

# **ХИМИЯ**

*Методические указания к практическим занятиям  
для студентов специальности 08.05.01*

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГ  
2022**

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования  
Санкт-Петербургский горный университет

Кафедра общей химии

# ХИМИЯ

*Методические указания к практическим занятиям  
для студентов специальности 08.05.01*

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ  
2022

УДК 546 (073)

**ХИМИЯ:** Методические указания к практическим занятиям / Санкт-Петербургский горный университет. Сост.: *А.А. Кужаева, П.В. Згонник*, СПб, 2022. 53 с.

Изложены краткие теоретические положения и приведены примеры решения практических задач по общей химии.

Предназначены для студентов, обучающихся по специальности 08.05.01 «Строительство уникальных зданий и сооружений».

Научный редактор доц. *К.Г. Караян*

Рецензент к.х.н, *А.В. Калинин* старший научный сотрудник ФГУП НИИСК

© Санкт-Петербургский  
горный университет , 2022

## **Введение**

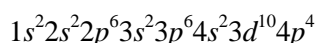
Предлагаемые методические указания предназначены для студентов специальности 08.05.04 «Строительство уникальных зданий и сооружений», изучающих дисциплину «Химия». В издании приведены краткая теория и практические задания по различным разделам общей, а именно: строение атомов химических элементов, основные классы неорганических соединений, стехиометрические и газовые законы, способы выражения концентрации растворов, водородный показатель, гидролиз, окислительно-восстановительные реакции.

## 1. Строение атома

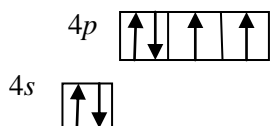
*Пример 1.* Составить электронную формулу и графическую схему заполнения электронами валентных орбиталей: а) элемента Se в основном и возбуждённых состояниях, б) иона  $\text{Se}^{2-}$ . Исходя из строения атома, указать характерные валентности и степени окисления Se.

*Решение.*

а) Согласно Периодической системе элементов Д. И. Менделеева, атом Se имеет 34 электрона. В соответствии с правилом Клечковского и с учётом максимального числа электронов на подуровнях, электронная формула атома Se в основном состоянии будет записываться следующим образом:



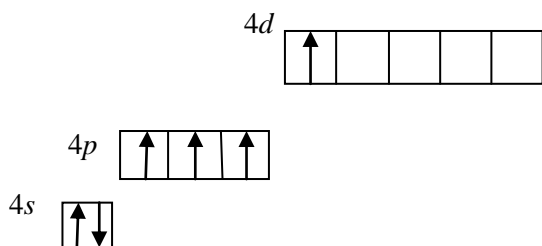
Поскольку селен, согласно его положению в Периодической системе, относится к  $p$ -элементам и находится в 4 периоде, валентными электронами будут электроны, находящиеся на подуровнях 4s и 4p. Таким образом, конфигурация валентных электронов атома селена –  $4s^2 4p^4$ . Графически эту конфигурацию, с учётом соблюдения правила Хунда, можно представить следующим образом:



Данной конфигурации соответствует валентность, равная двум, и степени окисления, равные +2 (если атом Se соединяется с более электроотрицательными атомами) и -2 (если атом Se соединяется с менее электроотрицательными атомами).

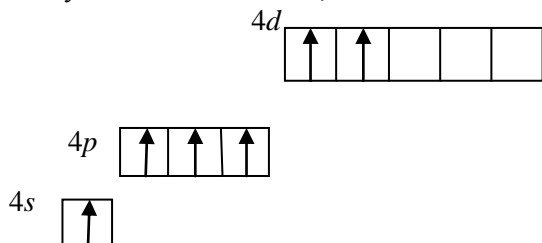
При возбуждении атома Se должно произойти распаривание валентных электронов. Поскольку вакантных (пустых) 4s- и 4p-

орбиталей в атоме Se нет, возбуждающиеся электроны должны переходить на вакантную  $4d$ -орбиталь. Согласно графической схеме, в атоме Se имеются две пары спаренных валентных электронов: одна пара – на  $4s$ -подуровне и одна – на  $4p$ -подуровне. При возбуждении эти пары электронов будут распариваться последовательно. Поскольку разница энергий подуровней  $4p$  и  $4d$  меньше, чем между подуровнями  $4s$  и  $4d$ , для возбуждения  $4p$ -электронов требуется меньшая энергия, чем для  $4s$ -электронов. Поэтому сначала при возбуждении будут распариваться  $4p$ -электроны и реализуется первое возбуждённое состояние, обозначаемое  $Se^*$ :



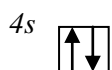
Конфигурация валентных электронов  $Se^* - 4s^2 4p^3 4d^1$ . Данной конфигурации соответствует валентность, равная 4, и степень окисления, равная +4 (при переходе  $s$ - или  $p$ -электронов на  $d$ -орбиталь, где электрон относительно слабо связан с ядром, отрицательные степени окисления не реализуются).

При подаче к атому Se дополнительного количества энергии происходит и распаривание  $4s$ -электронов, и реализуется второе возбуждённое состояние,  $Se^{**}$ :



Конфигурация валентных электронов  $\text{Se}^{**} - 4s^1 4p^3 4d^2$ .  
 Данной конфигурации соответствует валентность, равная 6, и степень окисления +6.

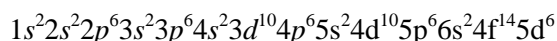
б) Для получения электронной формулы иона  $\text{Se}^{2-}$  к электронной структуре основного состояния атома Se следует добавить два электрона. Эти два электрона попадут на наиболее низкий по энергии доступный подуровень, то есть на подуровень 4p. Таким образом, на 4p-подуровне окажется 6 электронов и электронная формула  $\text{Se}^{2-}$  будет выглядеть как  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6$ , а графическая схема заполнения валентных орбиталей:



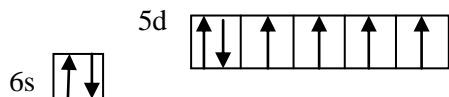
*Пример 2.* Составить электронную формулу и графическую схему заполнения электронами валентных орбиталей: а) элемента Os в основном и возбуждённых состояниях, б) иона  $\text{Os}^{4+}$ . Указать возможные валентности и степени окисления Os.

*Решение.*

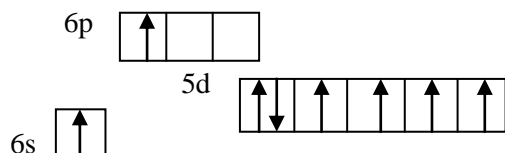
а) Согласно Периодической системе элементов Д. И. Менделеева, атом Os имеет 76 электронов. В соответствии с правилом Клечковского и с учётом максимального числа электронов на подуровнях, электронная формула атома Os в основном состоянии будет записываться следующим образом:



Os относится к d-элементам и находится в 6 периоде; следовательно, валентными электронами для Os будут электроны, находящиеся на орбиталях 5d и 6s. Таким образом, конфигурация валентных электронов Os –  $5d^6 6s^2$ . Графически эту конфигурацию, с учётом соблюдения правила Хунда, можно представить следующим образом:

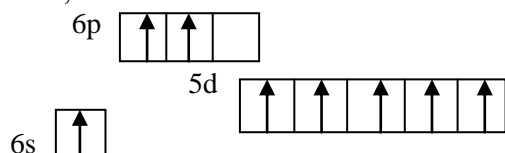


В данном состоянии осмий может образовать до четырёх связей. Обычно при образовании соединений d-элементов s-электроны распариваются, что соответствует в данном случае первому возбуждённому состоянию осмия, Os\*. При этом 6s-электроны перейдут на подуровень 6p:



Конфигурация валентных электронов Os\* –  $5d^6 6s^1 6p^1$ . В данном состоянии осмий может проявлять валентность от 2 (если ни один d-электрон не образует связи) до 6 (если все неспаренные d-электроны задействованы в образовании связей). Поскольку осмий – d-элемент, обладающий низкой электроотрицательностью, он будет проявлять положительные степени окисления, т. е. от +2 до +6.

Поскольку 5d-электроны также являются валентными, при подаче дополнительного количества энергии они тоже могут распариться, при этом один из электронов перейдёт на ближайшую по энергии 6p-орбиталь. Образуется второе возбуждённое состояние осмия, Os\*\*:

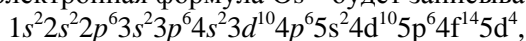


Конфигурация валентных электронов Os\*\* –  $5d^5 6s^1 6p^2$ . В этом случае максимальная валентность Os будет равна 8, а максимальная степень окисления +8.

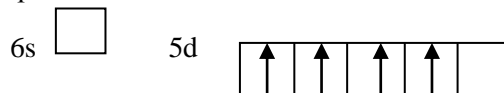
б) Для получения электронной формулы иона Os<sup>4+</sup> из электронной структуры основного состояния атома Os следует изъять четыре электрона. При этом следует учесть тот факт, что при ионизации d-элементов энергетический подуровень ns становится выше, чем (n-1)d, а потому первыми должны уйти два 6s-электрона.



Ещё два электрона уходят с подуровня 5d. Таким образом, электронная формула  $\text{Os}^{4+}$  будет записываться как:



а электронно-графическая схема заполнения валентных орбиталей, в соответствии с правилом Хунда, будет выглядеть следующим образом:



## 2. Основные классы и номенклатура неорганических соединений

Состав сложных веществ, образуемых химическими элементами, напрямую связан со степенью окисления этих элементов. Высшая степень окисления элемента равна максимальному количеству электронов, которое способен отдать элемент. Для элементов главных подгрупп (кроме O и F) высшая степень окисления равна числу валентных электронов и, следовательно, равна номеру группы, причём для s-элементов это – единственная характерная степень окисления в соединениях.

Низшая степень окисления (для p-элементов 4 – 7 групп) равна  $N-8$ , где N – номер группы.

Кроме того, элементы могут иметь промежуточные степени окисления. Это обычно происходит в том случае, когда элемент отдаёт на образование связей лишь часть валентных электронов. Как правило, у p-элементов особенно устойчива промежуточная степень окисления, равная  $N-2$  (что соответствует состоянию, когда внешние s-электроны не распариваются). Для галогенов в той или иной степени характерны все нечётные положительные степени окисления: +1, +3, +5, +7.

Для p-элементов 3 группы характерна высшая степень окисления +3, однако элемент бор в соединении с металлами способен проявлять отрицательную степень окисления -3, а для

индия и особенно таллия, наряду со степенью окисления +3, характерна промежуточная степень окисления +1.

В случае d-элементов разнообразие возможных степеней окисления повышается, поскольку неспаренные d-электроны могут образовать, а могут и не образовать связей. Высшая степень окисления d-элементов от 2 до 7 групп равна номеру группы, но дальше эта закономерность нарушается. Наиболее часто реализующиеся степени окисления различных d-элементов следует запомнить: для Cr +2 (редко), +3 и +6; для Mn +2, +3 (редко), +4, +6 и +7; для Fe +2, +3 и +6 (редко); для Co и Ni +2 и +3; для Cu +1, +2 и +3 (редко).

Для f-элементов 6 периода (лантаноиды) наиболее характерная степень окисления постоянна и составляет +3.

