$, то, согласно уравнению реакции, концентрация вещества A уменьшилась на такую же величину ($[C]$), т.е. в начальный момент времени концентрация вещества A составляла $[A] + [C]$.

К заданному моменту времени, согласно уравнению реакции, вещества B израсходовалось в 2 раза больше: $2[C]$, следовательно, в начальный момент времени концентрация вещества B в системе составляла $[B] + 2[C]$.

■ *Пример 3.2.* Химическая реакция протекает согласно уравнению $A_{(г)} + B_{(г)} \rightarrow C_{(г)}$. При некоторой температуре

константа скорости данной реакции равна k . Исходные концентрации реагирующих веществ были соответственно $[A]$ и $[B]$. Определите начальную скорость реакции и скорость ее в тот момент, когда концентрация вещества A уменьшилась в n раз.

Решение. Согласно закону действия масс, величина начальной скорости заданной реакции может быть найдена согласно выражению

$$v = k[A][B].$$

По мере протекания реакции оба вещества (A и B) расходуются, в соответствии с уравнением химической реакции, в эквивалентных количествах. Если к некоторому моменту времени концентрация оставшегося в системе вещества A составила $\frac{1}{n}[A]$, это значит, что количество прореагировавшего вещества A

$$[A] - \frac{1}{n}[A] = \frac{n-1}{n}[A].$$

Такое же количество прореагировало вещества B . Следовательно, к данному моменту времени в системе концентрация оставшегося вещества B составила $[B] - \frac{n-1}{n}[A]$. Тогда скорость реакции в данный момент времени можно найти как

$$v = k\left(\frac{1}{n}[A]\right)\left([B] - \frac{n-1}{n}[A]\right).$$

■ **Пример 3.3.** Во сколько раз увеличится скорость реакции $a A_{(г)} + b B_{(г)} \rightarrow c C_{(г)}$, если давление в газовой смеси увеличили в n раз.

Решение. Пусть в начальный момент времени парциальные давления реагентов A и B составляли p_A и p_B . Тогда начальная скорость реакции может быть выражена следующим образом:

$$v_1 = k \cdot p_A^a \cdot p_B^b.$$

Если давление в газовой смеси увеличили в n раз, то парциальные давления реагирующих веществ также увеличились в n раз. Тогда скорость реакции в данный момент времени составит

$$v_2 = k \cdot (np_A)^a \cdot (np_B)^b = k \cdot n^a \cdot p_A^a \cdot n^b \cdot p_B^b = n^a \cdot n^b \cdot k \cdot p_A^a \cdot p_B^b = \\ = n^{a+b} \cdot k \cdot p_A^a \cdot p_B^b = n^{a+b} \cdot v_1.$$

т.е. скорость реакции увеличится в n^{a+b} раз.

3.2. Зависимость скорости химической реакции от температуры

Скорость химических реакций зависит от температуры. С повышением температуры, как правило, скорость реакции увеличивается (и наоборот: при понижении температуры скорость химической реакции снижается). Для многих реакций выполняется следующая закономерность: при повышении температуры на каждые 10°C скорость реакции увеличивается примерно в 2-4 раза (*правило Вант-Гоффа*). Математическое выражение правила Вант-Гоффа имеет следующий вид:

$$v_{t_2} = v_{t_1} \gamma^{10^{\frac{t_2 - t_1}{10}}} \quad \text{или} \quad k_{t_2} = k_{t_1} \gamma^{10^{\frac{t_2 - t_1}{10}}},$$

где v_{t_2} (k_{t_2}) и v_{t_1} (k_{t_1}) - скорости (константы скорости) реакции при температуре t_2 и t_1 , соответственно; γ - температурный коэффициент скорости реакции, показывающий, во сколько раз увеличится скорость реакции (константа скорости реакции) при увеличении температуры на 10°C .

Данная зависимость позволяет вычислить не только скорость (константу скорости) или отношение скоростей реакции при повышении температуры, но и найти температурный коэффициент скорости реакции:

$$\gamma = \frac{t_2 - t_1}{10} \sqrt[10]{\frac{v_{t_2}}{v_{t_1}}} \quad \text{или} \quad \gamma = \frac{t_2 - t_1}{10} \sqrt[10]{\frac{k_{t_2}}{k_{t_1}}},$$

а также вычислить, на сколько следует повысить температуру в реакционной среде, чтобы достичь определенного повышения скорости реакции:

$$t_2 - t_1 = 10 \log_{\gamma} \frac{v_{t_2}}{v_{t_1}} \quad \text{или} \quad t_2 - t_1 = 10 \log_{\gamma} \frac{k_{t_2}}{k_{t_1}}.$$

■ **Пример 3.4.** При некоторой температуре t_1 скорость одной химической реакции в n раз больше скорости второй. Тем-

температурные коэффициенты скорости для первой и второй реакций соответственно равны γ_1 и γ_2 . При какой температуре скорости этих реакций выровняются?

Решение. Согласно закону Вант-Гоффа, скорость первой реакции можно выразить как

$$v'_{t_2} = v'_{t_1} \cdot \gamma_1^{t_2 - t_1}.$$

В то же время скорость второй реакции

$$v''_{t_2} = v''_{t_1} \cdot \gamma_2^{t_2 - t_1}.$$

Поскольку в некоторый момент времени при температуре t_2 скорости обеих реакций должны стать равными ($v'_{t_2} = v''_{t_2}$), то выражения для скоростей обеих реакций также будут тождественны:

$$v'_{t_1} \cdot \gamma_1^{t_2 - t_1} = v''_{t_1} \cdot \gamma_2^{t_2 - t_1}.$$

Поскольку при температуре t_1 скорость первой реакции в n раз была больше скорости второй реакции ($v'_{t_1} = n v''_{t_1}$), то

$$n \cdot v''_{t_1} \cdot \gamma_1^{t_2 - t_1} = v''_{t_1} \cdot \gamma_2^{t_2 - t_1}.$$

Отсюда

$$n = \frac{v''_{t_1} \cdot \gamma_2^{t_2 - t_1}}{v''_{t_1} \cdot \gamma_1^{t_2 - t_1}} = \frac{\gamma_2^{t_2 - t_1}}{\gamma_1^{t_2 - t_1}} = \left(\frac{\gamma_2}{\gamma_1} \right)^{t_2 - t_1}.$$

Тогда искомая температура

$$t_2 = (10 \log_{\gamma_2/\gamma_1} n) + t_1.$$

Константа скорости химической реакции связана с энергией активации *уравнением Аррениуса*:

$$k = A \exp\left(-\frac{E_{\text{акт}}}{RT}\right),$$

где A - постоянная (часто называемая частотным фактором); $E_{\text{акт}}$ - энергия активации; R - универсальная газовая постоянная; T - абсолютная температура.



Рис. 3.1. Энергетическая схема пути реакции
 $A + B \rightarrow C + D$

Для большинства химических реакций энергия активации ниже суммарной энергии разрыва химических связей в исходных веществах. Реакции, характеризующиеся высокими значениями энергии активации, при низких температурах идут с малыми скоростями (для них характерен высокий температурный коэффициент).

Поскольку различные участки крупных молекул характеризуются различной реакционной способностью, то скорость химической реакции зависит от *ориентационных ограничений* при химическом взаимодействии реагентов. Чем более жестки требования ориентации (определяются сложностью пространственной конфигурации молекул), тем медленнее проходит химическая реакция.

На рис. 3.1 представлена энергетическая схема для экзотермической реакции $A + B \rightarrow C + D$, показывающая соотношение между энергией активации и величиной теплового эффекта (изменением энтальпии) реакции. Как видно из рисунка, тепловой эффект реакции не зависит от ее энергии активации.

3.3. Химическое равновесие

Большинство химических реакций могут одновременно протекать как в прямом, так и в обратном направлении. Такие реакции принято называть *обратимыми*. Для обратимых реакций одновременно с уменьшением скорости прямой реакции растет скорость обратной. Когда скорости прямой (v_1) и обратной (v_2) реакций становятся одинаковыми, наступает состояние *равновесия* (рис. 3.2), которое может быть нарушено при изменении кон-

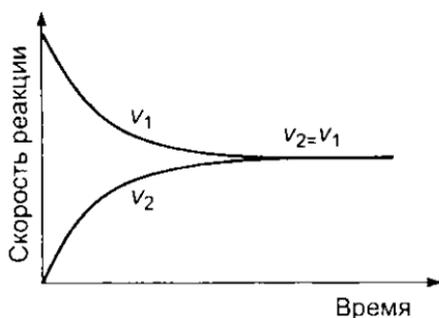


Рис. 3.2. Графическая зависимость скорости прямой и обратной реакций обратимого химического процесса от времени

центрации веществ в системе или условий проведения химического процесса. При отсутствии внешнего воздействия система в состоянии истинного равновесия может оставаться неизменной во времени. Кажущееся (заторможенное) равновесие также практически не изменяется во времени, но причиной этого являются кинетические факторы. Так, например, в результате быстрого охлаждения (так называемая закалка) может быть получена химическая система в состоянии кажущегося равновесия (скорости прямой и обратной реакций настолько малы, что сохраняется видимое равновесие), таким образом удается сохранить состояние, установившееся при иной (например, повышенной) температуре.

Состояние химического равновесия характеризуется *константой равновесия*.

Для гомогенной реакции типа $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$, согласно закону действующих масс, скорость прямой реакции может быть выражена формулой

$$v_1 = k_1 [A]^a [B]^b,$$

а скорость обратной реакции – формулой

$$v_2 = k_2 [C]^c [D]^d.$$

Поскольку в состоянии равновесия скорости прямой и обратной реакций равны ($v_1 = v_2$), то

$$k_1 [A]^a [B]^b = k_2 [C]^c [D]^d.$$

Полученное равенство можно преобразовать как

$$K_{\text{равн}} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b},$$

где $K_{\text{равн}}$ – константа равновесия обратной реакции; k_1 и k_2 – константы скорости прямой и обратной реакций, соответственно; $[A]$, $[B]$, $[C]$, $[D]$ – равновесные концентрации (концентрации в состоянии равновесия) веществ A , B , C и D , соответственно.

Константа равновесия определяется отношением констант скоростей прямой и обратной реакций. Она не зависит от пути достижения равновесия, механизма реакции и ее кинетики, а определяется термодинамическими факторами. Поэтому для сложных многостадийных реакций константа равновесия может выражаться через соотношение концентраций реагентов, а показатели степени при концентрациях равны стехиометрическим коэффициентам.

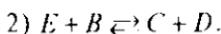
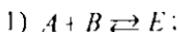
Константа равновесия не зависит также от энергии активации и скорости достижения равновесия, вследствие чего катализаторы не влияют на ее величину, а, снижая энергию активации, лишь ускоряют достижение состояния равновесия.

В случае гетерогенных процессов константа равновесия, как и скорость реакции, зависит от концентрации газообразных или растворенных компонентов. Влияние твердого или жидкого компонента в гетерогенной системе сказывается опосредованно лишь через величину поверхности раздела фаз, на которой происходит превращение. Поэтому концентрации твердо- и жидкофазного реагентов не входят в выражение константы равновесия.

Например, для реакции $a A_{(тв)} + b B_{(г)} \rightleftharpoons c C_{(тв)}$ константа равновесия выражается как

$$K_{\text{равн}} = \frac{1}{[B]^b}.$$

■ *Пример 3.5.* Выразите константу равновесия реакции $A + 2B \rightleftharpoons C + D$ через константы равновесий реакций:



Решение. Запишем выражение для констант равновесия первой и второй реакций:

$$K_1 = \frac{[E]}{[A][B]};$$

$$K_2 = \frac{[C][D]}{[E][B]}.$$

Для искомой реакции

$$K = \frac{[C][D]}{[A][B]^2} = K_1 K_2.$$

Константу равновесия, выраженную через равновесные концентрации веществ, принято обозначать как K_c , а выраженную через равновесные парциальные давления компонентов газовой системы – как K_p .

Например, константы равновесия для реакции $a A_{(г)} + b B \rightleftharpoons c C + d D$ могут быть представлена так:

$$K_c = \frac{c_c^c c_D^d}{c_A^a c_B^b}, \text{ или } K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b},$$

и

$$K_p = \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b}.$$

Подставляя выражение для концентрации (c), представляющей отношение химического количества вещества (n) к объему (V), т.е.

$$c = \frac{n}{V},$$

в уравнение состояния идеального газа

$$pV = n \cdot R \cdot T,$$

где p – давление; R – универсальная газовая постоянная; T – температура, можно найти зависимость между K_c и K_p :

$$n = cV ;$$

$$pV = c \cdot V \cdot R \cdot T .$$

Откуда

$$c = \frac{p}{RT} .$$

Тогда

$$K_C = \frac{c_C^c \cdot c_D^d}{c_A^a \cdot c_B^b} = \frac{\left(\frac{p_C}{RT}\right)^c \left(\frac{p_D}{RT}\right)^d}{\left(\frac{p_A}{RT}\right)^a \left(\frac{p_B}{RT}\right)^b} = \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b} (RT)^{(a+b)-(c+d)} = K_p (RT)^{\Delta n} ,$$

где $\Delta n = n_{\text{исх}} - n_{\text{продукт}}$ (разность стехиометрических коэффициентов в уравнении химической реакции для исходных веществ и продуктов).

$$K_p = K_C (RT)^{\Delta n'}$$

здесь $\Delta n' = n_{\text{продукт}} - n_{\text{исх}}$.

В реакциях, протекающих без изменения объема (т. е. числа моль газообразных веществ), $\Delta n = 0$ и $K_C = K_p$.

■ **Пример 3.6.** Определите константу равновесия в системе $A + B \rightleftharpoons 3C$, если изначально смешали n_{0_A} молей вещества A и n_{0_B} молей вещества B , а к моменту равновесия в системе осталось 10 % первоначального количества вещества B . Объем системы равен V .

Решение. Если к моменту равновесия количество вещества B в реакционной системе составило 10 % от первоначального количества, т. е.

$$n_{\text{ост}_B} = n_{\text{равн}_B} = \frac{n_{0_B} 10 \%}{100 \%} = 0,1n_{0_B} ,$$

то к данному моменту времени его израсходовалось 90 %, т. е.

$$n_{\text{расхол}_B} = \frac{n_{0_B} 90 \%}{100 \%} = 0,9n_{0_B} .$$

Согласно уравнению реакции к моменту наступления равновесия такое же количество и вещества A израсходовалось (т.е. $n_{\text{расход}_A} = 0,9n_{0_B}$). Значит, осталось следующее количество вещества A :

$$n_{\text{ост}_A} = n_{\text{равн}_A} = n_{0_A} - n_{\text{расход}_A} = n_{0_A} - 0,9n_{0_B}.$$

Вещества же C образовалось втрое больше, чем расходовалось к моменту равновесия вещества B :

$$n_{\text{образ}_C} = 3n_{\text{расход}_B} = 2,7n_{0_B}.$$

Определим равновесные концентрации для всех веществ:

$$[A] = \frac{n_{\text{равн}_A}}{V} = \frac{n_{0_A} - 0,9n_{0_B}}{V};$$

$$[B] = \frac{n_{\text{равн}_B}}{V} = \frac{0,1n_{0_B}}{V};$$

$$[C] = \frac{n_{\text{равн}_C}}{V} = \frac{2,7n_{0_B}}{V}.$$

Отсюда искомая константа равновесия для заданной реакции

$$K_{\text{равн}} = \frac{[C]^3}{[A][B]} = \frac{\left(\frac{2,7n_{0_B}}{V}\right)^3}{\left(\frac{n_{0_A} - 0,9n_{0_B}}{V}\right)\left(\frac{0,1n_{0_B}}{V}\right)} = \frac{19,683n_{0_B}^3}{V(n_{0_A} - 0,9n_{0_B})(0,1n_{0_B})}.$$

■ **Пример 3.7.** Константа равновесия для обратимой реакции $A + B \rightleftharpoons 2C$ равна $K_{\text{равн}}$. Определите равновесные концентрации всех веществ, если изначально концентрации веществ A и B были $[A]_0$ и $[B]_0$, соответственно.