Особенно важными элементами, часто встречающимися в соединениях, являются кислород и водород. Степень окисления кислорода, как правило, постоянна и равна -2, а водород обычно (в том числе в соединениях, содержащих кислород) проявляет степень окисления +1.

Химические соединения, способные к существованию в индивидуальном виде, являются электронейтральными (незаряженными). Поэтому состав химических соединений подчиняется принципу электронейтральности: *сумма произведений числа атомов различных элементов в формуле соединения и их степени окисления равна нулю.*

**Основные классы и характерные реакции неорганических соединений.** Соединения элементов (кроме фтора) с кислородом называются *оксидами*. Сочетая формулы оксидов и формулу воды, можно получить формулы веществ, называемых *гидроксидами*, например:  $\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2 \text{NaOH}$ ;  $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$ .

Гидроксиды делятся на три класса: основные (основания), кислотные (кислоты) и амфотерные.

*Кислотами* являются соединения, способные отщеплять в воде ион  $\text{H}^+$ , а *основаниями* – отщепляющие частицу  $\text{OH}^-$ . Как правило, формулы кислот начинаются с атома водорода (например:  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), а оснований – заканчиваются группой  $\text{OH}^-$  (например:  $\text{NaOH}$ ).

Основания образуют элементы – металлы в низких степенях окисления, например: NaOH, Mg(OH)<sub>2</sub>. Кислоты образуют элементы – неметаллы (например, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>), а также металлы в высоких степенях окисления (например,  $H Mn O_4^{+7}$ ).

Гидроксиды, проявляющие одновременно свойства и основания, и кислоты, то есть способные в некоторой степени отщеплять и H<sup>+</sup>, и OH<sup>-</sup>, называются *амфотерными*. Они занимают промежуточное положение между кислотами и основаниями. Наиболее выраженные амфотерные свойства проявляют гидроксиды элементов главных подгрупп, находящихся на и чуть ниже диагонали Be – Po (Be, Al, Ga, Ge, Sn, Pb, Sb), а также некоторые гидроксиды d-элементов (например, Cr(OH)<sub>3</sub>, Zn(OH)<sub>2</sub>). Обычно формулы амфотерных гидроксидов записывают по аналогии с основаниями, однако их можно записывать и в форме кислот, например: Zn(OH)<sub>2</sub> = H<sub>2</sub>ZnO<sub>2</sub>.

Основания, хорошо растворимые в воде, называют *щелочами*. К ним относятся гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов, а также TiOH.

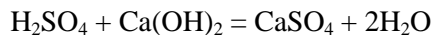
Соединения водорода с p-элементами 6 и 7 групп (представляющие собой при обычных условиях газы) при растворении в воде способны отщеплять ион водорода, то есть ведут себя так же, как кислоты, например: HCl, H<sub>2</sub>S. Поэтому данные соединения, растворённые в воде, также относят к кислотам.

Напротив, аммиак NH<sub>3</sub> при взаимодействии с водой образует ионы OH<sup>-</sup>:



Поэтому растворённый в воде аммиак относят к основаниям и часто обозначают формулой NH<sub>4</sub>OH.

При реакции основания и кислоты (*реакция нейтрализации*) водород кислоты замещается на металл с образованием воды, например:



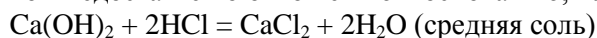
Образующееся соединение, состоящее из ионов металла и кислотного остатка, называется *солью*.

В приведённом случае (CaSO<sub>4</sub>) соль не содержит ни остаточных атомов водорода, ни гидроксогрупп. Такая соль

называется *средней*. Однако в некоторых случаях могут реализоваться и другие типы солей. Так, если не все атомы водорода кислоты заместились на металл, соль называется *кислой* (например,  $\text{NaHSO}_4$ ). Если не все гидроксогруппы основания заместились на кислотный остаток, соль называется *основной* (например,  $\text{CaOHCl}$ ). Образование кислых солей в реакции нейтрализации происходит в том случае, если кислота многоосновная<sup>1</sup>, а основание взято в относительном недостатке по сравнению с кислотой. Так, при взаимодействии  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{NaOH}$  в зависимости от исходного соотношения реагентов возможно образование как средней, так и кислой соли:



Аналогично образование основных солей происходит, если основание содержит несколько групп  $\text{OH}$ , а кислота взята в относительном недостатке по отношению к основанию, например:



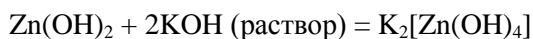
Основания, кислоты и соли, будучи в растворе, могут вступать друг с другом в реакции обмена. Такие реакции протекают, если в их результате образуется малорастворимое вещество, газ или малодиссоциированное соединение (слабый электролит), например, вода (так называемое *правило Бертолле*). Данные реакции, а также определение сильных и слабых электролитов более подробно рассматриваются в главе «Теория электролитической диссоциации. Ионно-молекулярные уравнения», стр. 47.

Амфотерные гидроксиды (и оксиды) могут реагировать как с кислотами (проявление основных свойств), так и со щелочами (проявление кислотных свойств). Однако протекание реакций амфотерных гидроксидов (и оксидов) с растворами щелочей имеет

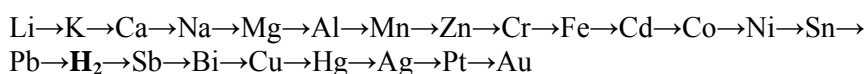
---

<sup>1</sup> *Основность* кислоты равна количеству атомов H, способных отщепляться от неё в растворе в виде ионов  $\text{H}^+$ . Так,  $\text{HNO}_3$  – одноосновная кислота,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – двухосновная и т. д. *Многоосновными* называют кислоты, имеющие основность, превышающую единицу.

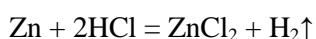
свою специфику по сравнению с обычной реакцией нейтрализации: продуктами реакции являются не простые соли, а так называемые комплексные соединения (*гидроксикомплексы*), в которых к центральному атому присоединяются несколько (обычно 4 или 6) групп OH. «Обычные» соли образуются лишь в том случае, если реакция идёт в расплаве щёлочи. Например:



Для кислот, щелочей и солей характерны реакции с металлами. Способность металлов вступать в химические реакции (их химическая активность) отражается в *электрохимическом ряду напряжений*:

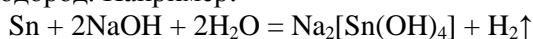


Металлы, находящиеся в электрохимическом ряду до водорода, способны при обычных условиях реагировать с кислотами в водном растворе, причём в таких реакциях образуется соль и выделяется водород (кроме реакций с азотной кислотой  $\text{HNO}_3$  и концентрированной серной кислотой  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Например:

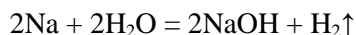


Металлы, находящиеся в электрохимическом ряду правее водорода  $\text{H}_2$ , не вытесняют водород из кислот. Поэтому их часто называют неактивными.

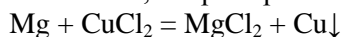
Металлы, гидроксиды которых проявляют амфотерные свойства (за исключением неактивных), реагируют также с растворами щелочей; при этом образуются гидроксикомплексы и выделяется водород. Например:



Наиболее активные металлы (включая щелочные и щелочноземельные) реагируют с чистой водой с образованием оснований:



Более активные металлы способны вытеснять менее активные из растворов их солей, например:



Следует, однако, учитывать, что данным способом невозможно получить наиболее активные металлы, поскольку они сами реагируют с водой.

**Номенклатура неорганических соединений.** Название соединения, состоящего из двух элементов, формируется с добавлением к латинскому корню более электроотрицательного элемента суффикса -ид, при этом менее электроотрицательный элемент указывается по-русски в родительном падеже (например:  $\text{K}_2\text{S}$  – сульфид калия). Если у менее электроотрицательного элемента могут быть различные положительные степени окисления, в скобках указывается его степень окисления в соединении римскими цифрами (без знака «+»), например:  $\text{SnSe}$  – селенид олова (II),  $\text{SnSe}_2$  – селенид олова (IV). Как правило, если вещество состоит из двух элементов, более электроотрицательный элемент записывается в химической формуле последним.

Латинские корни различных химических элементов, не совпадающие с русскими, приведены в нижеследующей таблице (в скобках указаны корни, используемые при составлении общепотребительных названий соединений элемента с водородом):

Элемент	Русское название	Латинский корень	Элемент	Русское название	Латинский корень
H	водород	гидр-	Cu	медь	купр-
C	углерод	карб-/карбон-	As	мышьяк	арсен-
N	азот	нитр-	Ag	серебро	аргент-
O	кислород	окс-	Sn	олово	станн-
Si	кремний	силик-/силици-	Sb	сурьма	антимон-
S	сера	сульф-	Au	золото	аур-
Mn	марганец	манган-	Hg	ртуть	меркур-
Fe	железо	ферр-	Pb	свинец	плюмб-

Названия оксидов также подчиняются вышеприведённому общему правилу. Например:  $\text{Na}_2\text{O}$  – оксид натрия,  $\text{SO}_3$  – оксид серы (VI),  $\text{SO}_2$  – оксид серы (IV).

Названия оснований (обычно также и амфотерных гидроксидов) составляются как «гидроксид элемента». Если элемент может проявлять различные положительные степени окисления, в скобках указывается его степень окисления. Например:  $\text{NaOH}$  – гидроксид натрия;  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  – гидроксид железа (II). Аммиак, растворённый в воде, часто представляют в форме  $\text{NH}_4\text{OH}$  и называют *гидроксидом аммония*.

Названия кислот и солей зависят от степени окисления центрального (кислотообразующего) элемента. Если элемент находится в высшей степени окисления, то для получения названия кислот к русскому корню элемента добавляют концовку -ная или -овая/-евая, а если в более низкой положительной степени окисления (промежуточной), то добавляют суффикс -ист. Для кислот, не содержащих кислорода, добавляют концовку «-водородная». Для солей, если кислотообразующий элемент находится в высшей степени окисления, к латинскому корню элемента добавляют суффикс -ат, для более низкой (промежуточной) степени окисления – суффикс -ит, а для отрицательной – суффикс -ид, после чего добавляют название металла в родительном падеже. Рассмотрим составление названий кислот и солей на примере серы, учитывая, что высшая степень окисления S равна +6 (номеру группы), промежуточная степень окисления равна  $6 - 2 = +4$ , а низшая  $6 - 8 = -2$ :

	высшая степень окисл.	промежуточная степень окисл.	отрицательная степень окисл.
кислоты:	$\text{H}_2\text{S}^{\text{+6}}\text{O}_4$	$\text{H}_2\text{S}^{\text{+4}}\text{O}_3$	$\text{H}_2\text{S}^{\text{-2}}$
	серная к-та	сернистая к-та	сероводородная к-та
соли:	$\text{Na}_2\text{S}^{\text{+6}}\text{O}_4$	$\text{Na}_2\text{S}^{\text{+4}}\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{S}^{\text{-2}}$
	сульфат натрия	сульфит натрия	сульфид натрия

Для галогенов, в отличие от остальных р-элементов, характерно большое количество промежуточных степеней окисления. Поэтому в случае галогенов применяют особые названия, которые следует запомнить:

ст. ок.	+7	+5	+3	+1
кислоты:	$\text{HClO}_4$	$\text{HClO}_3$	$\text{HClO}_2$	$\text{HClO}$
	хлорная кислота	хлорноватая кислота	хлористая кислота	хлорноватистая кислота
соли:	$\text{NaClO}_4$	$\text{NaClO}_3$	$\text{NaClO}_2$	$\text{NaClO}$
	<b>перхлорат</b> натрия	хлорат натрия	хлорит натрия	<b>гипохлорит</b> натрия

Для элементов побочной подгруппы 7 группы (Mn, Tc, Re) в названии их солей, где данные элементы проявляют высшую степень окисления + 7, также принято добавлять приставку пер- и суффикс -ат. Простой суффикс -ат (без приставки пер-) в этом случае используют для более низкой степени окисления +6. Например:  $\text{KMnO}_4$  – перманганат калия;  $\text{Na}_2\text{MnO}_4$  – манганат натрия.