Решение. Пусть к моменту равновесия концентрация вещества A , вступившего в реакцию, составила x моль/дм³. По уравнению реакции вещество B вступило в реакцию в таком же количестве (x моль/дм³). Тогда равновесная концентрация образовавшегося вещества C равна $2x$ моль/дм³. Концентрация ос-

тавшегося к моменту равновесия вещества A составляет $[A]_0 - x$, а вещества B составляет $[B]_0 - x$.

Следовательно, выражение для константы равновесия принимает следующий вид:

$$K_{\text{равн}} = \frac{[C]^2}{[A][B]} = \frac{(2x)^2}{([A]_0 - x)([B]_0 - x)}.$$

Решив данное уравнение относительно x , можно найти равновесные концентрации всех веществ в данной смеси:

$$[A]_{\text{равн}} = ([A]_0 - x) \text{ моль/дм}^3,$$

$$[B]_{\text{равн}} = ([B]_0 - x) \text{ моль/дм}^3,$$

$$[C]_{\text{равн}} = 2x \text{ моль/дм}^3.$$

Переход химической системы из одного равновесного состояния в другое называется *сдвигом (смещением) равновесия*. При этом изменяются скорости реакций и концентрации (или парциальные давления) реагентов, однако изменение последних не приводит к изменению величины константы равновесия.

Влияние изменения внешних условий на химическое равновесие определяется *правилом Ле-Шателье*: «Если на систему, находящуюся в равновесии, оказывать внешнее воздействие, то равновесие смещается в сторону той реакции, которая ослабляет это воздействие». Действительно, повышение температуры приводит к сдвигу равновесия в сторону эндотермической реакции и, наоборот, понижение температуры - в сторону экзотермической реакции; повышение давления - в сторону реакции, идущей с уменьшением объема (*для газофазных реакций*), а следовательно, с уменьшением давления и, наоборот, понижение давления - в сторону реакции, идущей в сторону увеличения объема реакционной системы.

■ **Пример 3.8.** Определите степень превращения вещества A в реакции $A_{(г)} \rightleftharpoons B_{(г)} + 2C_{(г)}$, если константа равновесия равна K_p , а общее давление равновесной смеси составляет $P_{\text{общ}}$.

Решение. Для данной реакции константа равновесия выражается через парциальные давления компонентов реакционной смеси в момент равновесия следующим образом:

$$K_p = \frac{p_B \cdot p_C^2}{p_A}$$

Пусть исходная концентрация вещества A составляла $[A]_0$. Обозначив степень его превращения (т.е. долю от общего количества вещества A , которая вступила в реакцию) к моменту равновесия как α , можно выразить равновесные концентрации всех компонентов реакционной смеси:

$$[A]_{\text{равн}} = [A]_0 - \alpha[A]_0;$$

$$[B]_{\text{равн}} = \alpha[A]_0;$$

$$[C]_{\text{равн}} = 2\alpha[A]_0.$$

Общее количество молей в смеси равно

$$[A]_0 - \alpha[A]_0 + \alpha[A]_0 + 2\alpha[A]_0 = [A]_0 + 2\alpha[A]_0.$$

Парциальное давление каждого из компонентов реакционной смеси равно произведению давления смеси ($P_{\text{общ}}$) на молярную долю компонента:

$$p_A = P_{\text{общ}} \frac{[A]_0 - \alpha[A]_0}{[A]_0 + 2\alpha[A]_0} = P_{\text{общ}} \frac{1 - \alpha}{1 + 2\alpha};$$

$$p_B = P_{\text{общ}} \frac{\alpha[A]_0}{[A]_0 + 2\alpha[A]_0} = P_{\text{общ}} \frac{\alpha}{1 + 2\alpha};$$

$$p_C = P_{\text{общ}} \frac{2\alpha[A]_0}{[A]_0 + 2\alpha[A]_0} = P_{\text{общ}} \frac{2\alpha}{1 + 2\alpha}.$$

Подставим выражения для парциальных давлений компонентов реакционной смеси в выражение для константы равновесия:

$$\begin{aligned} K_p &= \frac{p_B \cdot p_C^2}{p_A} = \frac{\left(P_{\text{общ}} \frac{\alpha}{1 + 2\alpha} \right) \left(P_{\text{общ}} \frac{2\alpha}{1 + 2\alpha} \right)^2}{P_{\text{общ}} \frac{1 - \alpha}{1 + 2\alpha}} = \\ &= \frac{P_{\text{общ}}^2 4\alpha^3}{(1 + 2\alpha)^2 (1 - \alpha)}. \end{aligned}$$

Решение данного уравнения относительно α позволяет получить искомый ответ.

■ **Пример 3.9.** Равновесные концентрации веществ для реакции $2A_{(г)} \rightleftharpoons B_{(г)} + C_{(г)}$ равны $[A]_{\text{равн}}$, $[B]_{\text{равн}}$, $[C]_{\text{равн}}$. В равновесную систему добавили n моль/дм³ вещества C . В какую сторону должно сместиться равновесие? Чему будут равны новые равновесные концентрации веществ?

Решение. Найдем величину константы равновесия для данной реакции:

$$K_{\text{равн}} = \frac{[C]_{\text{равн}}[B]_{\text{равн}}}{[A]_{\text{равн}}^2}.$$

Значение константы равновесия остается неизменным при смещении равновесия.

Согласно принципу Ле-Шателье, равновесие сместится в сторону расходования вещества C , т.е. в сторону обратной реакции (*влево*).

Если в систему добавили n моль/дм³ вещества C , то его новая концентрация составила $([C]_{\text{равн}} + n)$ моль/дм³. Пусть к моменту нового равновесия вещества C прореагировало x моль/дм³. Тогда его осталось $[C]_{\text{ост}} = [C]_{\text{равн}}' = ([C]_{\text{равн}} + n - x)$ моль/дм³. Согласно уравнению реакции, такое же количество прореагировало и вещества B (x моль/дм³), а концентрация оставшегося вещества B составила $[B]_{\text{ост}} = [B]_{\text{равн}}' = ([B]_{\text{равн}} - x)$ моль/дм³. При этом образовалось вещества A $2x$ моль/дм³. Следовательно, его новая равновесная концентрация составила $[A]_{\text{ост}} = [A]_{\text{равн}}' = ([A]_{\text{равн}} + 2x)$ моль/дм³.

Подставим полученные значения равновесных концентраций веществ A , B и C в выражение константы равновесия:

$$K_{\text{равн}} = \frac{[C]_{\text{равн}}'[B]_{\text{равн}}'}{([A]_{\text{равн}}')^2} = \frac{([C]_{\text{равн}} + n - x)([B]_{\text{равн}} - x)}{([A]_{\text{равн}} + 2x)^2}.$$

Решая данное уравнение относительно x , можно найти новые равновесные концентрации для A , B и C .

■ *Пример 3.10.* В какую сторону сместится равновесие в реакции $A_{(г)} \rightleftharpoons B_{(г)} + 2C_{(г)}$, если давление в системе уменьшить в n раз?

Решение. Уменьшение давления равносильно уменьшению концентрации газообразных веществ. Следовательно, при уменьшении давления в n раз скорость прямой реакции $v_1 = k[A]$ уменьшится в n раз, а обратной реакции $v_2 = k[B][C]^2$ уменьшится в n^3 раз, т.е. равновесие сместится вправо.

РАВНОВЕСИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

При взаимодействии растворителя с растворенным веществом-электролитом происходит распад последнего на ионы: положительно заряженные *катионы* и отрицательно заряженные *анионы*. Данный процесс принято называть *электролитической диссоциацией* вещества в растворе. Возможность и степень электролитической диссоциации вещества определяются его природой и природой растворителя.

Согласно теории электролитической диссоциации, *кислотой* считается соединение, которое при диссоциации в водном растворе образует положительно заряженные ионы водорода и отрицательно заряженные анионы*:



Количество ионов водорода, образующихся в результате диссоциации кислоты, определяет ее *основность* (в данном случае кислота - *n*-основна).

Основания - соединения, образующие при диссоциации в водных растворах положительно заряженные катионы и отрицательно заряженные гидроксид-ионы, количество которых определяет *кислотность* основания. Например, диссоциация *n*-кислотного основания может быть представлена в виде

* Несмотря на то что ионы в растворе окружены оболочкой из молекул растворителя, т.е. *сольватированы* (в водном растворе - *гидратированы*), при решении расчетных задач обычно пользуются упрощенными уравнениями электролитической диссоциации без указания сольватных оболочек образующихся ионов.



К *солям*, согласно теории электролитической диссоциации, могут быть отнесены вещества, которые при диссоциации образуют положительно заряженные катионы металлов (или катионы аммония NH_4^+) и отрицательно заряженные анионы:



Кислотность и щелочность среды в водных растворах принято характеризовать концентрацией ионов водорода или водородным показателем pH, представляющим собой десятичный логарифм молярной концентрации ионов водорода, взятый с обратным знаком:

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

В кислых раствора $\text{pH} < 7$, а в щелочных - $\text{pH} > 7$. Если $\text{pH} = 7$, то раствор имеет нейтральную реакцию среды.

По *степени диссоциации* (α) все электролиты могут быть поделены на сильные ($\alpha = 1$) и слабые ($\alpha < 1$). Степень диссоциации выражается в долях единицы или в процентах и представляет собой отношение числа (химического количества, $n_{\text{дисс}}$; концентрации, $c_{\text{дисс}}$) молекул растворенного вещества, распавшихся в растворе на ионы ($N_{\text{дисс}}$), к общему числу (химическому количеству, $n_{\text{общ}}$; концентрации, $c_{\text{общ}}$) растворенных молекул ($N_{\text{общ}}$):

$$\alpha = \frac{N_{\text{дисс}}}{N_{\text{общ}}} = \frac{n_{\text{дисс}}}{n_{\text{общ}}} = \frac{c_{\text{дисс}}}{c_{\text{общ}}}.$$

Сильные электролиты в водных растворах полностью (количественно) диссоциируют на ионы (их *истинная степень диссоциации* не зависит от концентрации раствора). Но на свойства сильных электролитов значительное влияние оказывает электростатическое взаимодействие между ионами, которое усиливается с увеличением концентрации раствора, вследствие чего ряд *кажущихся* (экспериментально определяемых) характеристик растворов сильных электролитов не совпадает с их истинными характеристиками. Так, например, в концентри-

рованных растворах сильных электролитов кажущаяся концентрация (*активность* a) связана с молярной концентрацией электролита в растворе (c) следующим соотношением:

$$a = f \cdot c.$$

Величину f , показывающую, во сколько раз a меньше c , принято называть *коэффициентом активности* и отождествлять с кажущейся степенью диссоциации ($\alpha_{\text{каж}}$) сильного электролита в концентрированном растворе. Чем слабее межмолекулярное взаимодействие в растворе, тем ближе значение f к единице.

Для простоты вычислений, как правило, считают, что раствор является в достаточной степени разбавленным, а следовательно, активность растворенного вещества в таком растворе тождественна его концентрации ($a = c$, т.е. коэффициент активности данного раствора можно принять за единицу).

Слабые электролиты в растворе диссоциированы частично: в их растворах устанавливается равновесие между недиссоциированными молекулами и продуктами их диссоциации - ионами. Таким образом, процесс диссоциации слабых электролитов носит обратимый характер. Чем выше сила электролита, тем больше значение константы равновесия для процесса диссоциации (называемой *константой диссоциации*, $K_{\text{дисс}}$), тем, при прочих равных условиях, электролит в большей степени диссоциирован и, следовательно, больше ионов находится в растворе. Например, для процесса диссоциации слабой кислоты $\text{HAn} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{An}^-$ константа диссоциации может быть записана как

$$K_{\text{дисс}} = \frac{[\text{H}^+][\text{An}^-]}{[\text{HAn}]}.$$

Величина константы диссоциации зависит от природы электролита и растворителя, а также от температуры. Константы диссоциации для большинства слабых электролитов приведены в справочной литературе.

Для расчетов, связанных с диссоциацией слабых кислот и оснований, часто пользуются не константой $K_{\text{дисс}}$, а *показателем константы диссоциации*:

$$pK_{\text{дисс}} = -\lg K_{\text{дисс}}.$$

Очевидно, что с возрастанием $K_{\text{дисс}}$, т.е. с увеличением силы кислоты или основания, значение $pK_{\text{дисс}}$ уменьшается.

Вода может быть отнесена к очень слабым электролитам. Для процесса диссоциации воды $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ константа диссоциации может быть записана следующим образом:

$$K_{\text{дисс}} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

Поскольку в воде и разбавленных растворах электролитов концентрацию $[\text{H}_2\text{O}]$ можно считать величиной постоянной, то, очевидно, постоянной будет и величина произведения $[\text{H}^+][\text{OH}^-]$, которую принято называть *ионным произведением воды* и обозначать K_w .

При 25 °С

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ моль}^2/\text{дм}^6.$$

4.1. Равновесия в растворах сильных электролитов

В растворе сильная одноосновная кислота (HAn) диссоциирует согласно уравнению $\text{HAn} \rightarrow \text{H}^+ + \text{An}^-$.

Поскольку можно принять, что сильная кислота диссоциирует нацело, то концентрация ионов водорода в растворе будет совпадать с концентрацией самой кислоты (c_{HAn}) в данном растворе: $[\text{H}^+] = c_{\text{HAn}} = [\text{An}^-]$. Очевидно, что рН такого раствора может быть найдено как

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

Если содержание сильного электролита в растворе выражено не молярной концентрацией, а иным способом, следует рассчитать химическое количество вещества в растворе, вычислить объем раствора и перейти к молярной концентрации.

Схожий алгоритм применяется для нахождения рН раствора сильного одноосновного основания:

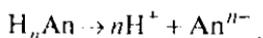


$$[\text{OH}^-] = c_{\text{MeOH}} = [\text{Me}^+].$$

тогда

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = -\lg \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]} = -\lg \frac{10^{-14}}{c_{\text{MeOH}}} = 14 + \lg c_{\text{MeOH}}.$$

Известно, что многоосновные кислоты (основания) в подавляющем большинстве полностью диссоциируют лишь по первой ступени. Однако при решении ряда приближенных задач данное обстоятельство зачастую опускается и принимается, что многоосновные кислоты (основания), являющиеся сильными электролитами, диссоциируют нацело. Таким образом, в растворе сильная n -основная кислота (концентрация которой $c_{\text{H}_n\text{An}}$) диссоциирует согласно уравнению



тогда

$$[\text{An}^{n-}] = c_{\text{H}_n\text{An}}$$

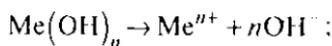
и

$$[\text{H}^+] = nc_{\text{H}_n\text{An}},$$

следовательно,

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg(nc_{\text{H}_n\text{An}}).$$

В случае же раствора сильного n -кислотного основания



$$[\text{Me}^{n+}] = c_{\text{Me}(\text{OH})_n}$$

и

$$[\text{OH}^-] = nc_{\text{Me}(\text{OH})_n},$$

тогда

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = -\lg \frac{10^{-14}}{nc_{\text{Me}(\text{OH})_n}} = 14 + \lg(nc_{\text{Me}(\text{OH})_n}).$$

Для раствора соли концентрацию ионов рассчитывают согласно уравнению диссоциации вещества в растворе:



Если концентрация соли в растворе $c_{\text{Me}_n\text{An}_m}$, то концентрация ионов может быть найдена как

$$[\text{Me}^{m+}] = nc_{\text{Me}_n\text{An}_m} \quad \text{и} \quad [\text{An}^{n-}] = mc_{\text{Me}_n\text{An}_m}.$$

При смешении растворов сильных электролитов с различным рН необходимо по его величине установить характер данных электролитов. При сливании однотипных растворов, например растворов двух сильных кислот, концентрация ионов водорода в полученном растворе будет равна сумме химических количеств ионов водорода, образуемых при диссоциации одной и второй кислоты:

$$n_{\text{H}^+}(1) + n_{\text{H}^+}(2) = n_{\text{H}^+}(3).$$

В то же время при смешении разнородных растворов (например, при сливании растворов сильных основания и кислоты) будет происходить реакция нейтрализации и рН полученного раствора будет определяться концентрацией того вещества (кислоты или основания), которое после нейтрализации останется в избытке.