Кислоты HCl и HF также имеют общеупотребительные тривиальные названия, а именно: HCl – соляная; HF – плавиковая.

Углерод и азот образуют устойчивый ион  $\text{CN}^-$ , называемый цианид-ионом, а сама группа CN называется цианогруппой. Соответствующая кислота HCN имеет название циановодородная или синильная, а её соли называются цианидами, например: KCN – цианид калия. Цианиды способны присоединять кислород и серу. Соответствующая кислота HCNO называется циановой, а кислота HCNS – тиоциановой или роданистоводородной. Аналогично соли циановой кислоты называются цианатами, а соли тиоциановой кислоты – тиоцианатами или роданидами. Например, NaCNO – цианат натрия; KCNS – тиоцианат (роданид) калия.



Частица  $\text{NH}_4^+$ , образуемая в результате взаимодействия аммиака и воды (или кислот), получила название *иона аммония*. Данный ион, как и типичные металлы, способен образовывать соли, например:  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  – нитрат аммония.

К названию кислой соли добавляют приставку гидро-, а основной – гидроксо-; количество атомов водорода или гидроксогрупп (если их больше 1) указывают приставкой, соответствующей греческому числительному: ди-, три- и т. д. Приставку «гидроксо-» лучше ставить перед названием металла, а не кислотного остатка. Например:  $\text{NaHCO}_3$  – гидрокарбонат натрия,  $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$  – хлорид дигидроксоалюминия.

Некоторые основные соли способны отщеплять молекулу (или молекулы) воды, при этом образуются соли типа  $\text{MO}_n\text{A}_m$  (где А – кислотный остаток), содержащие устойчивый ион  $\text{MO}_n^{z+}$ . Для названия такого иона к латинскому корню элемента добавляют концовку -ил, например:  $\text{BiO}^+$  – ион висмута. Соответствующим образом называют и сами соли, образованные данными ионами, например:  $\text{BiONO}_3$  – нитрат висмута.

Иногда одной и той же степени окисления элемента соответствуют сразу две кислоты, например:  $\text{HPO}_3^{+5}$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4^{+5}$  (различаются на одну молекулу воды). В этом случае к названию кислоты с меньшим количеством атомов кислорода (или её соли) добавляется приставка мета-, а с большим – приставка орто-, например:  $\text{HPO}_3$  – метафосфорная кислота,  $\text{K}_3\text{PO}_4$  – ортофосфат калия.

Кислоты могут содержать и более одного атома центрального элемента. Зачастую в этих случаях процесс образования кислоты можно условно представить, как соединение двух молекул кислоты, сопровождаемое отщеплением молекулы воды, например:  $2\text{H}_2\text{CrO}_4 = \text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{CrO}_4 = \text{H}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10} + \text{H}_2\text{O}$  и т. д. К названиям подобных кислот (а также их солей) добавляется приставка, обозначающая греческое числительное, соответствующее числу атомов центрального

элемента (ди-, три-, тетра- и т. д.). Например,  $\text{H}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{+6}$  – трихромовая кислота,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5^{+4}$  – дисульфит калия.

Для кислорода характерно образование частицы  $\text{O}_2^{2-}$ . Данный ион, а также его производные получили название *пероксид*. Например:  $\text{H}_2\text{O}_2$  – пероксид водорода,  $\text{Na}_2\text{O}_2$  – пероксид натрия. В пероксидах заряд -2 распределён по двум атомам кислорода, а потому степень окисления кислорода равна -1.

Иногда атомы серы (со степенью окисления -2) могут замещать атомы кислорода в кислотах и солях. Например:  $\text{H}_2\text{CO}_2\text{S}$  (один атом серы заместил кислород в угольной кислоте  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ),  $\text{H}_2\text{CS}_3$  (три атома серы заместили атомы кислорода в  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ),  $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{S}$  или  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (один атом серы заместил кислород в сульфате натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Название таких кислот или солей производится от названий «исходных» кислот или солей с добавлением приставки *тио-*. Количество заместившихся атомов серы (если их больше одного) указывают греческим числительным. Например:  $\text{H}_2\text{CO}_2\text{S}$  – тиоугольная кислота,  $\text{H}_2\text{CS}_3$  – тритиоугольная кислота;  $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{S}$  ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) – тиосульфат натрия.

В некоторых случаях возможно образование солей, содержащих ионы двух разных металлов. Такие соли называют *двойными*. В названии таких солей указываются оба иона металла через дефис (в алфавитном порядке). Например:  $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$  – сульфат калия-натрия.

Некоторые соли могут, напротив, содержать несколько кислотных остатков при одном ионе металла. Такие соли называют *смешанными*. В названии таких солей указываются оба кислотных остатка через дефис (в алфавитном порядке), например:  $\text{PbBrF}$  – бромид-фторид свинца.

Некоторые соединения могут присоединять к себе молекулы воды, при этом оставаясь твёрдыми веществами, например:  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Такие соединения называются *кристаллогидратами*. Количество молекул воды указывается греческим числительным, в данном случае: декагидрат карбоната натрия.

### 3. Стехиометрические расчёты

Атомы, а также молекулы веществ имеют чрезвычайно малую массу. В связи с этим в химии при расчётах обычно не пользуются массой одного атома (молекулы), а используют специальную величину, называемую *количеством вещества*. Единицей измерения количества вещества является *моль*. Один моль – это количество вещества, содержащее столько же частиц вещества (молекул, атомов или ионов), сколько их содержится в 12 г изотопа углерода  $^{12}\text{C}$ . Это число называется *числом Авогадро*  $N_A$ ; оно примерно равно  $6 \cdot 10^{23}$ . Таким образом, 1 моль любого вещества можно рассматривать как набор из  $6 \cdot 10^{23}$  частиц.

Поскольку один моль различных веществ содержит одинаковое число частиц, соотношение чисел молей этих веществ равно соотношению числа соответствующих частиц. Например, в одной молекуле  $\text{NH}_3$  содержится один атом азота и три атома водорода, а значит, в одном моле  $\text{NH}_3$  содержится один моль N и три моля H.

Масса одного моля называется *молярной массой*. Она численно равна соответствующей относительной атомной (молекулярной) массе вещества по Периодической системе Д. И. Менделеева и выражается в г/моль. Количество вещества  $n$ , масса  $m$  и молярная масса  $M$  связаны следующим уравнением:

$$n = m/M$$

Зная молярную массу элементов и образуемых ими химических веществ, можно решать различные практические задачи, а именно, производить расчёт массовой доли элемента в веществе или, наоборот, определять формулы веществ на основании массовых долей элементов (см. примеры).

Поскольку количество молей любого вещества по определению пропорционально количеству атомов (молекул), коэффициенты в уравнении химической реакции (они также называются *стехиометрическими коэффициентами*<sup>1</sup>) относятся не

---

<sup>1</sup> *Стехиометрия* – раздел химии, изучающий соотношения реагирующих веществ в химических реакциях.

только к молекулам (атомам), но и к молям. Таким образом, зная стехиометрические коэффициенты реакции и молярные массы веществ, можно определить, в каких массовых соотношениях они будут вступать в реакции (см. примеры 5 – 7).

Отдельного внимания заслуживают реакции, протекающие с выделением (поглощением) газообразных веществ (см. примеры 8 – 10).

Объём, занимаемый идеальным газом, связан с количеством вещества этого газа согласно уравнению Менделеева – Клапейрона:

$$pV = nRT = \frac{m}{M}RT,$$

где  $p$  – давление газа,  $V$  – его объём,  $T$  – абсолютная температура. (В обычных условиях газы, как правило, можно рассматривать как идеальные). В этом уравнении  $p$  выражается в Па, а  $V$  – в м<sup>3</sup>. Перевод давления в Па из других единиц осуществляется, исходя из следующего соотношения:

$$1 \text{ атм} = 760 \text{ мм рт. ст.} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па.}$$

При *нормальных условиях* (сокращённо н. у.;  $p = 1$  атм и  $T = 273,15$  К (0 °С)) величина  $V/n$  для газов равна 22,4 л/моль, т. е. 1 моль любого газа занимает при н. у. объём 22,4 л.

Если поместить два газа под одинаковыми температурой и давлением, то отношение их плотностей называют *относительной плотностью* газа 1 по газу 2 и обозначают  $D_2$ . Из уравнения Менделеева – Клапейрона следует, что относительная плотность равна отношению молярных масс газов:

$$D_2 = M_1/M_2$$

Таким образом, зная относительную плотность неизвестного газа по какому-либо другому газу (например, водороду), можно вычислить молярную массу этого газа:

$$M_1 = M_2 D_2.$$

Зачастую определяют относительную плотность по воздуху, при этом средняя молярная масса воздуха принимается равной 29 г/моль.

Если рассматривается смесь газов, давление каждого газа называется *парциальным давлением*. Для идеальных газов справедлив закон *Дальтона*:

Общее давление газовой смеси равно сумме парциальных давлений газов, составляющих смесь.

При этом парциальное давление  $p_i$  каждого газа пропорционально мольной (объёмной) доле  $x_i$  этого газа в смеси:

$$p_i = x_i P_{\text{общ.}}$$

При решении практических задач на рассматриваемые темы молярные массы веществ можно округлять до целых единиц или до десятых долей – в зависимости от требуемой точности.

*Пример 1.* Найти процентное содержание (по массе) железа в соединении  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Сколько железа можно теоретически получить из 16 кг руды, содержащей 90%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ?

*Решение.* В 1 молекуле (формульной единице)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  содержится 2 атома Fe. Это означает, что в 1 моль  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  содержится

$$2 \text{ моль Fe, т.е. } \frac{n(\text{Fe})}{n(\text{Fe}_2\text{O}_3)} = 2.$$

Найдём также молярные массы железа и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ :

$$M(\text{Fe}) \approx 56 \text{ г/моль};$$

$$M(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 2M(\text{Fe}) + 3M(\text{O}) \approx 2 \cdot 56 + 3 \cdot 16 = 160 \text{ г/моль}.$$

Таким образом, процентное содержание (обозначим его буквой  $\omega$ ) железа в соединении равно

$$\omega(\text{Fe}) = \frac{m(\text{Fe})}{m(\text{Fe}_2\text{O}_3)} \cdot 100\% = \frac{n(\text{Fe})}{n(\text{Fe}_2\text{O}_3)} \cdot \frac{M(\text{Fe})}{M(\text{Fe}_2\text{O}_3)} \cdot 100\% = 2 \cdot \frac{56}{160} \cdot 100\% = 70\%$$

Найдём теперь массу  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , содержащуюся в 16 кг руды:

$$m(\text{Fe}_2\text{O}_3) = m_{\text{руды}} \cdot 90\% / 100\% = 16 \cdot 0,9 = 14,4 \text{ кг}.$$

Следовательно, масса железа, которую можно получить из 16 кг руды, равна

$$m(\text{Fe}) = m(\text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot \omega(\text{Fe}) / 100\% = 14,4 \cdot 70 / 100 \approx 10,1 \text{ кг}.$$

На практике также решают обратные задачи, а именно, на основании известного процентного состава вещества находят его формулу. Обычно таким способом находят так называемую *простейшую формулу*, т. е. формулу с наименьшими целыми численными индексами. Как правило, для твёрдых неорганических веществ простейшая формула оказывается в то же время и истинной.