В тех случаях, когда растворы сильных электролитов являются очень разбавленными (молярная концентрация их не превышает 10^{-6} моль/дм³), особенно существенное влияние на рН раствора оказывает процесс диссоциации воды, который необходимо учитывать при проведении точных расчетов.

■ **Пример 4.1.** Рассчитайте концентрацию ионов водорода и гидроксид-ионов в растворе, рН которого равно m .

Решение. Если рН раствора равно m , то концентрация ионов водорода в таком растворе

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-m},$$

а концентрация гидроксид-ионов

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} = \frac{K_w}{10^{-\text{pH}}} = \frac{K_w}{10^{-m}} = \frac{10^{-14}}{10^{-m}} = 10^{m-14}.$$

■ **Пример 4.2.** Вычислите концентрацию ионов Me^+ в растворе Me_nAn , молярная концентрация вещества в котором со-

ставляет c_M . Кажущаяся степень диссоциации Me_nAn в растворе равна α %.

Решение. В растворе вещество диссоциирует:



Согласно уравнению диссоциации (в том случае, если степень диссоциации вещества 100 %):

$$[Me^+] = nc_M.$$

Поскольку кажущаяся степень диссоциации вещества в растворе составляет α %, то

$$[Me^+] = \frac{\alpha \cdot n \cdot c_M}{100}.$$

■ **Пример 4.3.** Смешали аликвоты объемом V_1 и V_2 разбавленных растворов, молярные концентрации сильной кислоты H_2An в которых равны соответственно c_{M_1} и c_{M_2} . Вычислите рН полученного раствора.

Решение. Найдем химическое количество вещества H_2An в каждом из двух растворов. Поскольку

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

то для первого раствора

$$n'_{H_2An} = c_{M_1} V_1,$$

а для второго раствора

$$n''_{H_2An} = c_{M_2} V_2.$$

Так как известно, что при смешении двух растворов химическое количество вещества в полученном растворе будет равно сумме химических количеств вещества в двух исходных растворах, то

$$n'''_{H_2An} = n'_{H_2An} + n''_{H_2An} = c_{M_1} V_1 + c_{M_2} V_2.$$

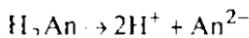
Для разбавленных растворов выполняется соотношение

$$V_3 \approx V_1 + V_2.$$

Следовательно, молярная концентрация вещества в полученном растворе составит

$$c_{\text{м}_1} = \frac{n'_{\text{H}_2\text{An}}}{V_3} = \frac{n'_{\text{H}_2\text{An}} + n''_{\text{H}_2\text{An}}}{V_1 + V_2} = \frac{c_{\text{м}_1} V_1 + c_{\text{м}_2} V_2}{V_1 + V_2}.$$

Из уравнения диссоциации кислоты в растворе



следует, что при диссоциации одного моля H_2An образуется два моля ионов водорода.

Тогда концентрация ионов водорода в полученном растворе может быть рассчитана как

$$[\text{H}^+] = 2c_{\text{м}_1} = \frac{2(c_{\text{м}_1} V_1 + c_{\text{м}_2} V_2)}{V_1 + V_2}$$

и

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

■ *Пример 4.4.* Смешали равные объемы разбавленных растворов сильных кислот (pH_1) и (pH_2). Вычислите pH полученного раствора.

Решение. Найдем концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов в исходных растворах. В растворе кислоты концентрация ионов водорода

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}_1};$$

в растворе щелочи концентрация гидроксид-ионов

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-\text{pH}_1}} = 10^{\text{pH}_1 - 14}.$$

Поскольку по условию задачи смешали равные объемы двух растворов ($V_1 = V_2$), то концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов в полученном растворе уменьшатся вдвое. Действительно, в полученном растворе

$$[\text{H}^+] = \frac{[\text{H}^+]V_1}{V_1 + V_2} = \frac{[\text{H}^+]V_1}{2V_1} = \frac{1}{2}[\text{H}^+] = \frac{1}{2}10^{-\text{pH}_1}$$

и

$$[\text{OH}^-]^* = \frac{[\text{OH}^-]V_2}{V_1 + V_2} = \frac{[\text{OH}^-]V_2}{2V_2} = \frac{1}{2}[\text{OH}^-] = \frac{1}{2}10^{\text{pH}_2 - 14}.$$

При смешении растворов кислоты и щелочи протекает реакция нейтрализации; pH полученного раствора будет определяться концентрацией вещества (кислоты или основания), которое имелось в избытке. Для того чтобы найти, какое из веществ останется в растворе после прохождения реакции нейтрализации, следует сравнить величины $[\text{H}^+]$ и $[\text{OH}^-]$.

Если

$$[\text{H}^+] > [\text{OH}^-],$$

то в избытке - кислота и концентрация ионов водорода, оставшихся после реакции нейтрализации:

$$[\text{H}^+]^* = [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] = \frac{1}{2}10^{-\text{pH}_1} - \frac{1}{2}10^{\text{pH}_2 - 14} = \frac{10^{-\text{pH}_1} - 10^{\text{pH}_2 - 14}}{2}.$$

Тогда pH полученного раствора

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

Если

$$[\text{H}^+] < [\text{OH}^-],$$

то в избытке - щелочь и концентрация гидроксид-ионов, оставшихся после реакции нейтрализации:

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-]^* &= [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] = \frac{1}{2}10^{\text{pH}_2 - 14} - \frac{1}{2}10^{-\text{pH}_1} = \\ &= \frac{10^{\text{pH}_2 - 14} - 10^{-\text{pH}_1}}{2}. \end{aligned}$$

Тогда pH полученного раствора:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]^* = -\lg \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]^*}.$$

4.2. Равновесия в растворах слабых электролитов

Пусть имеется раствор слабой кислоты, концентрация которой c_{HAn} . Она диссоциирует согласно уравнению



Константа диссоциации кислоты (K_a) выражается формулой

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{An}^-]}{[\text{HAn}]}.$$

Согласно уравнению диссоциации, концентрация продиссоциировавшей кислоты равна концентрации образовавшихся анионов и равна концентрации ионов водорода:

$$[\text{HAn}]_{\text{дисс}} = [\text{An}^-] = [\text{H}^+].$$

К моменту равновесия концентрация непродиссоциировавшей кислоты составит

$$[\text{HAn}] = c_{\text{HAn}} - [\text{HAn}]_{\text{дисс}} = c_{\text{HAn}} - [\text{H}^+].$$

Если кислота является очень слабой и степень ее диссоциации незначительна, то

$$[\text{HAn}] = c_{\text{HAn}} - [\text{H}^+] \approx c_{\text{HAn}}.$$

Тогда выражение для константы равновесия принимает следующий вид:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{An}^-]}{[\text{HAn}]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{c_{\text{HAn}} - [\text{H}^+]} \approx \frac{[\text{H}^+]^2}{c_{\text{HAn}}},$$

откуда

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a \cdot c_{\text{HAn}}}$$

и

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg\sqrt{K_a \cdot c_{\text{HAn}}}.$$

Если кислота средней силы, то

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{An}^-]}{[\text{HAn}]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{c_{\text{HAn}} - [\text{H}^+]}$$

Решение этого уравнения относительно концентрации ионов водорода позволяет рассчитать рН растворов кислот средней силы.

В случае раствора слабого основания с концентрацией c_{MeOH} , диссоциирующего согласно уравнению



константа диссоциации основания (K_b) выражается формулой

$$K_b = \frac{[\text{Me}^+][\text{OH}^-]}{[\text{MeOH}]} .$$

Исходя из уравнения диссоциации

$$[\text{MeOH}]_{\text{дисс}} = [\text{OH}^-] = [\text{Me}^+] .$$

К моменту достижения равновесия концентрация непродиссоциировавшего основания составит

$$[\text{MeOH}] = c_{\text{MeOH}} - [\text{OH}^-] .$$

Если основание слабое, то можно принять, что

$$[\text{MeOH}] = c_{\text{MeOH}} - [\text{OH}^-] \approx c_{\text{MeOH}} ,$$

и тогда

$$K_b = \frac{[\text{Me}^+][\text{OH}^-]}{[\text{MeOH}]} \approx \frac{[\text{OH}^-]^2}{c_{\text{MeOH}}} .$$

Отсюда

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \cdot c_{\text{MeOH}}} .$$

и

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]} = 14 + \lg \sqrt{K_b \cdot c_{\text{MeOH}}} .$$

Если же основание средней силы, то

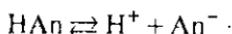
$$K_b = \frac{[\text{Me}^+][\text{OH}^-]}{[\text{MeOH}]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c_{\text{MeOH}} - [\text{OH}^-]} .$$

Решение данного уравнения относительно концентрации гидроксид-ионов позволяет найти рН для раствора основания средней силы.

При проведении точных расчетов рН растворов очень слабых электролитов необходимо учитывать процесс диссоциации воды.

■ *Пример 4.5.* Рассчитайте рН раствора, массовая доля слабой одноосновной кислоты в котором равна w (плотность раствора принять за $\rho_{\text{р-ра}}$).

Решение. Слабая кислота в растворе подвергается диссоциации:



Константа диссоциации:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{An}^-]}{[\text{HAn}]} \quad (\text{величину } K_a \text{ находят в справочнике}).$$

Согласно уравнению диссоциации:

$$[\text{An}^-] = [\text{H}^+];$$

$$[\text{HAn}] = c_{\text{HAn}} - [\text{H}^+] \approx c_{\text{HAn}} \quad (\text{по условию кислота слабая}).$$

Тогда:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{An}^-]}{[\text{HAn}]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{c_{\text{HAn}}};$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a \cdot c_{\text{HAn}}};$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg\sqrt{K_a \cdot c_{\text{HAn}}}.$$

Пересчитаем содержание кислоты в растворе в молярную концентрацию. При заданных массовой доле кислоты в растворе и плотности последнего молярная концентрация может быть найдена по формуле

$$c_{\text{HAn}} = \frac{n_{\text{в-ва}}}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{w \cdot \rho_{\text{р-ра}}}{M_{\text{в-ва}}},$$

а

$$\text{pH} = -\lg\sqrt{K_a c_{\text{HAn}}} = -\lg\sqrt{K_a \frac{w \cdot \rho_{\text{р-ра}}}{M_{\text{в-ва}}}}.$$

■ *Пример 4.6.* Вычислить концентрацию гидроксид-ионов в растворе, полученном при добавлении воды объемом $V_{\text{H}_2\text{O}}$ в раствор слабого основания MeOH объемом V с данным pH .

Решение. При разбавлении раствора основания его концентрация будет падать, а следовательно, pH будет уменьшаться.

Слабое основание в растворе диссоциирует согласно уравнению



В исходном растворе с данным pH концентрация ионов водорода равна

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}.$$

Следовательно, концентрация гидроксид-ионов

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-\text{pH}}}.$$

Константа диссоциации для слабого основания составит

$$K_b = \frac{[\text{Me}^+][\text{OH}^-]}{[\text{MeOH}]}.$$

По уравнению диссоциации

$$[\text{OH}^-] = [\text{Me}^+].$$

Концентрация недиссоциированного основания составит

$$[\text{MeOH}] = c'_{\text{MeOH}} - [\text{OH}^-] \approx c'_{\text{MeOH}},$$

и тогда

$$K_b = \frac{[\text{Me}^+][\text{OH}^-]}{[\text{MeOH}]} \approx \frac{[\text{OH}^-]^2}{c'_{\text{MeOH}}},$$

где c'_{MeOH} – концентрация основания в исходном растворе.

Следовательно,

$$c'_{\text{MeOH}} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{K_b} = \frac{10^{-28}}{K_b 10^{-2\text{pH}}}.$$

Добавление воды приведет к изменению концентрации вещества в растворе. Тогда новая концентрация может быть найдена согласно уравнению

$$c_{\text{MeOH}}^* = \frac{n_{\text{в-ва}}}{V_{\text{р-ра}}} \approx \frac{n_{\text{в-ва}}}{V + V_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{c_{\text{MeOH}}' V}{V + V_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{10^{-28} V}{K_b 10^{-2\text{pH}} (V + V_{\text{H}_2\text{O}})},$$

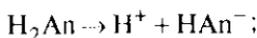
где $n_{\text{в-ва}}$ - химическое количество вещества в приготовленном растворе; $V_{\text{р-ра}}$ - объем приготовленного раствора.

Отсюда концентрация гидроксид-ионов в полученном растворе составит

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \cdot c_{\text{MeOH}}^*} = \sqrt{\frac{10^{-28} V}{10^{-2\text{pH}} (V + V_{\text{H}_2\text{O}})}}.$$

Слабые многоосновные кислоты (или многокислотные основания) диссоциируют ступенчато. Каждая ступень диссоциации характеризуется константой (степенью) диссоциации. При заданной молярной концентрации может быть найден состав раствора любого электролита (кислоты или основания), диссоциирующего ступенчато. Решение задач подобного рода сводится к рассмотрению отдельных стадий процесса диссоциации. Если на одной (первой) или нескольких стадиях электролит диссоциирует полностью, то концентрация ионов, образующихся в результате диссоциации на этих стадиях, будет соотноситься с концентрацией вещества в растворе согласно стехиометрическим коэффициентам в уравнении диссоциации.

Рассмотрим в качестве примера случай ступенчатой диссоциации двухосновной кислоты. Пусть ее диссоциация в растворе на первой ступени происходит полностью, а образовавшийся гидроанион диссоциирует частично. Следовательно, равновесие, существующее в растворе такой кислоты (концентрация которой $c_{\text{H}_2\text{An}}$), может быть описано следующими уравнениями:



Поскольку на первой ступени кислота диссоциирует полностью, то концентрация ионов, образующихся в этом случае, совпадает с концентрацией кислоты в растворе, т.е.

$$[\text{H}^+] = [\text{HAn}^-] = c_{\text{H}_2\text{An}}.$$

Пусть на второй ступени диссоциации подверглось x моль/дм³ ионов HAn^- , тогда концентрация образовавшихся ионов H^+ и An^{2-} будет равной также x моль/дм³ (т.е. $[\text{H}^+] = [\text{An}^{2-}] = x$ моль/дм³). Таким образом, суммарная концентрация ионов водорода, образовавшихся в результате диссоциации кислоты по двум ступеням, составит $(c_{\text{H}_2\text{An}} + x)$ моль/дм³. Концентрация же недиссоциированных ионов HAn^- будет $(c_{\text{H}_2\text{An}} - x)$ моль/дм³.

Подставим полученные выражения в уравнение для константы диссоциации HAn :

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{An}^{2-}]}{[\text{HAn}^-]} = \frac{x(c_{\text{H}_2\text{An}} + x)}{c_{\text{H}_2\text{An}} - x}.$$

Решение данного квадратного уравнения относительно x позволяет найти концентрации всех ионов, существующих в растворе двухосновной кислоты, а также рН этого раствора.