*Пример 2.* Соединение состоит из калия, серы и кислорода, причём содержание калия (по массе) – 35,2%, а серы – 28,8%. Найти формулу вещества.

*Решение.* В соответствии с определением понятия «моль», соотношение числа атомов различных элементов в соединении равно соотношению количества молей этих элементов. Найдём данное соотношение. Обозначим процентное содержание элемента в веществе буквой  $\omega$ . Пусть всего имеется 100 г вещества; тогда

$$m(K) = \omega(K) \cdot m(\text{в-ва}) / 100\% = 0,352 \cdot 100 = 35,2 \text{ г};$$

$$m(S) = \omega(S) \cdot m(\text{в-ва}) / 100\% = 0,288 \cdot 100 = 28,8 \text{ г}.$$

По разности найдём массу кислорода:

$$m(O) = m(\text{в-ва}) - m(K) - m(S) = 100 - 35,2 - 28,8 = 36,0 \text{ г}.$$

Далее рассчитаем количество молей данных элементов:

$$n(K) = m(K) / M(K) = 35,2 / 39,1 = 0,90 \text{ моль};$$

$$n(S) = m(S) / M(S) = 28,8 / 32,1 = 0,90 \text{ моль};$$

$$n(O) = m(O) / M(O) = 36,0 / 16,0 = 2,25 \text{ моль}.$$

Таким образом,

$$n(K):n(S):n(O) = 0,90:0,90:2,25.$$

Чтобы перевести данное соотношение в целые числа, разделим каждое из этих чисел на минимальное из них, то есть на 0,90. Тогда

$$n(K):n(S):n(O) = 1:1:2,5.$$

Чтобы избавиться от дробного числа (2,5), умножим все рассчитанные коэффициенты на 2. Окончательно получим:

$$n(K):n(S):n(O) = 2:2:5.$$

Следовательно, формула соединения –  $K_2S_2O_5$ .

*Пример 3.* Оксид меди (II) при сильном нагревании разлагается на оксид меди (I) и кислород. Какой объём кислорода выделится при разложении 50,3 г  $CuO$  ( $t = 1200^\circ C$ ,  $p = 742$  мм рт. ст.)?

*Решение.* Сначала составим уравнение реакции:



Как следует из данного уравнения, из 4 моль CuO образуется 1 моль O<sub>2</sub>. Таким образом,  $n(\text{O}_2) = n(\text{CuO})/4$ . Найдём  $n(\text{CuO})$  и, далее,  $n(\text{O}_2)$ :

$$n(\text{CuO}) = m(\text{CuO})/M(\text{CuO}) = 50,3/79,5 = 0,6327 \text{ моль};$$

$$n(\text{O}_2) = n(\text{CuO})/4 = 0,6327/4 \approx 0,1582 \text{ моль}.$$

Чтобы найти объём кислорода, следует воспользоваться уравнением Менделеева-Клапейрона. Для этого переведём давление в Па согласно пропорции:

$$760 \text{ мм. рт. ст.} - 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$$

$$742 \text{ мм. рт. ст.} - x \text{ Па,}$$

$$\text{откуда } x = 742 \cdot 1,013 \cdot 10^5 / 760 = 9,89 \cdot 10^4 \text{ Па}.$$

Переведём температуру из шкалы Цельсия в шкалу абсолютных температур:

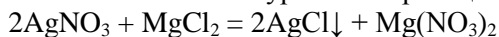
$$T = 273 + t^{\circ}\text{C} = 273 + 1200 = 1473 \text{ К}.$$

Таким образом,

$$V(\text{O}_2) = n(\text{O}_2)RT/p = 0,1582 \cdot 8,31 \cdot 1473 / 9,89 \cdot 10^4 \approx 0,0196 \text{ м}^3 = 19,6 \text{ л}.$$

*Пример 4.* Смешали растворы, содержащие 10,00 г нитрата серебра и 3,00 г хлорида магния. Сколько граммов хлорида серебра выпадет в осадок? Какое из реагирующих веществ останется после реакции в избытке и в каком количестве? Реакцию считать проходящей до конца.

*Решение.* Сначала запишем уравнение реакции:



Найдём количества молей реагирующих веществ перед реакцией:

$$n(\text{AgNO}_3)_{\text{исх}} = m(\text{AgNO}_3)/M(\text{AgNO}_3) = 10,00/169,9 = 0,05886 \text{ моль};$$

$$n(\text{MgCl}_2)_{\text{исх}} = m(\text{MgCl}_2)/M(\text{MgCl}_2) = 3,00/95,2 = 0,03151 \text{ моль}.$$

Из уравнения реакции следует, что нитрат серебра и хлорид магния вступают в реакцию в молярном соотношении 2:1. Таким образом, для того, чтобы оба вещества израсходовались полностью, на 0,03151 моль MgCl<sub>2</sub> следует взять 0,03151·2 = 0,06302 моль AgNO<sub>3</sub>. Поскольку реально взятое количество AgNO<sub>3</sub> меньше (0,05886 моль), можно сделать вывод, что хлорид магния взят в избытке, а нитрат серебра – в недостатке, т. е. по окончании

реакции какое-то количество хлорида магния останется в системе, тогда как нитрат серебра прореагирует полностью.

Так как именно нитрат серебра вступает в реакцию полностью, количество выпадающего в осадок хлорида серебра следует рассчитывать на основании исходного количества нитрата серебра (так называемый *расчёт по веществу, взятому в недостатке*):

$$n(\text{AgCl}) = n(\text{AgNO}_3)_{\text{исх}} = 0,05886 \text{ моль (по уравнению реакции);}$$

$$m(\text{AgCl}) = n(\text{AgCl}) \cdot M(\text{AgCl}) = 0,05886 \cdot 143,3 = 8,44 \text{ г.}$$

Количество избыточного (оставшегося после реакции) хлорида магния можно найти по разнице исходного и вступившего в реакцию количества хлорида магния:

$$n(\text{MgCl}_2)_{\text{изб}} = n(\text{MgCl}_2)_{\text{исх}} - n(\text{MgCl}_2)_{\text{реак}}$$

Величину  $n(\text{MgCl}_2)_{\text{реак}}$  можно вычислить по уравнению реакции, поскольку  $\text{AgNO}_3$  вступает в реакцию полностью:

$$n(\text{MgCl}_2)_{\text{реак}} = n(\text{AgNO}_3)_{\text{исх}}/2 = 0,05886/2 = 0,02943 \text{ моль.}$$

Таким образом,

$$n(\text{MgCl}_2)_{\text{изб}} = 0,03151 - 0,02943 = 0,00208 \text{ моль,}$$

$$m(\text{MgCl}_2)_{\text{изб}} = n(\text{MgCl}_2)_{\text{изб}} \cdot M(\text{MgCl}_2) = 0,00208 \cdot 95,2 \approx 0,20 \text{ г.}$$

*Пример 5.* В двух сосудах, разделённых перегородкой, находились соответственно аргон под давлением 506,5 кПа и водород под давлением 101,3 кПа. Объём сосуда с аргоном равен 3 л, а сосуда с водородом 5 л. Каковы будут парциальные давления газов после удаления перегородки, и каково будет общее давление в системе? Температура в ходе процесса поддерживается постоянной.

*Решение.* Обозначим индексом «1» давление и объём, относящиеся к сосуду с аргоном, индексом «2» – относящиеся к сосуду с водородом, а конечные парциальные давления и объём оставим без индексов. Найдём сначала общий объём системы после удаления перегородки:

$$V = V_1 + V_2 = 3 + 5 = 8 \text{ л.}$$

После удаления перегородки каждый из газов займёт всё пространство системы. Согласно закону Бойля – Мариотта, давление каждого из газов уменьшится во столько же раз, во сколько увеличится занимаемый этим газом объём. Таким образом, итоговые парциальные давления составят:



$$p(\text{Ar}) = p_1 \cdot V_1 / V = 506,5 \cdot 3 / 8 = 189,9 \text{ кПа};$$

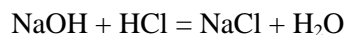
$$p(\text{H}_2) = p_2 \cdot V_2 / V = 101,3 \cdot 5 / 8 = 63,3 \text{ кПа}.$$

Общее давление, согласно закону Дальтона, будет равно сумме парциальных давлений:

$$P_{\text{общ}} = p_1 + p_2 = 189,9 + 63,3 = 253,2 \text{ кПа}.$$

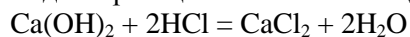
#### 4. Химический эквивалент

*Эквивалентом вещества* называется такое количество вещества, которое присоединяет, отдаёт или замещает в химических реакциях 1 моль атомов водорода. Например, эквивалент NaOH можно найти, исходя из реакции нейтрализации:



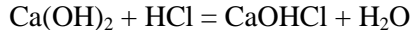
В приведённой реакции на один моль замещаемых атомов водорода кислоты (HCl) приходится один моль NaOH. Это означает, что эквивалент NaOH равен одному молю NaOH.

Иногда значение эквивалента зависит от реакции, в которую вступает вещество. Например, эквивалент  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  «по умолчанию» рассчитывается, исходя из реакции полного замещения:



Здесь кальций замещает водород, причём по уравнению реакции на два моля замещаемых атомов водорода приходится один моль  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , а значит, на один моль атомов водорода приходится половина моля  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Таким образом, эквивалент гидроксида кальция – 0,5 моля  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

Однако для особого случая реакции неполного замещения (неполной нейтрализации)



эквивалент гидроксида кальция равен 1 молю  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

Как явствует из приведённых примеров, эквивалент вещества соответствует либо молю, либо доле моля этого вещества. Таким образом, в 1 моле вещества всегда находится целое число эквивалентов (1 и более). Число эквивалентов вещества в 1 моле называют *эквивалентным числом*  $z$ . Так, для NaOH  $z = 1$ ; для  $\text{Ca}(\text{OH})_2$   $z = 2$  (для случая неполного замещения  $z = 1$ ).

В общем случае при рассмотрении обменных реакций в растворах (по умолчанию рассматривается реакция полного замещения) величина  $z$  равна:

для кислот – основности кислоты;

для оснований – количеству гидроксогрупп;

для солей – произведению числа катионов в формуле соли на заряд катиона.