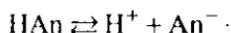
Так, концентрация ионов водорода

$$[\text{H}^+] = (c_{\text{H}_2\text{An}} + x) \text{ моль/дм}^3,$$

а

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg(c_{\text{H}_2\text{An}} + x).$$

Для расчета степени диссоциации слабых электролитов рассмотрим наиболее простой случай: диссоциацию слабой одноосновной кислоты HAn в водном растворе с концентрацией c_{HAn} . Процесс диссоциации кислоты может быть описан следующим уравнением:



Концентрация кислоты, продиссоциировавшей к моменту достижения равновесия, равна, согласно уравнению, концент-

рации образовавшихся ионов водорода и концентрации анионов:

$$[\text{HAn}]_{\text{дисс}} = [\text{H}^+] = [\text{An}^-],$$

а следовательно, степень диссоциации:

$$\alpha = \frac{[\text{HAn}]_{\text{дисс}}}{c_{\text{HAn}}} = \frac{[\text{H}^+]}{c_{\text{HAn}}} = \frac{[\text{An}^-]}{c_{\text{HAn}}}.$$

Отсюда

$$[\text{H}^+] = [\text{An}^-] = \alpha \cdot c_{\text{HAn}}.$$

Равновесная концентрация недиссоциированной кислоты ($[\text{HAn}]$) равна разности ее начальной концентрации (c_{HAn}) и концентрации кислоты, претерпевшей диссоциацию:

$$\begin{aligned} [\text{HAn}] &= c_{\text{HAn}} - [\text{HAn}]_{\text{дисс}} = c_{\text{HAn}} - [\text{H}^+] = \\ &= c_{\text{HAn}} - [\text{An}^-] = c_{\text{HAn}} - \alpha \cdot c_{\text{HAn}}. \end{aligned}$$

Для данного случая константа диссоциации

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{An}^-]}{[\text{HAn}]} = \frac{(\alpha \cdot c_{\text{HAn}})(\alpha \cdot c_{\text{HAn}})}{c_{\text{HAn}} - \alpha \cdot c_{\text{HAn}}} = \frac{\alpha^2 \cdot c_{\text{HAn}}}{1 - \alpha}.$$

Полученное выражение называется *законом разбавления Оствальда*, который гласит, что с уменьшением концентрации раствора степень диссоциации слабого электролита увеличивается.

Если кислота слабая, то ее степень диссоциации пренебрежимо мала, а следовательно:

$$1 - \alpha \approx 1$$

и

$$K_a \approx \alpha^2 \cdot c_{\text{HAn}},$$

или

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K_a}{c_{\text{HAn}}}}.$$

Выведенные соотношения позволяют рассчитать степень диссоциации слабого электролита при известной константе

диссоциации и заданной концентрации в растворе, а также рассчитать рН растворов слабых электролитов при заданной степени диссоциации, и наоборот.

Аналогичным образом можно найти степень диссоциации слабого основания MeOH.

■ *Пример 4.7.* Рассчитайте концентрацию гидроксид-ионов в растворе слабого основания MeOH, если степень его диссоциации в данном растворе равна α .

Решение. В указанном растворе основание диссоциирует согласно уравнению



Если степень диссоциации основания в растворе составляет α и основание является слабым, то выполняется соотношение

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K_b}{c_{\text{MeOH}}}}.$$

Следовательно, концентрация данного раствора может быть найдена по формуле

$$c_{\text{MeOH}} \approx \frac{K_b}{\alpha^2} \quad (\text{значение } K_b \text{ можно найти в справочнике}).$$

В данном растворе концентрация гидроксид-ионов равна концентрации основания, подвергнувшегося диссоциации, и может быть вычислена как

$$[\text{OH}^-] = \alpha \cdot c_{\text{MeOH}} = \alpha \frac{K_b}{\alpha^2} = \frac{K_b}{\alpha}.$$

4.3. Равновесия в буферных растворах

В соответствии с принципом Ле-Шателье введение в раствор слабого электролита одноименных ионов уменьшает степень его диссоциации. При уменьшении концентрации одного из ионов диссоциация слабого электролита усиливается. Данное положение лежит в основе приготовления так называемых *буферных растворов*, применяемых для создания среды в экспериментах (например, аналитического характера), где необходимо поддержание постоянного рН при незначительных изменениях концентрации. Как правило, буферные растворы

представляют собой раствор слабой кислоты и ее соли или смесь растворов солей многоосновных кислот различной степени замещения.

Рассмотрим равновесия в наиболее простом буферном растворе, содержащем слабую одноосновную кислоту (HAn), концентрация которой c_{HAn} , и ее соль (MeAn) с концентрацией c_{MeAn} .

В буферном растворе такого рода наблюдаются нижеследующие процессы.

Диссоциация слабой кислоты:



характеризующаяся константой диссоциации

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{An}^-]_{\text{HAn}}}{[\text{HAn}]}$$

При этом равновесная концентрация кислоты равна разности общей концентрации кислоты и концентрации диссоциированной кислоты, причем последняя равна концентрации образовавшихся ионов водорода и равна концентрации образовавшихся анионов:

$$[\text{HAn}] = c_{\text{HAn}} - [\text{HAn}]_{\text{дисс}} = c_{\text{HAn}} - [\text{An}^-]_{\text{HAn}} = c_{\text{HAn}} - [\text{H}^+].$$

Диссоциация соли:



Она происходит количественно, т.е.

$$[\text{An}^-]_{\text{MeAn}} = c_{\text{MeAn}}.$$

При диссоциации соли образуются анионы An^- , количество которых влияет на подвижное равновесие процесса диссоциации кислоты. Суммарная концентрация анионов в буферном растворе равна $c_{\text{MeAn}} + [\text{An}^-]_{\text{HAn}}$. Подставив суммарную концентрацию анионов в растворе в выражение для константы диссоциации кислоты, получим

$$\begin{aligned} K_a &= \frac{[\text{H}^+][\text{An}^-]}{[\text{HAn}]} = \frac{[\text{H}^+]([\text{An}^-]_{\text{HAn}} + [\text{An}^-]_{\text{MeAn}})}{[\text{HAn}]} = \\ &= \frac{[\text{H}^+]([\text{An}^-]_{\text{HAn}} + c_{\text{MeAn}})}{c_{\text{HAn}} - [\text{An}^-]_{\text{HAn}}}. \end{aligned}$$

где $[An^-]_{HAn}$ и $[An^-]_{MeAn}$ - равновесные концентрации анионов, образовавшихся при диссоциации кислоты и соли, соответственно.

Обозначим через x концентрацию кислоты, подвергнувшейся диссоциации к моменту достижения равновесия; тогда с учетом того обстоятельства, что при диссоциации кислоты образуются равные количества ионов водорода и анионов ($[An^-]_{HAn} = [H^+] = x$) выражение для константы диссоциации кислоты принимает вид:

$$K_a = \frac{x(x + c_{MeAn})}{c_{HAn} - x}$$

Если кислота в буферной смеси очень слабая, то концентрацией ионов, образующихся при ее диссоциации, можно пренебречь (т.е. $x \ll c_{MeAn}$ и $x \ll c_{HAn}$) и тогда

$$K_a = \frac{x(c_{MeAn})}{c_{HAn}}$$

Решая данное уравнение относительно x , можно найти концентрацию ионов водорода в буферной смеси, а следовательно, величину pH:

$$[H^+] = x = \frac{K_a \cdot c_{HAn}}{c_{MeAn}}$$

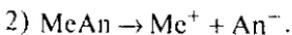
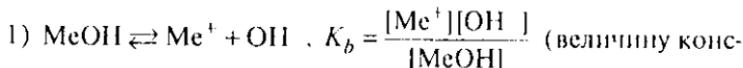
или

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg\left(\frac{K_a \cdot c_{HAn}}{c_{MeAn}}\right)$$

При известной величине pH буферного раствора могут быть найдены константа диссоциации слабого электролита или его концентрация в растворе, а также концентрация соответствующей соли в растворе.

■ **Пример 4.8.** Рассчитайте массу соли MeAn (кажушаяся степень диссоциации соли α), которую необходимо добавить к раствору слабого основания MeOH объемом $V_{p-ра}$ с молярной концентрацией c_{MeOH} , чтобы достичь заданной величины pH раствора.

Решение. В заданном буферном растворе происходят следующие процессы:



Если дана величина рН, то может быть рассчитана концентрация гидроксид-ионов в буферном растворе:

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

тогда

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-\text{pH}}} = 10^{\text{pH}-14} .$$

В то же время, согласно уравнению диссоциации основания MeOH, концентрация образующихся гидроксид-ионов будет равна концентрации катионов металла, т.е.

$$[\text{Me}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{\text{pH}-14} .$$

При диссоциации соли образуются катионы металла, которые влияют на величину диссоциации основания (причем их концентрация равна $\alpha \cdot c_{\text{MeAn}}$). С учетом вышесказанного, выражение для константы диссоциации основания может быть преобразовано следующим образом:

$$K_b = \frac{[\text{Me}^+][\text{OH}^-]}{[\text{MeOH}]} = \frac{(10^{\text{pH}-14} + \alpha \cdot c_{\text{MeAn}})10^{\text{pH}-14}}{c_{\text{MeOH}} - 10^{\text{pH}-14}} .$$

Из полученного выражения следует найти концентрацию соли (c_{MeAn}), обеспечивающую получение заданного рН. Зная концентрацию соли, легко рассчитать ее массу:

$$m_{\text{MeAn}} = M_{\text{MeAn}} \cdot n_{\text{MeAn}} = M_{\text{MeAn}} \cdot c_{\text{MeAn}} \cdot V_{\text{р-ра}} .$$

4.4. Равновесия в растворах малорастворимых веществ

Растворимостью принято называть способность вещества растворяться в том или ином растворителе. Если раствор находится в равновесии с растворенным веществом, то его называют *насыщенным* (иными словами, в насыщенном при данных услови-

ях растворе содержится предельно растворимое количество вещества). Раствор, содержащий растворенного вещества больше, чем это определяется его растворимостью, называется *пересыщенным*, а если растворенного вещества меньше - *ненасыщенным*.

Мерой растворимости вещества при прочих равных условиях может служить содержание вещества в его насыщенном растворе, выраженное теми же способами, что и состав растворов (например, в единицах химического количества вещества в расчете на дм^3 раствора, т.е. в моль/ дм^3 , или в массе безводного вещества, растворенного в определенном количестве раствора, т.е. в г/100 г раствора). Растворимость твердого вещества зависит от природы растворяемого вещества и природы растворителя, наличия в растворе посторонних веществ от температуры.

В случае раствора малорастворимого вещества A_nB_m , находящегося в равновесии со своим осадком, справедливо



Константу равновесия для данного процесса можно записать как

$$K_{\text{равн}} = \frac{[A^{m+}]^n [B^{n-}]^m}{[A_nB_m]}.$$

С учетом того что концентрация вещества A_nB_m в твердой фазе (осадке) - величина постоянная, получаем выражение для константы равновесия процесса диссоциации малорастворимого вещества, называемой *произведением растворимости* (ПР) или *константой растворимости* (K_s):

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

Произведение растворимости характеризует сравнительную растворимость однотипных веществ: чем больше значение ПР, тем больше растворимость вещества.

Если растворимость данного вещества обозначить через S [моль/ дм^3], то, как следует из уравнения диссоциации труднорастворимого вещества, концентрация катионов, образующихся в процессе диссоциации, будет в n раз больше его растворимости, а концентрация анионов - в m раз больше, т.е.

$$[A^{m+}] = nS$$

и

$$[B^{n-}] = mS.$$

Подставив данные значения в выражение для произведения растворимости, получим:

$$\text{ПР}_{\text{A}_n\text{B}_m} = [\text{A}^{m+}]^n [\text{B}^{n-}]^m = (nS)^n (mS)^m = n^n m^m S^{n+m},$$

откуда растворимость

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

Таким образом, численное значение произведения растворимости для труднорастворимого вещества позволяет рассчитывать его растворимость.

■ *Пример 4.9.* По известной величине $\text{ПР}_{\text{A}_2\text{B}}$ рассчитайте растворимость труднорастворимого вещества A_2B в воде в граммах на 100 г раствора. Какой объем воды необходим, чтобы растворить вещество A_2B массой $m_{\text{A}_2\text{B}}$? Как изменится его растворимость при добавлении в насыщенный раствор объемом V растворимого вещества C_2B массой $m_{\text{C}_2\text{B}}$?

Решение. Вещество A_2B находится в равновесии со своими ионами в водном растворе, согласно уравнению



тогда

$$\text{ПР}_{\text{A}_2\text{B}} = [\text{A}^+]^2 [\text{B}^{2-}].$$

Если S -растворимость данного вещества, выраженная в моль/дм³, то концентрации ионов в растворе равны

$$[\text{A}^+] = 2S \text{ и } [\text{B}^{2-}] = S.$$

Тогда

$$\text{ПР}_{\text{A}_2\text{B}} = (2S)^2 S = 4S^3,$$

откуда растворимость

$$S = \sqrt[3]{\frac{\text{ПР}_{\text{A}_2\text{B}}}{4}} \quad (\text{величину } \text{ПР}_{\text{A}_2\text{B}} \text{ можно найти в справочнике}).$$

Зная растворимость вещества в моль/дм³, можно определить ее величину, выраженную в граммах на 100 г раствора.

В 1 дм³ раствора растворяется S моль вещества A_2B . Масса вещества A_2B , растворяющаяся в 1 дм³ раствора, равна

$$m_1 = S \cdot M_{A_2B},$$

где M_{A_2B} - молярная масса вещества A_2B .

Учитывая, что вещество A_2B труднорастворимо, а следовательно, масса его раствора практически не отличается от массы чистого растворителя (например, воды), можно принять, что 1 дм³ раствора вещества A_2B по массе составляет примерно 1000 г. Если в 1000 г раствора растворяется

$$m_1 = SM_{A_2B}$$

грамм вещества A_2B , то в 100 г раствора растворяется в 10 раз меньше:

$$m_2 = \frac{SM_{A_2B}}{10}.$$

Рассчитаем, какой объем воды необходим, чтобы растворить вещество A_2B массой m_{A_2B} .

Составим пропорцию.

В 1 дм³ воды растворяется $m_1 = SM_{A_2B}$

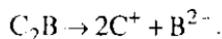
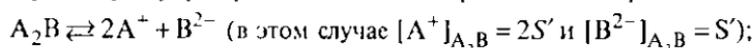
x дм³ _____ m_{A_2B} .

Тогда искомое количество воды, необходимое для растворения вещества A_2B заданной массы, можно найти как

$$x = \frac{m_{A_2B}}{m_1} = \frac{m_{A_2B}}{S \cdot M_{A_2B}}.$$

При добавлении в насыщенный раствор A_2B объемом V растворимого вещества, содержащего одноименный анион (C_2B), растворимость вещества A_2B уменьшится.

В растворе будут происходить два параллельных процесса:



Согласно уравнению, диссоциации вещества C_2B

$$\frac{1}{2}[C^{+}] = [B^{2-}] = c_{C_2B} = \frac{n_{C_2B}}{V} = \frac{m_{C_2B}}{M_{C_2B} \cdot V},$$

где c_{C_2B} , n_{C_2B} и M_{C_2B} - концентрация, химическое количество вещества и молярная масса вещества C_2B , соответственно.

С учетом наличия одноименных ионов в растворе произведение растворимости для труднорастворимого вещества A_2B можно записать как

$$\begin{aligned} \text{ПР}_{A_2B} &= [A^{+}]^2 \left([B^{2-}]_{A_2B} + [B^{2-}]_{C_2B} \right) = [A^{+}]^2 \left([B^{2-}]_{A_2B} + c_{C_2B} \right) = \\ &= 4(S')^2 (S' + c_{C_2B}) = 4(S')^2 \left(S' + \frac{m_{C_2B}}{M_{C_2B} \cdot V} \right), \end{aligned}$$

где $[B^{2-}]_{A_2B}$ и $[B^{2-}]_{C_2B}$ - концентрации аниона, образованные при диссоциации веществ A_2B и C_2B , соответственно.

Решение данного уравнения относительно S' позволяет найти величину растворимости A_2B после добавления вещества C_2B в раствор данного вещества.

Произведение растворимости по физическому смыслу является не чем иным, как константой равновесия, которая может быть рассчитана из термодинамических данных:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -RT \ln K_{\text{равн}}.$$

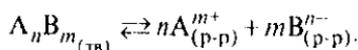
По аналогии можно записать:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -RT \ln \text{ПР}.$$

Данное соотношение позволяет рассчитать произведение растворимости исходя из термодинамических характеристик химического процесса растворения труднорастворимого вещества.

■ *Пример 4.10.* По величине изменения энергии Гиббса процесса растворения труднорастворимого вещества A_nB_m вычислите его ПР.