Если рассматривается окислительно-восстановительная реакция (т. е. реакция с изменением степени окисления элементов)<sup>1</sup>,  $z$  для вещества равно числу отдаваемых (принимаемых) им в реакции электронов, т. е. модулю произведения изменения степени окисления элемента и числа атомов элемента, изменяющего степень окисления, в формульной единице вещества. Значения  $z$  для одного и того же вещества в обменных и в окислительно-восстановительных реакциях могут быть различными.

В частном случае, если в реакцию (реальную или условную) вступают атомы простых веществ,  $z$  этих веществ равны модулю степени окисления соответствующих им элементов в продукте реакции. Например, для условной реакции  $Ba + 2Cl = BaCl_2$ :  $z(Ba) = 2$ ,  $z(Cl) = 1$ .

Величина  $z$  для оксидов обычно (по умолчанию) рассчитывается как произведение числа атомов элемента, образующего оксид, на степень его окисления. Данная величина соответствует условной реакции восстановления оксида до чистого элемента, а в случае основных и амфотерных оксидов – также реакции полной нейтрализации ими кислоты.

Масса одного эквивалента называется молярной массой эквивалента или, проще, *эквивалентной массой*  $\mathcal{E}$ , при этом

$$n_{\text{экв}} = m/\mathcal{E},$$

где  $n_{\text{экв}}$  – число эквивалентов вещества. Эквивалентная масса связана с молярной формулой:

$$\mathcal{E} = M/z.$$

---

<sup>1</sup> Подробнее об окислительно-восстановительных реакциях

Величина  $\mathcal{E}$ , строго говоря, измеряется (как и  $M$ ) в г/моль. Однако, если условно полагать размерность  $z$  как экв/моль, размерность величины  $\mathcal{E}$  выразится как г/экв, что соответствует физическому смыслу эквивалентной массы.

Расчёты, связанные с понятием эквивалента, основываются на законе эквивалентов: *Числа эквивалентов реагирующих веществ равны между собой*. В математической форме данный закон выражается через эквивалентные массы следующим соотношением:

$$m_1/m_2 = \mathcal{E}_1/\mathcal{E}_2.$$

Данное соотношение обычно применимо не только к вступающим в реакцию веществам, но и к веществам, образующимся в ходе химической реакции.

Если соединение состоит из двух элементов, зачастую определяют эквивалентную массу и  $z$  для каждого элемента, причём  $z$  принимают равным модулю степени окисления элемента (что соответствует условной реакции образования данного соединения из атомов простых веществ, см. выше). Если такое соединение представляет собой оксид металла или его соль, можно показать, что эквивалентная масса соединения равна сумме эквивалентных масс элементов, составляющих соединение:

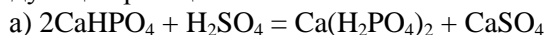
$$\mathcal{E}(M_xA_y) = \mathcal{E}(M) + \mathcal{E}(A).$$

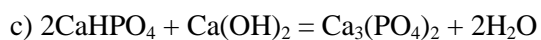
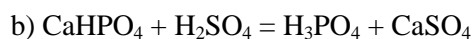
В качестве  $A$  можно рассматривать не только атом, но и целый кислотный остаток; в этом случае  $z$  кислотного остатка равно модулю его заряда. Например, для сульфатов

$$\mathcal{E}(Me_x(SO_4)_y) = \mathcal{E}(Me) + \mathcal{E}(SO_4) = \mathcal{E}(Me) + M(SO_4)/z(SO_4) = \mathcal{E}(Me) + 96/2 = \mathcal{E}(Me) + 48.$$

С помощью данных формул, а также закона эквивалентов можно, в частности, определять неизвестный металл, входящий в состав тех или иных соединений.

*Пример 1.* Найти эквивалентную массу гидроортофосфата кальция в следующих реакциях:





*Решение.* Определим эквивалентное число  $z$  для гидроортофосфата кальция в каждой из реакций. Исходя из определения, оно равно количеству молей атомов Н, замещённых в ходе реакции на ион металла или, напротив, присоединённых в ходе реакции одним молем  $\text{CaHPO}_4$ . В случае а) два моля  $\text{CaHPO}_4$  присоединяют два моля атомов Н (из серной кислоты); таким образом, один моль  $\text{CaHPO}_4$  присоединяет один моль атомов Н, и, следовательно,  $z(\text{CaHPO}_4) = 1$ . В случае б) к одному молю  $\text{CaHPO}_4$  присоединяется два моля атомов Н (из серной кислоты), а значит,  $z(\text{CaHPO}_4) = 2$ . Наконец, в случае с) один-единственный атом Н в соединении  $\text{CaHPO}_4$  замещается на металл (Са), т. е. в одном моле  $\text{CaHPO}_4$  замещается один моль атомов водорода и, следовательно,  $z(\text{CaHPO}_4) = 1$ .

Рассчитаем эквивалентную массу гидроортофосфата кальция по формуле  $\mathcal{E} = M/z$ , где  $M(\text{CaHPO}_4) = 136$  г/моль, и получим: для случаев а) и с)  $\mathcal{E} = 136$  г/моль; для случая б)  $\mathcal{E} = 68$  г/моль.

*Пример 2.* Найти эквивалентную массу металла, если 1,5 г этого металла вступают в реакцию с 6,45 г брома. Назвать металл в предположении, что его валентность равна трём.

*Решение.* Воспользуемся законом эквивалентов:

$$m(\text{Me})/m(\text{Br}_2) = \mathcal{E}(\text{Me})/\mathcal{E}(\text{Br}_2),$$

откуда

$$\mathcal{E}(\text{Me}) = \mathcal{E}(\text{Br}_2) \cdot m(\text{Me})/m(\text{Br}_2)$$

Найдём  $\mathcal{E}(\text{Br}_2)$ :

$$\mathcal{E}(\text{Br}_2) = M(\text{Br})/z(\text{Br}) = 80/1 = 80 \text{ г/экв.}$$

Таким образом,

$$\mathcal{E}(\text{Me}) = 80 \cdot 1,5/6,45 = 18,6 \text{ г/экв.}$$

Для того, чтобы определить металл, воспользуемся формулой  $\mathcal{E} = M/z$ , откуда  $M(\text{Me}) = \mathcal{E}(\text{Me}) \cdot z(\text{Me}) = 18,6 \cdot 3 = 55,8$  г/моль, что совпадает с молярной массой железа. Следовательно, искомый металл – железо.

*Пример 3.* Оксид металла содержит 52,9% элемента (по массе). Определить эквивалентную массу металла.

*Решение.* В данном случае можно использовать закон эквивалентов по отношению к составляющим элементам, т. е. металлу и кислороду (рассматривать условную реакцию соединения атомов этих веществ в оксид:  $xM + yO = M_xO_y$ ). Тогда по закону эквивалентов:

$$m(\text{Me})/m(\text{O}) = \mathcal{E}(\text{Me})/\mathcal{E}(\text{O}),$$

откуда

$$\mathcal{E}(\text{Me}) = \mathcal{E}(\text{O}) \cdot m(\text{Me})/m(\text{O}).$$

Возьмём (условно) массу оксида 100 г, тогда масса металла – 52,9 г, а масса кислорода  $m(\text{O}) = 100 - 52,9 = 47,1$  г. Далее следует найти эквивалентную массу кислорода по формуле:  $\mathcal{E} = M/z$ . Поскольку степень окисления кислорода в оксидах равна -2,  $z(\text{O}) = 2$ , следовательно,

$$\mathcal{E}(\text{O}) = M/z = 16/2 = 8 \text{ г/моль.}$$

Таким образом,

$$\mathcal{E}(\text{Me}) = 8 \cdot 52,9/47,1 = 9,0 \text{ г/моль.}$$

*Пример 5.* Из 2 г нитрата неизвестного металла при действии избытка карбоната натрия выпало в осадок 1,51 г карбоната металла. Определить эквивалентную массу металла и сам металл.

*Решение.* Запишем формулу закона эквивалентов применительно к нитрату и карбонату металла:

$$\frac{m(\text{Me}(\text{NO}_3)_x)}{m(\text{Me}_y(\text{CO}_3)_z)} = \frac{\mathcal{E}(\text{Me}(\text{NO}_3)_x)}{\mathcal{E}(\text{Me}_y(\text{CO}_3)_z)}$$

При этом эквивалентная масса нитрата равна

$$\mathcal{E}(\text{Me}(\text{NO}_3)_x) = \mathcal{E}(\text{Me}) + \mathcal{E}(\text{NO}_3) = \mathcal{E}(\text{Me}) + M(\text{NO}_3)/z(\text{NO}_3) = \mathcal{E}(\text{Me}) + 62/1 = \mathcal{E}(\text{Me}) + 62.$$

Эквивалентная масса карбоната равна

$$\mathcal{E}(\text{Me}_y(\text{CO}_3)_z) = \mathcal{E}(\text{Me}) + \mathcal{E}(\text{CO}_3) = \mathcal{E}(\text{Me}) + M(\text{CO}_3)/z(\text{CO}_3) = \mathcal{E}(\text{Me}) + 60/2 = \mathcal{E}(\text{Me}) + 30.$$

Подставим эти выражения, а также численные значения масс нитрата и карбоната в соотношение закона эквивалентов:

$$\frac{2}{1,51} = \frac{\mathcal{E}(\text{Me}) + 62}{\mathcal{E}(\text{Me}) + 30}$$

Решая это уравнение, получим

$$\mathcal{E}(\text{Me}) = 68,6 \text{ г/экв.}$$

Молярную массу металла можно вычислить по формуле:

$$M(\text{Me}) = \mathcal{E}(\text{Me}) \cdot z(\text{Me}),$$

где  $z(\text{Me})$  – степень окисления металла. Поскольку, однако, она изначально неизвестна, следует использовать метод подбора: сначала предположить, что  $z = 1$  и рассчитать молярную массу по вышеуказанной формуле. Если найденная молярная масса не совпадает с молярной массой ни одного металла, можно сделать вывод, что  $z \neq 1$  и принять  $z = 2$ , и т. д.

В случае  $z = 1$   $M(\text{Me}) = 68,6$  г/моль, что не совпадает с молярной массой ни одного металла Периодической системы. В случае  $z = 2$   $M(\text{Me}) = 137,2$  г/моль, что практически совпадает с молярной массой бария (137,3 г/моль). Наконец, при  $z = 3$   $M(\text{Me}) = 205,8$  г/моль, что также не совпадает с молярной массой каких-либо

элементов. Таким образом, можно заключить, что исследуемый металл – барий.

### 5. Растворы. Способы выражения концентрации растворов

*Раствором* называется гомогенная (однородная) система, образованная двумя или более веществами. Растворы могут быть твёрдые, жидкие и газообразные. В дальнейшем изложении под растворами будут подразумеваться именно жидкие растворы.

Растворы состоят из растворителя и растворённого вещества (веществ). Из всех растворов наибольшее значение имеют водные растворы, в которых растворителем является вода.

Состав раствора может быть выражен различными способами:

1) *Массовая доля*, или процентное содержание,  $\omega_i$  – соотношение массы вещества  $i$  и массы раствора  $m_{\text{р-ра}}$ , выраженное в долях или процентах:

$$\omega_i = \frac{m_i}{m_{\text{р-ра}}} \cdot 100\% .$$

2) *Молярная концентрация* или молярность,  $C_M$  – число молей растворенного вещества  $n_i$  в одном литре раствора:

$$C_M = \frac{n_i}{V_{\text{р-ра}}} , \text{ моль/л} .$$

Сокращённо выражение «раствор хлорида натрия с молярной концентрацией 2 моль/л» записывается: 2 М NaCl.

3) *Нормальная концентрация* или нормальность (официально рекомендуемый термин – *молярная концентрация эквивалента*),  $C_N$  – количество эквивалентов растворенного вещества  $n_{\text{эkv } i}$ , содержащееся в одном литре раствора:

$$C_N = \frac{n_{\text{эkv } i}}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{m_i}{\Xi_i \cdot V_{\text{р-ра}}} = z \frac{m_i}{M_i \cdot V_{\text{р-ра}}} = z \frac{n_i}{V_{\text{р-ра}}} = z C_M , \text{ моль/л (или экв/л)} .$$

Сокращённо выражение «раствор хлорида натрия с нормальной концентрацией 2 экв/л» записывается: 2 н. NaCl (или 2 N NaCl). Для обозначения размерности нормальности также используют буквы н. или N.

4) *Моляльная концентрация* или моляльность,  $C_m$  – число молей растворенного вещества, приходящееся на 1 кг растворителя:

$$C_m = \frac{n_i}{m_{p-ль}}, \text{ моль/кг.}$$

Сокращённо выражение «раствор хлорида натрия с моляльной концентрацией 2 моль/кг  $H_2O$ » записывается: 2 m NaCl.

5) *Концентрация, выраженная в г/л* – число граммов вещества в 1 литре раствора:

$$C_{г/л} = \frac{m_i}{V_{p-ра}}, \text{ г/л.}$$

б) *Мольная доля*, или мольные проценты,  $x_i$  – число молей вещества, отнесённое к общему числу молей компонентов раствора:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_j n_j} (\cdot 100\%)$$

Для определения концентраций растворов на практике широко применяются нормальные концентрации. Так, при реакции растворов веществ А и В

$$C_N(A) \cdot V(A) = C_N(B) \cdot V(B).$$

Таким образом, зная нормальную концентрацию вещества А и объёмы растворов веществ, израсходованных на реакцию, можно вычислить нормальную концентрацию вещества В.

При решении задач следует помнить, что **1 мл = 1 см<sup>3</sup>**.

В отличие от массы, объём и плотность при рассмотрении растворов всегда относятся к самому раствору, а не к растворённому веществу. Поэтому обозначение «р-р» после величин  $\rho$  и  $V$  в



рассматриваемых задачах, как правило, не используется: подразумевается, что объём относится именно к раствору вещества.

*Пример 1.* Имеется раствор хлорида цинка с молярной концентрацией 5,75 моль/л (плотность 1,568 г/см<sup>3</sup>). Выразить концентрацию этого раствора всеми возможными способами (моляльность, нормальность, концентрация в г/л, массовая доля, молярная доля).

*Решение.* Возьмём (мысленно) некоторое количество раствора, удобное для расчёта всех концентраций. «5,75 моль/л» означает, что в 1 л содержится 5,75 моль хлорида цинка. Таким образом, в данном случае проще всего взять для расчёта  $V = 1$  л, тогда  $n(\text{ZnCl}_2) = 5,75$  моль.

Для того, чтобы найти нормальную концентрацию, используем формулу  $C_N = zC_M$ . Поскольку хлорид цинка – соль, величина  $z$  для  $\text{ZnCl}_2$  равна произведению числа атомов металла в соединении на его заряд, т. е.  $1 \cdot 2 = 2$ . Таким образом,  $C_N(\text{ZnCl}_2) = 2 \cdot 5,75 = 11,5$  моль/л.

Чтобы найти массовую долю хлорида цинка в растворе, найдём массу хлорида цинка, а также массу всего раствора. Масса  $\text{ZnCl}_2$  равна

$m(\text{ZnCl}_2) = M(\text{ZnCl}_2) \cdot n(\text{ZnCl}_2) = 136,3 \text{ г/моль} \cdot 5,75 \text{ моль} = 783,7 \text{ г}$ ,  
а массу раствора можно вычислить, исходя из его объёма и плотности:

$$m(\text{р-ра}) = \rho \cdot V = 1 \text{ л} \cdot 1,568 \text{ г/см}^3 = 1000 \text{ см}^3 \cdot 1,568 \text{ г/см}^3 = 1568 \text{ г}.$$

Таким образом, массовая доля хлорида цинка

$$\omega(\text{ZnCl}_2) = 783,7/1568 = 0,500 \text{ или } 50,0\%.$$

Далее рассчитаем концентрацию, выраженную в г/л:

$$C_{\text{г/л}}(\text{ZnCl}_2) = m(\text{ZnCl}_2)/V = 783,7/1 = 783,7 \text{ г/л}.$$

Для того, чтобы найти моляльность хлорида цинка, найдём массу воды в растворе:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = m(\text{р-ра}) - m(\text{ZnCl}_2) = 1568 - 783,7 = 784,3 \text{ г} = 0,7843 \text{ кг}.$$

Таким образом,

$$C_m(\text{ZnCl}_2) = n(\text{ZnCl}_2)/m(\text{H}_2\text{O}) = 5,75 \text{ моль}/0,7843 \text{ кг} = 7,33 \text{ моль/кг}.$$

Чтобы найти мольную долю хлорида цинка, вычислим количество молей воды:

$$n(\text{H}_2\text{O}) = m(\text{H}_2\text{O})/M(\text{H}_2\text{O}) = 784,3 \text{ г}/18 \text{ г/моль} = 43,57 \text{ моль}.$$

Следовательно,

$$x(\text{ZnCl}_2) = \frac{n(\text{ZnCl}_2)}{n(\text{ZnCl}_2) + n(\text{H}_2\text{O})} = \frac{5,75}{5,75 + 43,57} = 0,117 = 11,7\%.$$

*Пример 2.* Имеется 300 мл раствора 10 М азотной кислоты плотностью 1,30 г/см<sup>3</sup>. Какой объём воды нужно добавить к нему, чтобы получить 5%-ный раствор?

*Решение.* Обозначим величины, соответствующие исходному раствору, индексом «1», а конечному раствору – индексом «2». В процессе разбавления количество растворённого вещества (в данном случае – азотной кислоты), а также его масса не меняется. Таким образом, для решения задачи следует рассчитать массу азотной кислоты, а далее, зная её итоговую концентрацию, найти массу конечного раствора. Разница между массами конечного и начального раствора и будет равна массе воды, которую нужно добавить.

Число молей азотной кислоты рассчитаем, исходя из начальных молярной концентрации и объёма:

$$n(\text{HNO}_3) = C_{M1}(\text{HNO}_3) \cdot V_1 = 10 \text{ моль/л} \cdot 0,3 \text{ л} = 3 \text{ моль}$$

Отсюда масса азотной кислоты равна

$$m(\text{HNO}_3) = n(\text{HNO}_3) \cdot M(\text{HNO}_3) = 3 \text{ моль} \cdot 63 \text{ г/моль} = 189 \text{ г}.$$

Массу конечного раствора найдём, исходя из заданного итогового процентного содержания азотной кислоты:

$$\omega_2(\text{HNO}_3) = m(\text{HNO}_3)/m(\text{р-ра})_2;$$

$$m(\text{p-ра})_2 = m(\text{HNO}_3)/\omega_2(\text{HNO}_3) = 189/0,05 = 3780 \text{ г.}$$

Найдём также массу начального раствора:

$$m(\text{p-ра})_1 = \rho_1 V_1 = 1,30 \text{ г/см}^3 \cdot 300 \text{ см}^3 = 390 \text{ г.}$$

Следовательно, масса воды, которую следует добавить, равна

$$m(\text{H}_2\text{O})_{\text{доб}} = m(\text{p-ра})_2 - m(\text{p-ра})_1 = 3780 \text{ г} - 390 \text{ г} = 3390 \text{ г.}$$

Принимая плотность воды за  $1 \text{ г/см}^3$ , найдём объём воды, которую нужно добавить:

$$V(\text{H}_2\text{O})_{\text{доб}} = m(\text{H}_2\text{O})_{\text{доб}}/\rho(\text{H}_2\text{O}) = 3390 \text{ г} / 1 \text{ г/см}^3 = 3390 \text{ см}^3 = 3,39 \text{ л.}$$

*Пример 3.* Имеется раствор азотной кислоты концентрацией 30% ( $\rho = 1,18 \text{ г/см}^3$ ). Какой объём этого раствора следует взять, чтобы путём разбавления водой приготовить 1 л 0,05N раствора?

*Решение.* Из условия задачи известны концентрация и объём конечного раствора. По этим данным можно найти массу растворённого вещества, которая не изменяется вследствие разбавления, а далее, по известной начальной концентрации, – искомый объём исходного раствора.

Сначала рассчитаем молярную концентрацию итогового раствора (учитывая, что азотная кислота одноосновная и, следовательно,  $z = 1$ ):

$$C_{M2}(\text{HNO}_3) = C_{N2}(\text{HNO}_3)/z(\text{HNO}_3) = 0,05 \text{ моль/л} / 1 = 0,05 \text{ моль/л}$$

и перейдём к количеству вещества азотной кислоты:

$$n(\text{HNO}_3) = C_{M2}(\text{HNO}_3) \cdot V_2(\text{HNO}_3) = 0,05 \text{ моль/л} \cdot 1 \text{ л} = 0,05 \text{ моль.}$$

Поскольку начальная концентрация азотной кислоты выражена через массовую долю, найдём массу азотной кислоты:

$$m(\text{HNO}_3) = n(\text{HNO}_3) \cdot M(\text{HNO}_3) = 0,05 \text{ моль} \cdot 63 \text{ г/моль} = 3,15 \text{ г,}$$

откуда рассчитаем массу самого исходного раствора:

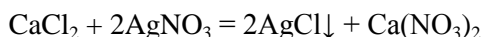
$$m(\text{p-ра})_1 = m(\text{HNO}_3)/\omega_1(\text{HNO}_3) = 3,15/0,3 = 10,5 \text{ г.}$$

Соответственно, объём раствора, который необходимо отобрать, равен

$$V_1 = m(\text{p-ра})_1/\rho_1 = 10,5 \text{ г} / 1,18 \text{ г/см}^3 \approx 8,9 \text{ мл.}$$

*Пример 4* Какой объём 10%-ного раствора  $\text{CaCl}_2$  ( $\rho = 1,084 \text{ г/см}^3$ ) требуется для полного осаждения хлорида серебра из 60 мл 0,1 М раствора  $\text{AgNO}_3$ ? (Растворимостью хлорида серебра пренебречь).