Решение. При растворении труднорастворимого вещества A_nB_m устанавливается равновесие:



Изменение свободной энергии Гиббса по справочным данным для данного процесса может быть рассчитано как

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = (n\Delta_f H_{298}^0(A^{m+}) + m\Delta_f H_{298}^0(B^{n-}) - \Delta_f H_{298}^0(A_nB_m)) - T(nS_{298}^0(A^{m+}) + mS_{298}^0(B^{n-}) - S_{298}^0(A_nB_m)).$$

Поскольку

$$\Delta G^0 = -RT \ln \text{ПР},$$

то величина ПР может быть рассчитана как

$$\text{ПР} = \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT}\right).$$

Если произведение концентраций ионов в растворе для труднорастворимого вещества превышает величину его ПР, то вещество выпадает в осадок, и, наоборот, если не превышает – то осадок не выпадает. Если в растворе содержится ряд ионов, способных образовывать труднорастворимые вещества, то в осадок будет выпадать лишь то вещество (вещества), для которого ионное произведение превысит величину ПР.

Так, для труднорастворимого вещества A_nB_m осадок образуется при условии

$$[A^{m+}]^n [B^{n-}]^m > \text{ПР}_{A_nB_m}$$

и не образуется при условии

$$[A^{m+}]^n [B^{n-}]^m < \text{ПР}_{A_nB_m}.$$

■ *Пример 4.11.* Рассчитайте, будет ли выпадать осадок вещества АВ при сливании разбавленных растворов растворимого вещества АС (объем раствора V_{AC} , молярная концентрация вещества в растворе c_{AC}) и растворимого вещества DB (объем раствора V_{DB} , молярная концентрация вещества в растворе c_{DB}).

Решение. При сливании разбавленных растворов можно принять, что объем полученного раствора равен сумме объемов сливаемых растворов: $V = V_{AC} + V_{DB}$.

Химические количества веществ AC и DB можно найти как

$$n_{AC} = c_{AC} \cdot V_{AC}$$

и

$$n_{DB} = c_{DB} \cdot V_{DB}$$

Новые концентрации веществ AC и DB в полученном растворе равны

$$c'_{AC} = \frac{n_{AC}}{V} = \frac{n_{AC}}{V_{AC} + V_{DB}} = \frac{c_{AC} V_{AC}}{V_{AC} + V_{DB}}$$

и

$$c'_{DB} = \frac{n_{DB}}{V} = \frac{n_{DB}}{V_{AC} + V_{DB}} = \frac{c_{DB} V_{DB}}{V_{AC} + V_{DB}}$$

В растворе вещества AC и DB подвергаются диссоциации согласно уравнениям:



По уравнениям диссоциации

$$[A^+] = [C^-] = c'_{AC}$$

и

$$[D^+] = [B^-] = c'_{DB}.$$

Найдем ионное произведение:

$$[A^+][B^-] = c'_{AC} c'_{DB}.$$

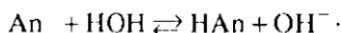
Сравнив указанное ионное произведение с величиной PP_{AB} , можно определить, будет ли вещество AB выпадать в осадок.

4.5. Гидролиз солей

Обменную реакцию между водой и химическим соединением можно отнести к процессам *гидролиза*. Гидролиз солей в водных растворах – реакция, обратная реакции нейтрализации

в результате которой образуются малодиссоциирующие частицы (кислотного или основного типа). Гидролизу в водном растворе подвергаются соли, образованные слабым основанием и сильной кислотой, – гидролиз по катиону (среда раствора такой соли – кислая ($\text{pH} < 7$)), слабой кислотой и сильным основанием – гидролиз по аниону (среда щелочная, $\text{pH} > 7$) или слабой кислотой и слабым основанием (среда может носить и кислотный и щелочной характер).

В водном растворе соли MeAn , образованной сильным основанием и слабой кислотой, наблюдается равновесие:



Константа равновесия этого процесса (*константа гидролиза*) приближенно может быть записана как

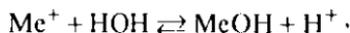
$$K_{\text{равн}} = K_r = \frac{[\text{HAn}][\text{OH}^-]}{[\text{An}^-]}.$$

Преобразуем это выражение. Умножая числитель и знаменатель дроби на концентрацию ионов водорода ($[\text{H}^+]$), получаем

$$K_r = \frac{[\text{HAn}][\text{OH}^-][\text{H}^+]}{[\text{An}^-][\text{H}^+]} = \frac{[\text{HAn}]K_w}{[\text{An}^-][\text{H}^+]} = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{K_a},$$

где K_w – ионное произведение воды; K_a – константа диссоциации кислоты HAn .

В случае гидролиза соли MeAn , образованной сильной кислотой и слабым основанием, в растворе существует равновесие:



константа гидролиза

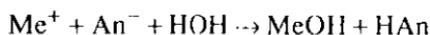
$$K_r = \frac{[\text{MeOH}][\text{H}^+]}{[\text{Me}^+]}$$

Преобразуем это выражение, умножив числитель и знаменатель дроби на $[\text{OH}^-]$:

$$K_r = \frac{[\text{MeOH}][\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{Me}^+][\text{OH}^-]} = \frac{[\text{MeOH}]K_w}{[\text{Me}^+][\text{OH}^-]} = \frac{K_w}{K_b} = \frac{10^{-14}}{K_b}.$$

где K_b - константа диссоциации основания MeOH.

В случае гидролиза соли MeAn (образованной слабым основанием и слабой кислотой):



выражение для константы гидролиза можно представить как

$$K_r = \frac{[\text{MeOH}][\text{HAn}]}{[\text{Me}^+][\text{An}^-]} = \frac{[\text{MeOH}][\text{HAn}][\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{Me}^+][\text{An}^-][\text{H}^+][\text{OH}^-]} = \frac{K_w}{K_a \cdot K_b} = \frac{10^{-14}}{K_a \cdot K_b}.$$

Если исходная концентрация соли MeAn, образованной слабым основанием и слабой кислотой, равна c_{MeAn} , то степень ее гидролиза

$$\alpha = \frac{x}{c_{\text{MeAn}}},$$

где x - концентрация соли, подвергнувшейся гидролизу.

Тогда концентрации основания MeOH и кислоты HAn, образовавшихся в результате гидролиза, равны

$$x = \alpha \cdot c_{\text{MeAn}},$$

а концентрация негидролизованной соли (а следовательно, и концентрации ионов Me^+ и An^-) будет равна

$$c_{\text{MeAn}} - x = c_{\text{MeAn}} - \alpha \cdot c_{\text{MeAn}}.$$

В этом случае константа гидролиза

$$K_r = \frac{[\text{MeOH}][\text{HAn}]}{[\text{Me}^+][\text{An}^-]} = \frac{(\alpha \cdot c_{\text{MeAn}})^2}{(c_{\text{MeAn}} - \alpha \cdot c_{\text{MeAn}})^2} = \frac{\alpha^2 \cdot c_{\text{MeAn}}^2}{c_{\text{MeAn}}^2 (1 - \alpha)^2} = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)^2}.$$

Если принять, что $\alpha \ll 1$, то $1 - \alpha \approx 1$, и следовательно,

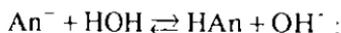
$$K_r \approx \frac{\alpha^2}{1} = \alpha^2.$$

Отсюда

$$\alpha = \sqrt{K_r} = \sqrt{\frac{K_w}{K_a K_b}} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{K_a K_b}}.$$

Аналогичные рассуждения позволяют получить выражения для степени гидролиза в случае гидролиза соли, образованной слабой кислотой и сильным основанием или сильной кислотой и слабым основанием.

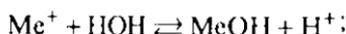
Если гидролиз идет только по аниону, то



$$K_r = \frac{[\text{HAn}][\text{OH}^-]}{[\text{An}^-]} = \frac{(\alpha \cdot c_{\text{MeAn}})^2}{(c_{\text{MeAn}} - \alpha \cdot c_{\text{MeAn}})} = \frac{\alpha^2 \cdot c_{\text{MeAn}}}{(1 - \alpha)} \approx \frac{\alpha^2 \cdot c_{\text{MeAn}}}{1} = \alpha^2 \cdot c_{\text{MeAn}};$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_r}{c_{\text{MeAn}}}} = \sqrt{\frac{K_w}{K_a \cdot c_{\text{MeAn}}}} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{K_a \cdot c_{\text{MeAn}}}}.$$

Если гидролиз идет по катиону, то



$$K_r = \frac{[\text{MeOH}][\text{H}^+]}{[\text{Me}^+]} = \frac{(\alpha \cdot c_{\text{MeAn}})^2}{(c_{\text{MeAn}} - \alpha \cdot c_{\text{MeAn}})} = \frac{\alpha^2 \cdot c_{\text{MeAn}}}{(1 - \alpha)} \approx \frac{\alpha^2 \cdot c_{\text{MeAn}}}{1} = \alpha^2 \cdot c_{\text{MeAn}};$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_l}{c_{\text{MeAn}}}} = \sqrt{\frac{K_w}{K_b \cdot c_{\text{MeAn}}}}.$$

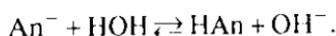
Если степень гидролиза велика ($\alpha > 0,1$), то пренебрегать величиной α нельзя и тогда значение степени гидролиза может быть найдено путем решения следующих уравнений относительно α :

$$K_r = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)^2} \quad (\text{в случае гидролиза соли и по катиону и по аниону})$$

или

$$K_r = \frac{\alpha^2 \cdot c_{\text{MeAn}}}{(1 - \alpha)} \quad (\text{в случае гидролиза соли только по аниону или по катиону}).$$

Пусть гидролиз соли MeAn^- идет только по аниону, тогда



Поскольку в результате гидролиза образуются слабая кислота и сильное основание, то pH раствора будет в большей степени определяться концентрацией сильного основания, т.е. концентрацией гидроксид-ионов. В то же время

$$[\text{OH}^-] = \alpha \cdot c_{\text{MeAn}}.$$

Поскольку

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_r}{c_{\text{MeAn}}}} = \sqrt{\frac{K_w}{K_a \cdot c_{\text{MeAn}}}} \quad (\text{если } \alpha \ll 1),$$

значит,

$$[\text{OH}^-] = c_{\text{MeAn}} \sqrt{\frac{K_r}{c_{\text{MeAn}}}} = \sqrt{c_{\text{MeAn}} \cdot K_r} = \sqrt{\frac{c_{\text{MeAn}} \cdot K_w}{K_a}}.$$

Если $\alpha > 0,1\%$, то

$$[\text{OH}^-] = \alpha \cdot c_{\text{MeAn}},$$

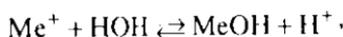
где α является решением уравнения

$$K_r = \frac{\alpha^2 \cdot c_{\text{MeAn}}}{(1 - \alpha)}.$$

Окончательно:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]}.$$

Если гидролиз соли MeAn^+ идет только по катиону:



то pH раствора такой соли будет определяться концентрацией сильной кислоты, образующейся в результате гидролиза. Тогда

$$[\text{H}^+] = \alpha \cdot c_{\text{MeAn}},$$

и поскольку

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_r}{c_{\text{MeAn}}}} = \sqrt{\frac{K_w}{K_b \cdot c_{\text{MeAn}}}},$$

то

$$[\text{H}^+] = c_{\text{MeAn}} \sqrt{\frac{K_r}{c_{\text{MeAn}}}} = \sqrt{c_{\text{MeAn}} \cdot K_r} = \sqrt{\frac{c_{\text{MeAn}} \cdot K_w}{K_b}} \quad (\text{если } \alpha \ll 1).$$

Если $\alpha > 0,1$, то

$$[\text{H}^+] = \alpha \cdot c_{\text{MeAn}}; \text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg(\alpha \cdot c_{\text{MeAn}}),$$

где α является решением уравнения

$$K_r = \frac{\alpha^2 \cdot c_{\text{MeAn}}}{(1 - \alpha)}.$$

В случае гидролиза и по катиону и по аниону реакция среды будет зависеть от соотношения констант диссоциации, образующихся в результате гидролиза кислоты и основания. Если $K_a > K_b$, то $\text{pH} < 7$, и, наоборот, если $K_a < K_b$, то $\text{pH} > 7$.

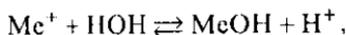
■ **Пример 4.12.** Рассчитайте константу гидролиза, степень гидролиза и pH раствора, полученного при растворении соли MeAn массой m_{MeAn} в воде объемом $V_{\text{H}_2\text{O}}$ (изменением объема при растворении соли пренебречь). Гидролиз соли MeAn идет по катиону.

Решение. Рассчитаем концентрацию соли MeAn в полученном растворе:

$$c_{\text{MeAn}} = \frac{n_{\text{MeAn}}}{V_{\text{р-ра}}} \approx \frac{n_{\text{MeAn}}}{V_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{m_{\text{MeAn}}}{M_{\text{MeAn}} V_{\text{H}_2\text{O}}},$$

где n_{MeAn} - химическое количество вещества соли; $V_{\text{р-ра}}$ - объем раствора; M_{MeAn} - молярная масса соли.

Если данная соль в водном растворе подвергается гидролизу по катиону, то сокращенное ионное уравнение этого процесса следующее:



следовательно, константа гидролиза может быть найдена согласно уравнению

$$K_r = \frac{[\text{MeOH}][\text{H}^+]}{[\text{Me}^+]} = \frac{K_w}{K_{\text{MeOH}}}$$

($K_w = 10^{-14}$, величину K_{MeOH} можно найти в справочнике).
 Степень гидролиза будет найдена как

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_r}{c_{\text{MeAn}}}} = \sqrt{\frac{K_r \cdot M_{\text{MeAn}} \cdot V_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{MeAn}}}}$$

откуда

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg \sqrt{c_{\text{MeAn}} \cdot K_r} = -\lg \sqrt{\frac{m_{\text{MeAn}} \cdot K_r}{M_{\text{MeAn}} \cdot V_{\text{H}_2\text{O}}}}$$

4.6. Равновесия в растворах комплексных соединений

Комплексными соединениями называют вещества, образованные за счет координации одним атомом (ионом) электронной-тральных молекул (противоположно заряженных ионов) и способные к самостоятельному существованию при переходе в растворенное состояние. В комплексных соединениях различают внутреннюю (координационную) и внешнюю сферы.

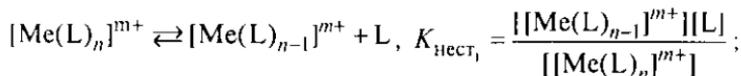
В водном растворе комплексные соединения диссоциируют как сильные электролиты с разрушением внешней сферы и образованием комплексного иона и противоиона. Так, диссоциация комплексного соединения $[\text{Me}(\text{L})_n]\text{An}_m$ может быть представлена в виде

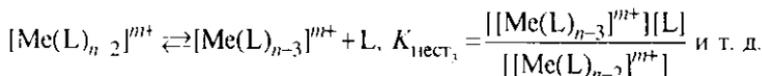
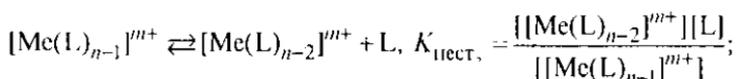


Такая диссоциация называется *первичной* и протекает по типу диссоциации сильных электролитов.

Комплексные ионы в растворе также подвергаются диссоциации, однако ведут себя уже как слабые электролиты (*вторичная диссоциация*).

Диссоциация комплексных соединений носит ступенчатый характер. Каждая из ступеней характеризуется *константой нестойкости*. Например:

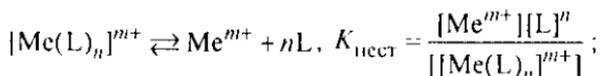




Причем, всегда соблюдается соотношение

$$K_{\text{нест}_1} > K_{\text{нест}_2} > K_{\text{нест}_3}, \dots$$

Поскольку определить константу равновесия каждой из ступеней сложно, в справочниках чаще всего приводят общую константу нестойкости, отвечающую полной диссоциации комплексного иона:



$$K_{\text{нест}} = K_{\text{нест}_1} \cdot K_{\text{нест}_2} \cdot K_{\text{нест}_3}, \dots$$

Величина, обратная константе нестойкости, называется *константой устойчивости*:

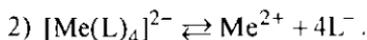
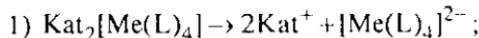
$$K_{\text{уст}} = \frac{1}{K_{\text{нест}}}$$

Она характеризует процесс образования комплексного иона.

Величины констант нестойкости (устойчивости) для многих комплексных соединений приведены в справочной литературе. Знание величин констант нестойкости (устойчивости) позволяет рассчитать концентрации комплексных ионов различного состава, свободных лигандов и ионов комплексообразователя в водных растворах комплексных соединений.

■ **Пример 4.13.** Рассчитайте концентрацию свободных ионов в водном растворе комплексного соединения $\text{Kat}_2[\text{Me}(\text{L})_4]$, если его концентрация в растворе равна c . Как изменятся концентрации $[\text{Me}^{2+}]$ и $[\text{L}^-]$, если в раствор дополнительно ввести лиганды L^- из расчета l моль/дм³? Будет ли выпадать осадок вещества MeB , если в раствор комплексного соединения $\text{Kat}_2[\text{Me}(\text{L})_4]$ ввести дополнительно растворимое вещество A_2B (концентрация вещества A_2B в растворе a моль/дм³)?

Решение. В водном растворе данного комплексного соединения происходят следующие процессы:



Если комплексное соединение диссоциирует с разрушением внешней сферы как сильный электролит, то концентрация образующихся при этом катионов будет в 2 раза превышать концентрацию самого соединения, т.е.

$$[\text{Kat}] = 2[\text{Kat}_2[\text{Me}(\text{L})_4]] = 2c,$$

а концентрация образующегося комплексного иона будет равна концентрации растворенного комплексного соединения:

$$[[\text{Me}(\text{L})_4]^{2-}] = [\text{Kat}_2[\text{Me}(\text{L})_4]] = c.$$

Пусть концентрация комплексного иона $[\text{Me}(\text{L})_4]^{2-}$, подвергнувшегося диссоциации на втором этапе, будет x моль/дм³. Тогда, согласно уравнению диссоциации, концентрация образовавшихся свободных катионов комплексообразователя будет также x моль/дм³ ($[\text{Me}^{2+}] = x$), а концентрация свободных лигандов будет в 4 раза больше, т.е. $[\text{L}^-] = 4x$. Концентрация оставшегося после диссоциации комплексного иона составит $[[\text{Me}(\text{L})_4]^{2-}] = c - x$.

Подставим полученные величины в выражение для константы нестойкости комплексного иона:

$$K_{\text{нест}} = \frac{[\text{Me}^{2+}][\text{L}^-]^4}{[[\text{Me}(\text{L})_4]^{2-}]} = \frac{x(4x)^4}{c-x}.$$

Если константа нестойкости комплекса мала, т.е. комплекс является довольно устойчивым, то можно допустить, что концентрация подвергнувшегося диссоциации комплексного иона существенно меньше общей концентрации комплексного соединения в растворе ($x \ll c$), и выражение для константы нестойкости примет вид

$$K_{\text{нест}} = \frac{x(4x)^4}{c-x} \approx \frac{256x^5}{c}.$$

Отсюда

$x = \sqrt[5]{\frac{K_{\text{нест}} \cdot c}{256}}$ (величина $K_{\text{нест}}$ может быть найдена в справочнике).

Тогда концентрации ионов в растворе комплексного соединения:

$$[\text{Me}^{2+}] = x = \sqrt[5]{\frac{K_{\text{нест}} \cdot c}{256}}, \text{ моль/дм}^3,$$

а

$$[\text{L}^-] = 4x = 4\sqrt[5]{\frac{K_{\text{нест}} \cdot c}{256}}, \text{ моль/дм}^3;$$

$$[[\text{Me}(\text{L})_4]^{2-}] = c - x = c - \sqrt[5]{\frac{K_{\text{нест}} \cdot c}{256}}, \text{ моль/дм}^3;$$

$$[\text{Kat}^+] = 2c, \text{ моль/дм}^3.$$

Введение в раствор дополнительного количества лигандов L^- в количестве l моль/дм³ нарушит равновесие диссоциации комплексного иона. Пусть новые концентрации составят:

$$[\text{Me}^{2+}] = y;$$

$$[\text{L}^-] = 4y;$$

$$[[\text{Me}(\text{L})_4]^{2-}] = c - y.$$

Тогда выражение для константы нестойкости (при условии малой диссоциации комплексного иона)

$$K_{\text{нест}} = \frac{[\text{Me}^{2+}][\text{L}^-]^4}{[[\text{Me}(\text{L})_4]^{2-}]} = \frac{y(4y+l)^4}{c-y} \approx \frac{yl^4}{c}.$$

Отсюда

$$y = \frac{K_{\text{нест}} c}{l^4}.$$

Следовательно,

$$[\text{Me}^{2+}] = \frac{K_{\text{нест}} \cdot c}{l^4}, \text{ моль/дм}^3;$$

$$[\text{L}^-] = 4y = \frac{4K_{\text{нест}} \cdot c}{l^4}, \text{ моль/дм}^3;$$

$$[[\text{Me}(\text{L})_4]^{2-}] = c - y = c - \frac{K_{\text{нест}} \cdot c}{I^4}, \text{ моль/дм}^3;$$

$$[\text{Kat}^+] = 2c, \text{ моль/дм}^3.$$

Для того чтобы узнать, будет ли выпадать осадок MeB при введении вещества A_2B в раствор комплексного соединения $\text{Kat}_2[\text{Me}(\text{L})_4]$, необходимо рассчитать ионное произведение

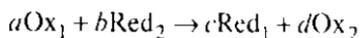
$$[\text{Me}^{2+}][\text{B}^{2-}] = \sqrt[5]{\frac{K_{\text{нест}} \cdot c}{256}} \cdot a.$$

Если значение ионного произведения превысит величину произведения растворимости вещества MeB, то осадок будет выпадать, а если не превысит, то осадок выпадать не будет.

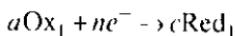
ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Окислительно-восстановительными называются реакции, протекающие с изменением степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ. В окислительно-восстановительных реакциях одновременно протекают два процесса: окисление и восстановление. Процесс отдачи электронов, сопровождающийся увеличением степени окисления, называется *окислением*, а процесс присоединения электронов – *восстановлением* (при этом степень окисления уменьшается). Частицы (атомы, молекулы или ионы), отдающие электроны, называются *восстановителями* (Red), а частицы, принимающие электроны, – *окислителями* (Ox). Окислители и восстановители всегда взаимодействуют в таких соотношениях, чтобы количество отданных восстановителем электронов было равно количеству электронов, принятых окислителем.

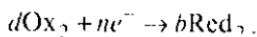
В общем виде окислительно-восстановительная реакция может быть представлена как



или в виде двух полуреакций:



и

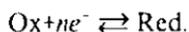


5.1. Расчет величины окислительно-восстановительного потенциала

Для количественной характеристики окислительно-восстановительных систем используются значения электродных или окислительно-восстановительных потенциалов соответствующих полуреакций. *Электродный потенциал* (E) - это разность потенциалов на границе раздела «электрод - раствор электролита», выраженная относительно *стандартного водородного электрода*, потенциал которого принимается равным нулю. *Стандартным электродным потенциалом* (E^0) называется потенциал электрода при концентрации ионов, участвующих в данном процессе, равной 1 моль/дм³, и температуре 25 °С.

Стандартный электродный потенциал окислительно-восстановительной системы имеет положительный, если его потенциал более положителен, чем потенциал стандартного водородного электрода, и отрицательный, если его потенциал более отрицателен.

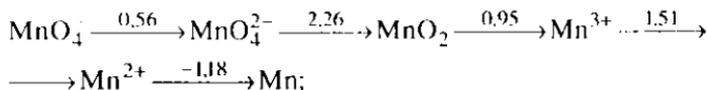
Стандартный электродный потенциал записывается символом $E_{\text{Ox/Red}}^0$ и соответствует реакции восстановления, протекающей на электроде:



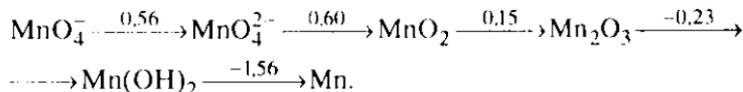
Значения $E_{\text{Ox/Red}}^0$ для подавляющего большинства окислительно-восстановительных систем приведены в справочной литературе.

Значительно удобнее и компактнее для представления стандартных электродных потенциалов использовать *диаграммы* (ряды) *Латимера*. Диаграмма Латимера в сокращенном виде представляет собой запись стандартных электродных потенциалов между различными формами одного элемента с различными степенями окисления. Например, для марганца:

при pH 0



при pH 14



В этой диаграмме запись $\text{MnO}_4^- \xrightarrow{0,56} \text{MnO}_4^{2-}$ означает, что для полуреакции $\text{MnO}_4^- + e \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$ стандартный электродный потенциал $E_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}}^0$ равен 0,56 В. В диаграмме учтены те формы, в которых марганец в данной степени окисления присутствует в водном растворе при данном значении pH. Например, Mn(III) присутствует в водном растворе при pH 0 в виде иона Mn^{3+} , а при pH 14 - в форме Mn_2O_3 .

С помощью диаграммы Латимера легко вычислить электродный потенциал любой окислительно-восстановительной пары.

В общем случае электродные потенциалы на диаграмме Латимера связаны соотношением

$$E_3^0 = \frac{n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0}{n_3},$$

где E_i^0 - электродный потенциал окислительно-восстановительной пары; а n_i - разница степеней окисления данной сопряженной окислительно-восстановительной пары (обычно число электронов, которые участвуют в окислительно-восстановительном процессе).

Например, определим величину $E_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2}^0$:

$$3E_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2}^0 = E_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}}^0 + 2E_{\text{MnO}_4^{2-}/\text{MnO}_2}^0,$$

следовательно,

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2}^0 = 1,69 \text{ В.}$$

В общем случае для окислительно-восстановительной системы Ox/Red может быть написана полуреакция:



окислительно-восстановительный потенциал которой, согласно уравнению Нернста, может быть определен как

$$E_{\text{Ox}/\text{Red}} = E_{\text{Ox}/\text{Red}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]},$$

где $E_{\text{Ox}/\text{Red}}$ и $E_{\text{Ox}/\text{Red}}^0$ - электродный и стандартный электродный потенциалы окислительно-восстановительной системы.

соответственно; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура; n – количество электронов, участвующих в окислительно-восстановительном процессе; F – постоянная Фарадея; $[Ox]$ и $[Red]$ – концентрации окисленной и восстановленной форм окислительно-восстановительной системы.

Согласно уравнению Нернста, электродный потенциал окислительно-восстановительной системы определяется ее природой, а также зависит от температуры, pH раствора и концентраций окисленной и восстановленной форм данной системы. Последние можно изменять, не только меняя количество окисленной и восстановленной форм, но и вводя посторонние вещества, способные вступать во взаимодействие с компонентами окислительно-восстановительной системы, изменяя тем самым величины $[Ox]$ и $[Red]$ (например, вводя в раствор осадители различного рода или вещества, способные выступать в роли лигандов и образовывать устойчивые комплексные соединения с составляющими окислительно-восстановительной системы).

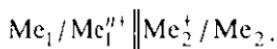
Подстановка численных значений R (8,314 Дж/(моль·К)), T (298 К) и F (96 485 Кл/моль) и замена натурального логарифма десятичным приводят к упрощению выражения для окислительно-восстановительного потенциала системы:

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Ox]}{[Red]}.$$

Экспериментальное определение электродного потенциала может быть осуществлено в гальваническом элементе, один электрод которого с известным значением электродного потенциала выбран в качестве электрода сравнения (например, водородный электрод).

Под *электрохимическим (гальваническим) элементом* понимают устройство, в котором химическая энергия окислительно-восстановительной реакции преобразуется в электрический ток. Гальванический элемент состоит из двух окислительно-восстановительных систем, соединенных между собой проводником. При схематическом изображении гальванического элемента граница раздела между электродом и раствором обозначается косой чертой, а между растворами электролитов – двойной вертикальной чертой; вначале указывается анод

(электрод, на котором происходит окисление), затем - катод (электрод, на котором происходит восстановление), например



Причиной возникновения и протекания электрического тока в гальваническом элементе является разность электродных потенциалов, называемая *электродвижущей силой* (ЭДС, ΔE). ЭДС может быть рассчитана как разность между электродными потенциалами системы-окислителя и системы-восстановителя, т.е. согласно формуле

$$\Delta E = E_{\text{окис}} - E_{\text{восст}}.$$

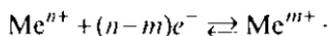
Поскольку ЭДС всегда положительна, то можно заключить, что

$$E_{\text{окис}} > E_{\text{восст}}.$$

На последнем выражении основан выбор из ряда предложенных окислительно-восстановительных систем наилучшего восстановителя (та система, электродный потенциал которой наименьший) или окислителя (система, характеризующаяся наибольшим значением электродного потенциала), выбор пары «окислитель - восстановитель» и установление направления окислительно-восстановительной реакции (реакция будет идти в том направлении, в котором окислительно-восстановительная система с большим значением электродного потенциала ведет себя как окислитель).

■ *Пример 5.1.* Рассчитайте значение электродного потенциала для окислительно-восстановительной системы $\text{Me}^{n+} / \text{Me}^{m+}$ ($n > m$), если концентрации потенциалопределяющих ионов в растворе составляют $[\text{Me}^{n+}]$ и $[\text{Me}^{m+}]$.

Решение. Запишем уравнение окислительно-восстановительной полуреакции:

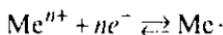


Уравнение Нернста, позволяющее рассчитать значение окислительно-восстановительного потенциала, для данной полуреакции имеет вид

$$E_{\text{Me}^{n+} / \text{Me}^{m+}} = E_{\text{Me}^{n+} / \text{Me}^{m+}}^0 + \frac{0,059}{n-m} \lg \frac{[\text{Me}^{n+}]}{[\text{Me}^{m+}]}.$$

■ **Пример 5.2.** Рассчитайте значение электродного потенциала для системы Me^{n+}/Me , если концентрация ионов в растворе составляет $[\text{Me}^{n+}]$.

Решение. Запишем уравнение полуреакции:

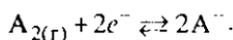


Значение электродного потенциала может быть рассчитано согласно уравнению

$$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg[\text{Me}^{n+}].$$

■ **Пример 5.3.** Рассчитайте значение электродного потенциала для системы $\text{A}_{2(\text{r})}/\text{A}^-$, если концентрация потенциалопределяющих ионов в растворе составляет $[\text{A}^-]$.

Решение. Уравнение полуреакции:

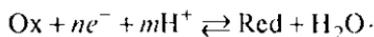


Тогда

$$E_{\text{A}_{2(\text{r})}/\text{A}^-} = E_{\text{A}_{2(\text{r})}/\text{A}^-}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{1}{[\text{A}^-]^2} = E_{\text{A}_{2(\text{r})}/\text{A}^-}^0 - 0,059 \lg[\text{A}^-].$$

■ **Пример 5.4.** Рассчитайте значение электродного потенциала для окислительно-восстановительной системы Ox/Red при заданной величине pH, если концентрации ионов в растворе составляют $[\text{Ox}]$ и $[\text{Red}]$.