*Решение.* Запишем уравнение реакции:



Таким образом, количество вещества хлорида кальция, необходимое для осаждения, в 2 раза меньше, чем нитрата серебра. Найдём количество нитрата серебра:

$$n(\text{AgNO}_3) = C_M(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3) = 0,1 \text{ моль/л} \cdot 60 \text{ мл} = 0,1 \text{ моль/л} \cdot 0,06 \text{ л} = 0,006 \text{ моль.}$$

Следовательно,

$$n(\text{CaCl}_2) = n(\text{AgNO}_3)/2 = 0,006/2 = 0,003 \text{ моль.}$$

Поскольку концентрация хлорида кальция выражена в виде массовой доли, перейдём к массе хлорида кальция:

$$m(\text{CaCl}_2) = n(\text{CaCl}_2) \cdot M(\text{CaCl}_2) = 0,003 \text{ моль} \cdot 111 \text{ г/моль} = 0,333 \text{ г.}$$

Следовательно, масса раствора хлорида кальция составит:

$$m(\text{p-ра CaCl}_2) = m(\text{CaCl}_2)/\omega(\text{CaCl}_2) = 0,333 \text{ г}/0,1 = 3,33 \text{ г.}$$

Таким образом, объём раствора хлорида кальция, необходимый для осаждения, равен

$$V(\text{CaCl}_2) = m(\text{p-ра CaCl}_2)/\rho(\text{CaCl}_2) = 3,33 \text{ г}/1,084 \text{ г/см}^3 \approx 3,07 \text{ мл.}$$

*Пример 5.* На полную нейтрализацию 5 мл раствора NaOH потребовалось 7,8 мл 0,05 N раствора серной кислоты. Определить нормальную и молярную концентрацию гидроксида натрия.

*Решение.* Поскольку в условии даны нормальные концентрации и объёмы, воспользуемся законом эквивалентов, выраженном через нормальные концентрации:

$$C_N(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) = C_N(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4),$$

откуда

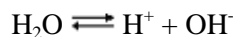
$$C_N(\text{NaOH}) = C_N(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4)/V(\text{NaOH}) = 0,05 \text{ экв/л} \cdot 7,8 \text{ мл}/5 \text{ мл} \\ = 0,078 \text{ экв/л.}$$

Поскольку  $z(\text{NaOH}) = 1$ ,

$$C_M(\text{NaOH}) = C_N(\text{NaOH})/z(\text{NaOH}) = 0,078/1 = 0,078 \text{ моль/л.}$$

## 6. Водородный показатель. Расчёт pH в растворах кислот и оснований

**Водородный показатель.** Рассмотрим подробнее равновесие диссоциации воды:



Данному уравнению отвечает константа равновесия:

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

В случае не слишком концентрированных растворов концентрация воды в растворе постоянна, и её значение включают в константу равновесия диссоциации воды:

$$K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-].$$

Величина  $K_w$  называется *ионным произведением воды*. При  $t = 25^{\circ}\text{C}$  оно равно  $10^{-14}$ .

Вследствие малой величины  $K_w$  концентрации ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  обычно малы. Поэтому для характеристики концентрации  $\text{H}^+$  была введена специальная величина – *водородный показатель рН*:

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

Аналогичным образом введён «гидроксильный показатель» рОН:

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]$$

При  $25^{\circ}\text{C}$   $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$ . Взяв логарифм от левой и правой частей уравнения, получим:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

Таким образом, если известен рОН, можно легко найти рН.

Среда раствора называется *кислой*, если  $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$ .

Среда раствора называется *щелочной*, если  $[\text{OH}^-] > [\text{H}^+]$ .

Среда раствора называется *нейтральной*, если  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ .

В нейтральной среде  $\text{pH} = \text{pOH}$ , и, таким образом, при  $25^{\circ}\text{C}$  нейтральному раствору соответствует  $\text{pH} = 7$ , кислому раствору  $\text{pH} < 7$ , щелочному раствору  $\text{pH} > 7$ .

Рассмотрим методы расчёта рН в растворах кислот и оснований<sup>1</sup>.

**Расчёт рН растворов сильных кислот.** В случае сильных кислот  $\text{H}_n\text{A}$  диссоциация кислоты протекает полностью, следовательно, количество (и концентрация) ионов водорода

---

<sup>1</sup> Здесь и далее при решении задач принимается, что температура исследуемого раствора равна  $25^{\circ}\text{C}$ .

оказывается в  $n$  раз выше, чем исходное количество (и концентрация) кислоты:

$$[\text{H}^+] = nC_{\text{M}}(\text{HA}).$$

*Пример 1.* Найти pH 0,2%-ного раствора серной кислоты ( $\rho = 1,00 \text{ г/см}^3$ ).

*Решение.* Сначала переведём массовую долю серной кислоты в молярную концентрацию. Для этого условно возьмём 100 г раствора; тогда

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = m(\text{p-ра}) \cdot \omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = 100 \text{ г} \cdot 0,002 = 0,2 \text{ г};$$

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = m(\text{H}_2\text{SO}_4) / M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,2 \text{ г} / 98,1 \text{ г/моль} \approx 0,00204 \text{ моль};$$

$$V = m(\text{p-ра}) / \rho = 100 \text{ г} / 1 \text{ г/см}^3 = 100 \text{ мл} = 0,1 \text{ л};$$

$$C_{\text{M}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = n(\text{H}_2\text{SO}_4) / V = 0,00204 \text{ моль} / 0,1 \text{ л} = 0,0204 \text{ моль/л}.$$

Поскольку при диссоциации молекулы серной кислоты образуется два иона водорода, молярная концентрация ионов  $\text{H}^+$  будет в два раза выше, чем концентрация самой кислоты:

$$[\text{H}^+] = 2C_{\text{M}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \cdot 0,0204 \text{ моль/л} = 0,0408 \text{ моль/л}.$$

Таким образом,

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg 0,0408 \approx 1,4.$$

**Расчёт pH растворов сильных оснований.** В случае сильных оснований  $\text{M}(\text{OH})_n$  следует сначала рассчитать величину pOH:

$$[\text{OH}^-] = nC_{\text{M}}(\text{M}(\text{OH})_n),$$

$$\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-],$$

после чего найти pH по уравнению

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH}.$$

*Пример 2.* Найти рН 0,03 М NaOH.

*Решение.* Поскольку молекула NaOH содержит одну гидроксогруппу, молярная концентрация ионов OH<sup>-</sup> равна молярной концентрации NaOH:

$$[\text{OH}^-] = C_M(\text{NaOH}) = 0,03 \text{ моль/л}$$

Поскольку раствор щелочной, для нахождения рН следует сначала найти величину рОН:

$$\text{рОН} = -\lg [\text{OH}^-] = -\lg 0,03 \approx 1,5$$

и далее вычислить рН:

$$\text{рН} = 14 - \text{рОН} = 14 - 1,5 = 12,5.$$

**Расчёт рН и степени диссоциации в растворах слабых электролитов.** Для слабых электролитов расчёт рН усложняется, поскольку из-за неполной диссоциации кислоты (основания) ( $\alpha \neq 100\%$ ) концентрация ионов H<sup>+</sup> (OH<sup>-</sup>) оказывается меньше, чем концентрация самого электролита. Если учесть частичную диссоциацию электролита, можно вывести следующее уравнение:

$$K_d = \frac{[\text{H}^+]^2}{C_M(\text{HA}) - [\text{H}^+]}$$

где C<sub>M</sub>(HA) – молярная концентрация кислоты.

Разделив числитель и знаменатель на C<sub>M</sub><sup>2</sup>(HA) и учитывая, что  $\alpha = [\text{H}^+]/C_M(\text{HA})$ , получаем:

$$K_d = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \cdot C_M(\text{HA})$$

Полученные два уравнения связывают величину [H<sup>+</sup>] и степень диссоциации  $\alpha$  с концентрацией слабой кислоты в общем случае. Однако обычно их можно упростить. Действительно, если



степень диссоциации мала,  $[H^+] \ll C_M(НА)$  и величиной  $[H^+]$  в знаменателе первого уравнения можно пренебречь, откуда

$$[H^+] \approx \sqrt{K_d \cdot C_M(НА)}.$$

При низкой степени диссоциации  $1 - \alpha \approx 1$ , потому уравнение для  $\alpha$  также упрощается:

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K_d}{C_M(НА)}}.$$

Полученное выражение (так называемый *закон разведения Оствальда*) показывает, что степень диссоциации слабого электролита обратно пропорциональна квадратному корню из его концентрации. Таким образом, степень диссоциации увеличивается с разбавлением раствора.

В случае слабых оснований МОН можно вывести совершенно аналогичные формулы:

$$K_d = \frac{[OH^-]^2}{C_M(МОН) - [OH^-]},$$

$$K_d = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \cdot C_M(МОН),$$

а при малой степени диссоциации основания

$$[OH^-] \approx \sqrt{K_d \cdot C_M(МОН)},$$

$$\alpha \approx \sqrt{\frac{K_d}{C_M(МОН)}}.$$

Для слабых многоосновных кислот (и оснований) используются вышеуказанные формулы, в которых используемая константа диссоциации соответствует первой степени диссоциации ( $K_{d1}$ ).

Расчёт рН и степени диссоциации слабых кислот и оснований целесообразно проводить по упрощённым формулам. Однако если при этом окажется, что  $\alpha > 15\%$ , следует провести более точный расчёт по общим уравнениям.

*Пример 3.* Найти рН раствора и степень диссоциации ортофосфорной кислоты для 0,5 М р-ра  $H_3PO_4$ .

*Решение.* Ортофосфорная кислота – слабая ( $K_{d1} = 7,11 \cdot 10^{-3}$ ). Воспользуемся упрощёнными формулами для слабых электролитов:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{d1}}{C_M(H_3PO_4)}} = \sqrt{\frac{7,11 \cdot 10^{-3}}{0,5}} = 0,12 = 12\%;$$

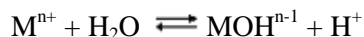
$$[H^+] = \sqrt{K_{d1} \cdot C_M(H_3PO_4)} = \sqrt{7,11 \cdot 10^{-3} \cdot 0,5} = 0,0596 \text{ моль/л,}$$

$$\text{pH} = -\lg[H^+] = -\lg 0,0596 = 1,2.$$

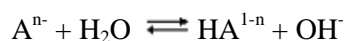
Полученная величина  $\alpha$  ( $< 15\%$ ) показывает, что степень диссоциации действительно невысока, а значит, применение упрощённых формул является оправданным.

### 7. Гидролиз солей

При диссоциации соли в воде образующиеся ионы являются гидратированными, причём катион взаимодействует с атомом кислорода воды ( $M^{n+} \leftarrow :OH_2$ ), а анион зачастую связан водородной связью с атомом водорода воды ( $A: \rightarrow HOH$ ). При очень сильном взаимодействии иона с водой молекулы воды разлагаются. Так, катион может присоединить к себе группу OH молекулы воды с отщеплением от последней иона  $H^+$ :



Анион, напротив, может отрывать от молекулы воды частицу  $H^+$  с образованием иона  $OH^-$ :



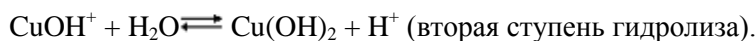
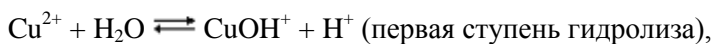
Процесс взаимодействия ионов соли с водой, сопровождающийся разложением молекул воды, получил название *гидролиза соли*.

Первая из указанных реакций также называется *гидролизом по катиону*, а вторая – *гидролизом по аниону*.