Решение. Уравнение полуреакции:



Тогда

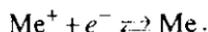
$$\begin{aligned} E_{\text{Ox}/\text{Red}} &= E_{\text{Ox}/\text{Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}][\text{H}^+]^m}{[\text{Red}]} = \\ &= E_{\text{Ox}/\text{Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \left(\lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} + m \lg[\text{H}^+] \right) = \\ &= E_{\text{Ox}/\text{Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} - \frac{0,059m}{n} \text{pH}. \end{aligned}$$

5.2. Вычисления, основанные на экспериментально установленной величине электродного потенциала

Экспериментально измеренная величина электродного потенциала ряда окислительно-восстановительных систем позволяет рассчитать некоторые характеристики входящих в их состав соединений, такие, например, как степень диссоциации электролитов, а также ПР и растворимость для малорастворимых веществ.

■ *Пример 5.5.* Вычислите кажущуюся степень диссоциации соли MeAn в растворе с концентрацией c_{MeAn} , если электродный потенциал для электрода из металла Me в растворе MeAn равен E .

Решение. Уравнение окислительно-восстановительной полуреакции следующее:



Тогда, согласно уравнению Нернста, окислительно-восстановительный потенциал системы Me^+/Me :

$$E_{\text{Me}^+/\text{Me}} = E_{\text{Me}^+/\text{Me}}^0 + 0,059 \lg [\text{Me}^+]_{\text{каж}} = E.$$

Отсюда может быть вычислена кажущаяся концентрация катионов металла:

$$[\text{Me}^+]_{\text{каж}} = 10^{\frac{E - E_{\text{Me}^+/\text{Me}}^0}{0,059}}.$$

Поскольку соль MeAn является сильным электролитом и, следовательно, диссоциирует полностью:



то истинная концентрация катионов металла в растворе совпадает с концентрацией MeAn , т.е. $[\text{Me}^+]_{\text{ист}} = c_{\text{MeAn}}$. Кажущаяся степень диссоциации соли может быть найдена как

$$\alpha_{\text{каж}} = \frac{[\text{Me}^+]_{\text{каж}}}{[\text{Me}^+]_{\text{ист}}} = \frac{10^{\frac{E - E_{\text{Me}^+/\text{Me}}^0}{0,059}}}{c_{\text{MeAn}}}.$$

■ *Пример 5.6.* Вычислите растворимость и значение ПР малорастворимого вещества MeAn , если электродный потенциал для электрода из металла Me в растворе MeAn равен E .

Решение. Окислительно-восстановительная полуреакция:



Уравнение Нернста для системы Me^+/Me :

$$E_{\text{Me}^+/\text{Me}} = E_{\text{Me}^+/\text{Me}}^0 + 0,059 \lg[\text{Me}^+] = E.$$

Отсюда концентрация катионов металла

$$[\text{Me}^+] = 10^{\frac{E - E_{\text{Me}^+/\text{Me}}^0}{0,059}}.$$

Процесс диссоциации малорастворимого вещества MeAn может быть представлен в следующем виде:



Поскольку, согласно уравнению реакции, концентрация продиссоциировавшей соли MeAn совпадает с концентрацией образовавшихся катионов металла и анионов, т.е. $[\text{MeAn}]_{\text{дисс}} = [\text{Me}^+] = [\text{An}^-]$, то найденная концентрация катионов равна растворимости соли MeAn , выраженной в моль на кубический дециметр, т.е.

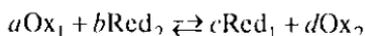
$$S_{\text{MeAn}} = [\text{Me}^+] = 10^{\frac{E - E_{\text{Me}^+/\text{Me}}^0}{0,059}}.$$

Тогда величина ПР для малорастворимого вещества MeAn составит:

$$\text{ПР} = [\text{Me}^+][\text{An}^-] = [\text{Me}^+]^2 = \left(10^{\frac{E - E_{\text{Me}^+/\text{Me}}^0}{0,059}} \right)^2 = 10^{\frac{2(E - E_{\text{Me}^+/\text{Me}}^0)}{0,059}}.$$

5.3. Вычисление термодинамических и равновесных характеристик окислительно-восстановительных систем

Обратимая окислительно-восстановительная реакция



может быть представлена в виде двух полуреакций, для каждой из которых запишем выражение окислительно-восстановительного потенциала:

$$a\text{Ox}_1 + ne^- \rightarrow c\text{Red}_1, E_1 = E_1^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}_1]^a}{[\text{Red}_1]^c};$$

$$d\text{Ox}_2 + ne^- \rightarrow b\text{Red}_2, E_2 = E_2^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}_2]^d}{[\text{Red}_2]^b}.$$

В случае равновесия $E_1 = E_2$, т.е.

$$E_1^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}_1]^a}{[\text{Red}_1]^c} = E_2^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}_2]^d}{[\text{Red}_2]^b};$$

$$\begin{aligned} E_1^0 - E_2^0 = \Delta E^0 &= \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}_2]^d}{[\text{Red}_2]^b} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}_1]^a}{[\text{Red}_1]^c} = \\ &= \frac{RT}{nF} \left(\ln \frac{[\text{Ox}_2]^d}{[\text{Red}_2]^b} - \ln \frac{[\text{Ox}_1]^a}{[\text{Red}_1]^c} \right) = \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}_2]^d [\text{Red}_1]^c}{[\text{Red}_2]^b [\text{Ox}_1]^a} = \frac{RT}{nF} \ln K_{\text{равн}}, \end{aligned}$$

где ΔE^0 - величина ЭДС ($\Delta E^0 = E_{\text{окисл}}^0 - E_{\text{восст}}^0$), $K_{\text{равн}}$ - константа равновесия окислительно-восстановительного процесса.

Подстановка численных значений R (8,314 Дж/(моль·К)), T (298 К) и F (96 485 Кл/моль) и замена натурального логарифма десятичным приводят к упрощенному выражению

$$\Delta E^0 = \frac{0,059}{n} \lg K_{\text{равн}}.$$

В то же время

$$\Delta G_{\text{хим.реакц}}^0 = -RT \ln K_{\text{равн}}.$$

Отсюда

$$\Delta G_{\text{хим.реакц}}^0 = -nF\Delta E^0.$$

Зная значение ЭДС окислительно-восстановительной реакции, можно вычислить изменение свободной энергии Гиббса, а также величину константы равновесия (и наоборот) и сделать вывод о принципиальной возможности протекания, направлении и обратимости данной окислительно-восстановительной реакции.

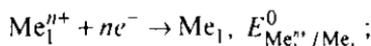
Действительно, выведенные зависимости позволяют распространить обсуждавшиеся выше условия существования химических реакций и их обратимости на случай окислительно-восстановительных процессов.

Условия прохождения и обратимости химических реакций

$\Delta G^0_{\text{хим.реакц}} < 0$ $K_{\text{равн}} > 1$ $\Delta E^0 > 0$	Принципиально возможно протекание реакции в прямом направлении	$\Delta G^0_{\text{хим.реакц}} < -40 \text{ кДж}$ $K_{\text{равн}} > 10^7$ $\Delta E^0 > 0,2 \text{ В}$	Практически необратимое протекание реакции в прямом направлении
$\Delta G^0_{\text{хим.реакц}} < 0$ $K_{\text{равн}} < 1$ $\Delta E^0 < 0$	Невозможно протекание реакции в прямом направлении (возможна обратная реакция, т.е. происходит смена окислителя и восстановителя)	$\Delta G^0_{\text{хим.реакц}} > 40 \text{ кДж}$ $K_{\text{равн}} < 10^{-7}$ $\Delta E^0 < -0,2 \text{ В}$	Невозможно протекание реакции в прямом направлении (практически необратимое протекание обратной реакции, т.е. происходит смена окислителя и восстановителя)
$-40 \text{ кДж} < \Delta G^0_{\text{хим.реакц}} < 40 \text{ кДж}$ $10^{-7} < K_{\text{равн}} < 10^7$ $-0,2 \text{ В} < \Delta E^0 < 0,2 \text{ В}$			Реакция обратима
$\Delta G^0_{\text{хим.реакц}} = 0$ $K_{\text{равн}} = 1$ $\Delta E^0 = 0$			Система находится в состоянии равновесия

■ *Пример 5.7.* Вычислите изменение изобарно-изотермического потенциала и величину константы равновесия для реакций, протекающих при стандартных условиях в гальваническом элементе $\text{Me}_1/\text{Me}_1^{n+} \parallel \text{Me}_2^+/\text{Me}_2$.

Решение. Окислительно-восстановительную реакцию, протекающую в данном гальваническом элементе, можно разбить на две полуреакции, которым соответствуют значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов:



Для вычисления величины ЭДС гальванического элемента необходимо сравнить величины $E_{\text{Me}_1^{n+}/\text{Me}_1}^0$ и $E_{\text{Me}_2^+/\text{Me}_2}^0$, взятые из справочника, и из большего значения вычесть меньшее. Если $E_{\text{Me}_1^{n+}/\text{Me}_1}^0 < E_{\text{Me}_2^+/\text{Me}_2}^0$, т.е. система $\text{Me}_2^+/\text{Me}_2$ является окислителем по отношению к системе $\text{Me}_1^{n+}/\text{Me}_1$, то ЭДС системы может быть найдена следующим образом:

$$\Delta E^0 = E_{\text{Me}_2^+/\text{Me}_2}^0 - E_{\text{Me}_1^{n+}/\text{Me}_1}^0.$$

Тогда изменение изобарно-изотермического потенциала может быть вычислено как

$$\Delta G_{\text{хим.реакц}}^0 = -nF\Delta E^0 = -nF(E_{\text{Me}_2^+/\text{Me}_2}^0 - E_{\text{Me}_1^{n+}/\text{Me}_1}^0).$$

Поскольку

$$\Delta E^0 = \frac{0,059}{n} \lg K_{\text{равн}},$$

то выражение для константы равновесия запишем так:

$$K_{\text{равн}} = 10^{0,059 \frac{n}{\Delta E^0}} = 10^{\frac{n(E_{\text{Me}_2^+/\text{Me}_2}^0 - E_{\text{Me}_1^{n+}/\text{Me}_1}^0)}{0,059}}.$$

По величинам ΔE^0 , $\Delta G_{\text{хим.реакц}}^0$ или $K_{\text{равн}}$ можно сделать заключение о реальной возможности и обратимости заданной окислительно-восстановительной реакции.

ПРИЛОЖЕНИЯ

ПРИЛОЖЕНИЕ I

Константы диссоциации слабых электролитов при 25 °С

Название	Формула	K_1	K_2	K_3
Азотистая кислота	HNO_2	$4,0 \cdot 10^{-4}$	-	-
Борная кислота	H_3BO_3	$5,8 \cdot 10^{-10}$	$1,8 \cdot 10^{-13}$	$1,6 \cdot 10^{-14}$
Иодная кислота	HIO_4	$2,5 \cdot 10^{-2}$	-	-
Иодноватистая кислота	HIO	$2,3 \cdot 10^{-11}$	-	-
Кремниевая кислота	H_2SiO_3	$2,2 \cdot 10^{-10}$	$1,6 \cdot 10^{-12}$	-
Марганцовистая кислота	H_2MnO_4	$1,0 \cdot 10^{-11}$	$7,1 \cdot 10^{-11}$	-
Муравьиная кислота	HCOOH	$1,8 \cdot 10^{-4}$	-	-
Мышьяковая кислота	H_3AsO_4	$5,6 \cdot 10^{-3}$	$8,3 \cdot 10^{-8}$	$3,0 \cdot 10^{-12}$
Мышьяковистая кислота	H_3AsO_3	$6,0 \cdot 10^{-10}$	-	-
Селенистая кислота	H_2SeO_3	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-9}$	-
Селеноводородная кислота	H_2Se	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-11}$	-
Сернистая кислота	H_2SO_3	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$6,2 \cdot 10^{-8}$	-
Сероводородная кислота	H_2S	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-14}$	-
Теллуристая кислота	H_2TeO_3	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-8}$	-
Теллуровая кислота	H_6TeO_6	$2,5 \cdot 10^{-8}$	$1,0 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 10^{-15}$
Теллуриводородная кислота	H_2Te	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$6,9 \cdot 10^{-13}$	-
Тиосерная кислота	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$2,5 \cdot 10^{-1}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	-
Угольная кислота	H_2CO_3	$4,5 \cdot 10^{-7}$	$4,8 \cdot 10^{-11}$	-
Уксусная кислота	CH_3COOH	$1,8 \cdot 10^{-5}$	-	-
Фосфористая (орто) кислота	H_3PO_3	$3,1 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-7}$	-
Фосфорная (орто) кислота	H_3PO_4	$7,1 \cdot 10^{-3}$	$6,2 \cdot 10^{-8}$	$5,0 \cdot 10^{-13}$
Фтороводородная кислота	HF	$6,2 \cdot 10^{-4}$	-	-
Хлористая кислота	HClO_2	$1,0 \cdot 10^{-2}$	-	-
Хлорноватая кислота	HClO_3	$1,0 \cdot 10^{-3}$	-	-
Хлорноватистая кислота	HClO	$3,0 \cdot 10^{-8}$	-	-
Хромовая кислота	H_2CrO_4	$1,6 \cdot 10^{-1}$	$3,2 \cdot 10^{-7}$	-
Циановодородная кислота	HCN	$7,9 \cdot 10^{-10}$	-	-
Щавелевая кислота	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$5,6 \cdot 10^{-2}$	$5,4 \cdot 10^{-5}$	-
Гидроксид алюминия	Al(OH)_3	$8,3 \cdot 10^{-9}$	$2,1 \cdot 10^{-9}$	$1,0 \cdot 10^{-9}$
Гидрат аммиака	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	-	-
Гидроксид железа (III)	Fe(OH)_3	$4,8 \cdot 10^{-11}$	$1,8 \cdot 10^{-11}$	$1,5 \cdot 10^{-12}$
Гидроксид свинца (II)	Pb(OH)_2	$9,6 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-8}$	-
Гидроксид цинка	Zn(OH)_2	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$4,9 \cdot 10^{-7}$	-

Произведения растворимости малорастворимых соединений

Формула вещества	ПР	Формула вещества	ПР	Формула вещества	ПР
AgCN	$1,4 \cdot 10^{-16}$	CaCO ₃	$3,8 \cdot 10^{-9}$	Mg(OH) ₂	$7,1 \cdot 10^{-12}$
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$	CaCrO ₄	$7,1 \cdot 10^{-4}$	MnS	$2,5 \cdot 10^{-10}$
AgBr	$5,3 \cdot 10^{-13}$	CaSO ₄	$2,5 \cdot 10^{-5}$	Ni(OH) ₂	$2,0 \cdot 10^{-15}$
AgCNS	$1,1 \cdot 10^{-12}$	Cd(OH) ₂	$2,2 \cdot 10^{-14}$	NiS	$1,0 \cdot 10^{-24}$
Ag ₂ CrO ₄	$1,1 \cdot 10^{-12}$	CdS	$1,6 \cdot 10^{-28}$	PbCl ₂	$1,6 \cdot 10^{-5}$
Ag ₂ Cr ₂ O ₇	$1,0 \cdot 10^{-10}$	Co(OH) ₂	$1,6 \cdot 10^{-15}$	PbCrO ₄	$1,8 \cdot 10^{-14}$
AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$	CoS	$2,0 \cdot 10^{-25}$	PbI ₂	$1,1 \cdot 10^{-9}$
AgOH	$1,5 \cdot 10^{-8}$	Cr(OH) ₃	$6,3 \cdot 10^{-31}$	Pb(OH) ₂	$4,0 \cdot 10^{-38}$
Ag ₃ PO ₄	$1,3 \cdot 10^{-20}$	Cu(OH) ₂	$2,2 \cdot 10^{-20}$	PbSO ₄	$1,6 \cdot 10^{-8}$
Ag ₂ S	$6,0 \cdot 10^{-50}$	CuS	$6,3 \cdot 10^{-36}$	PbS	$2,5 \cdot 10^{-27}$
Al(OH) ₃	$1,0 \cdot 10^{-32}$	Fe(OH) ₂	$8,0 \cdot 10^{-16}$	Sb(OH) ₃	$4,0 \cdot 10^{-42}$
AlPO ₄	$5,8 \cdot 10^{-19}$	Fe(OH) ₃	$6,3 \cdot 10^{-38}$	Sn(OH) ₂	$6,3 \cdot 10^{-27}$
BaCO ₃	$4,0 \cdot 10^{-10}$	FeS	$5,0 \cdot 10^{-18}$	SnS	$2,5 \cdot 10^{-27}$
BaCrO ₄	$1,2 \cdot 10^{-10}$	FePO ₄	$1,3 \cdot 10^{-22}$	SrCO ₃	$1,1 \cdot 10^{-10}$
BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$	Hg ₂ Cl ₂	$1,3 \cdot 10^{-18}$	SrCrO ₄	$3,6 \cdot 10^{-5}$
Be(OH) ₂	$2,0 \cdot 10^{-14}$	Hg ₂ I ₂	$4,5 \cdot 10^{-29}$	SrSO ₄	$3,2 \cdot 10^{-7}$
Bi(OH) ₃	$3,0 \cdot 10^{-32}$	HgS	$1,6 \cdot 10^{-52}$	ZnCO ₃	$6,0 \cdot 10^{-11}$
CaF ₂	$4,0 \cdot 10^{-11}$	MgCO ₃	$2,1 \cdot 10^{-5}$	Zn(OH) ₂	$1,2 \cdot 10^{-17}$
Ca ₃ (PO ₄) ₂	$2,0 \cdot 10^{-29}$	Mg ₃ (PO ₄) ₂	$1,0 \cdot 10^{-13}$	ZnS	$1,6 \cdot 10^{-24}$

Константы нестойкости комплексных ионов

Уравнение диссоциации	$K_{\text{нест}}$
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{CN}^-$	$1,1 \cdot 10^{-21}$
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3$	$9,3 \cdot 10^{-8}$
$[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{NO}_2^-$	$1,8 \cdot 10^{-3}$
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$1,1 \cdot 10^{-13}$
$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 4\text{CN}^-$	$7,8 \cdot 10^{-18}$
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$7,6 \cdot 10^{-8}$
$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 4\text{CN}^-$	$5,0 \cdot 10^{-29}$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$2,1 \cdot 10^{-13}$
$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{CN}^-$	$4,0 \cdot 10^{-42}$
$[\text{Hg}(\text{CNS})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{CNS}^-$	$1,0 \cdot 10^{-22}$
$[\text{HgBr}_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{Br}^-$	$1,0 \cdot 10^{-21}$
$[\text{HgCl}_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{Cl}^-$	$8,5 \cdot 10^{-16}$
$[\text{HgI}_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 4\text{I}^-$	$1,5 \cdot 10^{-30}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 6\text{CN}^-$	$1,0 \cdot 10^{-31}$
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 4\text{NH}_3$	$1,0 \cdot 10^{-9}$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 6\text{CN}^-$	$1,0 \cdot 10^{-24}$

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы
в водных растворах по отношению к нормальному
водородному электроду

Уравнения полуреакции	Потенциал, В
$\text{SO}_4^{2-} + 2e^- + \text{H}_2\text{O} = \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,93
$\text{Se} + 2e^- = \text{Se}^{2-}$	-0,92
$\text{P} + 3e^- + 3\text{H}_2\text{O} = \text{PH}_3\uparrow + 3\text{OH}^-$	-0,89
$\text{H}_2\text{SeO}_3 + 4e^- + 4\text{H}^+ = \text{Se} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,74
$\text{AsO}_4^{3-} + 2e^- + 2\text{H}_2\text{O} = \text{AsO}_2^- + 4\text{OH}^-$	-0,71
$\text{S} + 2e^- = \text{S}^{2-}$	-0,47
$\text{H}_3\text{PO}_4 + 5e^- + 5\text{H}^+ = \text{P} + 4\text{H}_2\text{O}$	-0,41
$\text{Se} + 2e^- + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{Se}$	-0,40
$\text{H}_3\text{PO}_4 + 2e^- + 2\text{H}^+ = \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-0,28
$\text{NO}_3^- + 3e^- + 2\text{H}_2\text{O} = \text{NO} + 4\text{OH}^-$	-0,14
$\text{CrO}_4^{2-} + 3e^- + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Cr}(\text{OH})_3\downarrow + 5\text{OH}^-$	-0,13
$\text{O}_2 + 2e^- + \text{H}_2\text{O} = \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$	-0,08
$2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2$	0,00
$\text{NO}_3^- + 2e^- + \text{H}_2\text{O} = \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	0,01
$\text{SO}_4^{2-} + 8e^- + 8\text{H}^+ = \text{S}^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,15
$\text{Sn}^{4+} + 2e^- = \text{Sn}^{2+}$	0,15
$\text{Cu}^{+2} + e^- = \text{Cu}^+$	0,16
$\text{S} + 2e^- + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{S}$	0,14
$\text{SO}_4^{2-} + 2e^- + 4\text{H}^+ = \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0,17
$2\text{IO}_3^- + 10e^- + 6\text{H}_2\text{O} = \text{I}_2 + 12\text{OH}^-$	0,21
$\text{IO}_3^- + 6e^- + 3\text{H}_2\text{O} = \text{I}^- + 6\text{OH}^-$	0,26
$\text{SO}_4^{2-} + 6e^- + 8\text{H}^+ = \text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,35
$2\text{ClO}^- + 2e^- + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Cl}_2 + 4\text{OH}^-$	0,40
$\text{O}_2 + 4e^- + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{OH}^-$	0,40
$2\text{IO}^- + 2e^- + 2\text{H}_2\text{O} = \text{I}_2 + 4\text{OH}^-$	0,45
$\text{NiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^-$	0,49
$\text{I}_2 + 2e^- = 2\text{I}^-$	0,54
$\text{ClO}_4^- + 8e^- + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Cl}^- + 8\text{OH}^-$	0,56

$\text{MnO}_4^- + e^- = \text{MnO}_4^{2-}$	0,56
$\text{O}_2 + 2e^- + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}_2$	0,68
$\text{BrO}^- + 2e^- + \text{H}_2\text{O} = \text{Br}^- + 2\text{OH}^-$	0,76
$\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+}$	0,77
$\text{NO}_3^- + e^- + 2\text{H}^+ = \text{NO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$	0,80
$\text{NO}_3^- + 8e^- + 10\text{H}^+ = \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	0,87
$\text{NO}_3^- + 2e^- + 3\text{H}^+ = \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0,94
$\text{CrO}_4^{2-} + 3e^- + 4\text{H}^+ = \text{CrO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O}$	0,95
$\text{Br}_2 + 2e^- = 2\text{Br}^-$	1,09
$\text{ClO}_4^- + 2e^- + 2\text{H}^+ = \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	1,19
$\text{O}_2 + 4e^- + 4\text{H}^+ = 2\text{H}_2\text{O}$	1,23
$\text{MnO}_2 + 2e^- + 4\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,23
$2\text{NO}_3^- + 10e^- + 12\text{H}^+ = \text{N}_2\uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$	1,24
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6e^- + 14\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1,33
$\text{Cl}_2 + 2e^- = 2\text{Cl}^-$	1,36
$\text{ClO}_4^- + 8e^- + 8\text{H}^+ = \text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	1,38
$\text{BrO}_3^- + 6e^- + 6\text{H}^+ = \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,45
$\text{ClO}_3^- + 6e^- + 6\text{H}^+ = \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,45
$\text{PbO}_2 + 2e^- + 2\text{H}^+ = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,46
$\text{CrO}_4^{2-} + 3e^- + 8\text{H}^+ = \text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,48
$\text{HClO} + \text{H}^+ + 2e^- = \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1,50
$\text{HClO}_2 + 4e^- + 3\text{H}^+ = \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	1,57
$\text{MnO}_4^- + 5e^- + 8\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,51
$2\text{BrO}_3^- + 10e^- + 12\text{H}^+ = \text{Br}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1,52
$\text{MnO}_4^- + 3e^- + 4\text{H}^+ = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,69
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2e^- + 2\text{H}^+ = 2\text{H}_2\text{O}$	1,77
$\text{Co}^{3+} + e^- = \text{Co}^{2+}$	1,81
$\text{BrO}_4^- + 2e^- + 2\text{H}^+ = \text{BrO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	1,76
$\text{O}_3 + 2e^- + 2\text{H}^+ = \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,07
$\text{MnO}_4^{2-} + 2e^- + 4\text{H}^+ = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	2,26
$\text{F}_2 + 2e^- = 2\text{F}^-$	2,87

ЛИТЕРАТУРА

1. *Аранская, О.С.* Сборник задач и упражнений по химической технологии и биотехнологии / О.С. Аранская. Минск, 1989.
2. *Ахметов, Н.С.* Общая и неорганическая химия / Н.С. Ахметов. М., 1998.
3. *Богатиков, А.Н.* Сборник задач, вопросов и упражнений по общей и неорганической химии / А.Н. Богатиков [и др.]. Минск, 2002.
4. *Будруджак, П.* Задачи по химии / П. Будруджак. М., 1989.
5. *Витинг, Л.М.* Задачи и упражнения по общей химии / Л.М. Витинг, Л.А. Резницкий. М., 1976.
6. *Волков, А.И.* Программированный контроль текущих знаний по общей химии / А.И. Волков, И.М. Жарский, О.Н. Комшилова. Минск, 1988.
7. *Глинка, Н.Л.* Задачи и упражнения по общей химии / Н.Л. Глинка. Л., 1986.
8. *Гольбрайх, З.Е.* Сборник задач и упражнений по химии / З.Е. Гольбрайх, Е.И. Маслов. М., 2004.
9. *Даниэльс, Ф.* Физическая химия / Ф. Даниэльс, Р. Альберти. М., 1967.
10. *Ерыгин, Д.П.* Методика решения задач по химии / Д.П. Ерыгин, Е.А. Шишкин. М., 1989.
11. *Жарский, И.М.* Теоретические основы химии: сборник задач / И.М. Жарский, А.Л. Кузьменко, С.Е. Орехова. Минск, 2004.
12. *Журин, А.А.* Как решать задачи по химии / А.А. Журин. М., 2002.
13. *Зайцев, О.С.* Общая химия / О.С. Зайцев. М., 1998.
14. *Зайцев, О.С.* Химическая термодинамика / О.С. Зайцев. М., 1973.
15. *Киреев, В.А.* Курс физической химии / В.А. Киреев. М., 1956.
16. *Князев, Д.А.* Неорганическая химия / Д.А. Князев, С.Н. Смарицын. М., 1990.
17. *Комарь, Н.П.* Основы качественного химического анализа / Н.П. Комарь. Харьков, 1955.
18. *Лидин, Р.А.* Справочник по неорганической химии: константы неорганических веществ / Р.А. Лидин, Л.Л. Андреева, В.А. Молочко. М., 1987.
19. *Меркушева, С.А.* Методика решения задач по аналитической химии / С.А. Меркушева. Минск, 1985.
20. Неорганическая химия / под ред. Ю.Д. Третьякова. М., 2004. В 2 т.: Т. 1.
21. Общая химия в формулах, определениях, схемах / под ред. В.Ф. Тикавого. Минск, 1996.
22. *Олех, Н.А.* Методы решения задач (агультны курс аналітычнай хіміі): вучэбны дапаможнік / Н.А. Олех. Минск, 1994.
23. *Пак, М.С.* Алгоритмика при изучении химии / М.С. Пак. М., 2000.
24. *Рабинович, В.А.* Краткий химический справочник / В.А. Рабинович, З.Я. Хавин. СПб., 1994.

25. *Свиридов, В.В.* Задачи, вопросы и упражнения по общей и неорганической химии / В.В. Свиридов, Г.А. Попкович, Г.И. Васильева. Минск, 1989.
26. *Свиридов, В.В.* Задачи и упражнения по химической термодинамике и кинетике / В.В. Свиридов, Г.А. Попкович, Г.И. Васильева. Минск, 1975.
27. *Свиридов, В.В.* Сборник задач и упражнений по неорганической химии / В.В. Свиридов [и др.]. Минск, 1985.
28. *Соколовская, Е.М.* Программированные задачи по общей химии / Е.М. Соколовская, О.С. Зайцев, А.А. Дитятьев. М., 1977.
29. *Степин, Б.Д.* Неорганическая химия / Б.Д. Степин, А.А. Цветков. М., 1994.
30. *Суворов, А.В.* Общая химия / А.В. Суворов, А.Б. Никольский. Спб., 1997.
31. *Уэндландт, У.* Термические методы анализа / У. Уэндландт. М., 1978.
32. *Цитович, И.К.* Методика решения расчетных задач по химии / И.К. Цитович, П.Н. Протасов. М., 1983.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
1. Приготовление и способы выражения состава растворов	5
1.1. Приготовление раствора путем растворения вещества в растворителе	8
1.2. Приготовление раствора заданного состава путем добавления вещества к раствору	14
1.3. Приготовление раствора путем добавления растворителя к раствору	19
1.4. Приготовление раствора путем смешения двух растворов ..	21
1.5. Выражение состава раствора разными способами	23
2. Энергетика химических реакций	26
2.1. Энергетические расчеты, основанные на законе Гесса	30
2.2. Расчет изменения энтальпии в ходе химической реакции по стандартным энтальпиям образования веществ	31
2.3. Расчет изменения энтальпии химической реакции по стандартным энтальпиям сгорания веществ	33
2.4. Расчет изменения энтальпии химической реакции по энергиям химических связей	34
2.5. Расчет изменения энтальпии химической реакции с использованием цикла Борна-Габера	35
2.6. Расчет изменения энтальпии процессов, протекающих в растворах	40
2.7. Учет влияния температуры на изменение энтальпии химической реакции	42
2.8. Расчет изменения энтропии в ходе химических процессов ..	44
2.9. Расчет изменения изобарно-изотермического потенциала в ходе химических процессов	47
2.10. Определение направления протекания химической реакции	50
3. Химическая кинетика	55
3.1. Кинетические расчеты, основанные на законе действующих масс	57
3.2. Зависимость скорости химической реакции от температуры	61
3.3. Химическое равновесие	64
4. Равновесия в водных растворах электролитов	73
4.1. Равновесия в растворах сильных электролитов	76
4.2. Равновесия в растворах слабых электролитов	82
4.3. Равновесия в буферных растворах	89
4.4. Равновесия в растворах малорастворимых веществ	92

4.5. Гидролиз солей	98
4.6. Равновесия в растворах комплексных соединений.	104
5. Окислительно-восстановительные процессы	109
5.1. Расчет величины окислительно-восстановительного потенциала	110
5.2. Вычисления, основанные на экспериментально установленной величине электродного потенциала	115
5.3. Вычисление термодинамических и равновесных характеристик окислительно-восстановительных систем	117
Приложения	120
Приложение 1. Константы диссоциации слабых электролитов при 25 °С.	120
Приложение 2. Произведения растворимости малорастворимых солей	121
Приложение 3. Константы нестойкости комплексных ионов	122
Приложение 4. Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы в водных растворах по отношению к нормальному водородному электроду	123
Литература	125

Учебное издание

**Василевская Елена Ивановна
Свиридова Татьяна Викторовна**

МЕТОДЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ ПО ОБЩЕЙ ХИМИИ

Учебное пособие

Редактор *А.В. Новикова*
Художественный редактор *В.А. Ярошевич*
Технический редактор *Н.А. Лебедевич*
Корректор *Т.К. Хваль*
Компьютерная верстка *М.В. Бригер*

Подписано в печать 24.07.2007. Формат 84×108/32. Бумага офсетная. Гарнитура «Nimbus». Офсетная печать. Усл. печ. л. 6,72. Уч.-изд. л. 5,74. Тираж 1500 экз. Заказ 1895.

Республиканское унитарное предприятие «Издательство «Высэйшая школа»»,
ЛИ № 02330/0131768 от 06.03.2006. 220048, Минск, проспект Победителей, 11.
<http://vshph.com>

Республиканское унитарное предприятие «Типография «Победа»»,
222310, Молодечно, ул. Тавлая, 11.