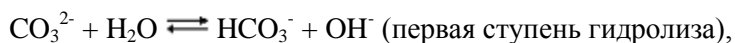
Гидролизу подвергаются лишь такие соли, которые образованы хотя бы одним слабым электролитом – основанием и (или) кислотой. Если соль образована сильной кислотой и слабым основанием (например,  $\text{CuSO}_4$ ), протекает реакция гидролиза по катиону, выделяется ион  $\text{H}^+$ , и среда раствора – кислая. Если соль образована сильным основанием и слабой кислотой (например,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), то протекает реакция гидролиза по аниону, выделяется ион  $\text{OH}^-$ , и среда раствора – щелочная.

Реакция гидролиза соли, образованной хотя бы одним сильным электролитом, как правило, обратима (протекает не до конца). Поэтому при написании реакции гидролиза, как правило, указывается знак  $\rightleftharpoons$  (а не  $\rightarrow$  или  $=$ ).

Если катион или анион имеют заряд (по модулю) больше 1, гидролиз проходит ступенчато. Реакция гидролиза, сопровождающаяся присоединением к иону первой частицы  $\text{OH}^-$  ( $\text{H}^+$ ), называется первой ступенью гидролиза, второй частицы  $\text{H}^+$  ( $\text{OH}^-$ ) – второй ступенью гидролиза, и т. д. Например, в случае раствора  $\text{CuSO}_4$  гидролиз по катиону протекает следующим образом:



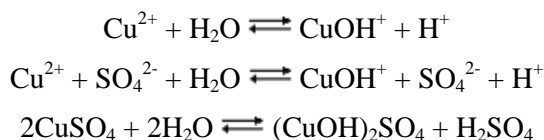
Аналогично в растворе  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  гидролиз по аниону проходит следующим образом:



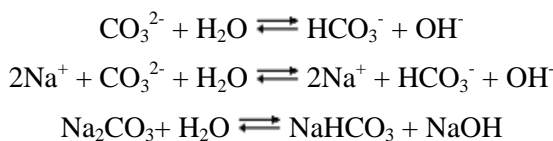
Как правило, если один из электролитов, образующих соль, является сильным (кислота либо основание), гидролиз по второй (и более) ступеням протекает в крайне незначительной степени. Поэтому для составления уравнения реакции гидролиза солей,

образованных сильной кислотой и слабым основанием или же слабой кислотой и сильным основанием, следует ограничиваться первой ступенью гидролиза.

Молекулярное уравнение гидролиза соли составляется путём добавления к ионно-молекулярному противоионов (т. е. противоположно заряженных ионов) и составления электронейтральных форм, например, при гидролизе  $\text{CuSO}_4$  (I ступень) – добавлением ионов  $\text{SO}_4^{2-}$ :



Аналогично при гидролизе  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  к ионно-молекулярному уравнению добавляются ионы  $\text{Na}^+$ :



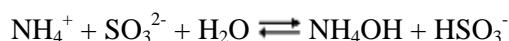
Если соль образована слабым основанием и слабой кислотой, реакции гидролиза по катиону и по аниону протекают одновременно. Например, сульфит аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  образован слабым основанием  $\text{NH}_4\text{OH}$  и слабой кислотой  $\text{H}_2\text{SO}_3$ . Таким образом, с водой взаимодействует как катион аммония, так и сульфит-ион:



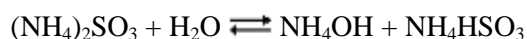
Избыток ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  образует воду:



Таким образом, суммарное уравнение гидролиза можно записать следующим образом:

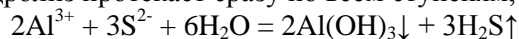


или, в молекулярной форме:

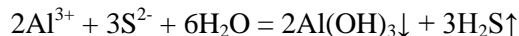
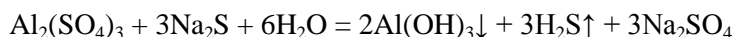


Для того, чтобы определить характер среды, образуемой солями, образованными слабой кислотой и основанием, следует сравнить  $K_d$  для кислоты и основания, образующихся в ходе гидролиза (если в ходе гидролиза образуются ионы, следует использовать  $K_d$  по ступени, соответствующей диссоциации этого иона). Как правило, если  $K_d$  (кислоты)  $>$   $K_d$  (основания), гидролиз по катиону проходит в несколько большей степени, и среда раствора – кислая. Если  $K_d$  (кислоты)  $<$   $K_d$  (основания), в большей степени протекает гидролиз по аниону, и среда раствора – щелочная.

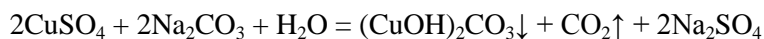
Если соль образована слабым основанием и слабой кислотой, причём основание малорастворимо, а кислота может выделиться в виде газа ( $\text{H}_2\text{S}$ ) или распадается на газ ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ), взаимное усиление гидролиза особенно сильно, и гидролиз протекает практически необратимо. Если соль при этом образована такими трёхзарядными катионами, как  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  (и некоторыми другими), гидролиз протекает сразу по всем ступеням, например:



Таким образом, при смешивании растворов, содержащих соли указанных трёхвалентных катионов и соответствующих анионов ( $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ), произойдёт реакция полного необратимого гидролиза:



При смешении растворов солей двухвалентных катионов, соответствующим слабым основаниям, и сульфидов образующиеся сульфиды, как правило, выпадают в осадок и лишь в малой степени подвергаются гидролизу, а карбонаты обычно гидролизуются до основных карбонатов (первая ступень гидролиза) и  $\text{CO}_2$ , например:



Соли, подвергающиеся необратимому гидролизу, в таблицах растворимости зачастую обозначены знаком « – ».

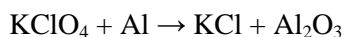
## 8. Окислительно-восстановительные реакции

Реакции, протекающие с изменением степени окисления элементов, называют *окислительно-восстановительными* (ОВР).

Элемент, понижающий степень окисления, принимает электроны и называется *окислителем*, а сам процесс приёма электронов элементом называется *восстановлением* элемента. Элемент, повышающий степень окисления, отдаёт электроны и называется *восстановителем*, а сам процесс отдачи электронов элементом называют *окислением* элемента. Также окислителем называют вещество, в состав которого входит элемент, понижающий степень окисления, а восстановителем – вещество, в состав которого входит элемент, повышающий степень окисления.

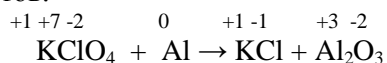
Уравнивание ОВР базируется на законе сохранения заряда: *общее количество принятых электронов равно количеству отданных*. Если реакция протекает не в растворе, то для уравнивания реакций зачастую записывают схему принятия и отдачи элементами электронов, после чего уравнивают количество отданных и принятых электронов, домножая схемы принятия и отдачи электронов на соответствующие множители. Данный метод называется *методом электронного баланса*.

*Пример 1.* Уравнять реакцию:



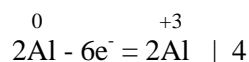
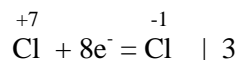
методом электронного баланса.

*Решение.* Сначала определим, какие элементы меняют степень окисления в указанной реакции, для чего расставим степени окисления элементов:

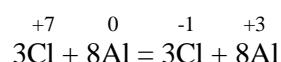


Таким образом, изменяют степени окисления хлор и алюминий. При этом хлор понижает степень окисления и, следовательно, восстанавливается и является окислителем, а алюминий отдаёт электроны и, следовательно, окисляется и является

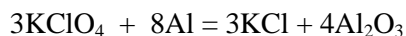
восстановителем. Атом хлора принимает  $7 - (-1) = 8$  электронов, а два атома алюминия (образующие  $Al_2O_3$ ) отдают  $(3-0) \cdot 2 = 6$  электронов. Чтобы уравнять количество отдаваемых и принимаемых электронов, схему восстановления хлора нужно умножить на 3, а окисления алюминия – на 4 (тогда число отданных и принятых электронов будет равно друг другу и составит 24):



Таким образом, полная схема процесса будет следующая:



Расставим теперь рассчитанные коэффициенты в самой реакции, учитывая, что в  $Al_2O_3$  содержится два атома алюминия:



С помощью метода электронного баланса также можно уравнивать реакции, протекающие в растворах. Однако более универсальным для растворов является так называемый *метод ионно-электронного баланса*, или *метод полуреакций*. С его помощью можно не только уравнивать, но и составлять реакции, протекающие в растворах. В отличие от метода электронного баланса, в полуреакциях указываются не сами элементы, изменяющие степень окисления, а ионы, атомы или молекулы, реально присутствующие в системе. Например, в случае восстановления перманганата калия  $KMnO_4$  Mn (+7) присутствует в растворе не в виде частицы  $Mn^{7+}$ , а в виде иона  $MnO_4^-$ . Этот ион и следует записывать в полуреакции восстановления. Если количество атомов O (или H) в исходной и образовавшейся после окисления (восстановления) формах различно, то для написания полуреакции используются, в зависимости от среды, частицы  $H^+$ ,  $H_2O$  и  $OH^-$ . Как правило, в кислой среде восстановление окислителя сопровождается связыванием ионов  $H^+$  и образованием  $H_2O$ , а в нейтральной и щелочной – связыванием  $H_2O$  и образованием  $OH^-$ ;

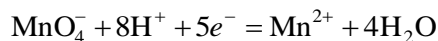
окисление восстановителя в кислой и нейтральной средах сопровождается связыванием  $H_2O$  и образованием ионов  $H^+$ , а в щелочной – связыванием  $OH^-$  и образованием  $H_2O$ . Объединением двух полуреакций с учётом баланса отданных и принятых электронов получают общее уравнение ОВР.

Для того, чтобы правильно составить уравнение полуреакции, следует учесть, какие элементы имеют (в растворах) постоянную степень окисления и какие – переменные, а также знать наиболее характерные степени окисления элементов. Так, в ионе  $S^{2-}$  сера имеет минимальную степень окисления, а значит, она может только повышать степень окисления, т. е. быть только восстановителем. Напротив, в сульфат-ионе  $SO_4^{2-}$  сера имеет максимальную степень окисления (+6), а значит, сера в этом ионе может только принимать электроны, т. е. быть только окислителем. В сульфит-ионе  $SO_3^{2-}$  сера имеет промежуточную степень окисления (+4), а значит, может как принимать электроны, так и отдавать их, т. е. быть и окислителем, и восстановителем.

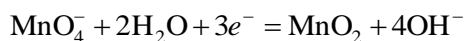
Особое место в окислительно-восстановительных реакциях занимает пероксид водорода  $H_2O_2$ , в котором степень окисления кислорода равна -1. Как правило, пероксид водорода является окислителем, в котором кислород восстанавливается до степени окисления -2 ( $H_2O$  в кислой среде или  $OH^-$  – в щелочной). Однако с некоторыми сильными окислителями (например, перманганат калия) пероксид водорода проявляет свойства восстановителя и образует кислород  $O_2$ .

Ход восстановления иона  $MnO_4^-$  в разных средах различный:

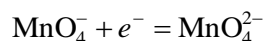
– в кислой среде при избытке восстановителя:



– в нейтральной или слабощелочной среде:



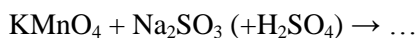
– в сильнощелочной среде при недостатке восстановителя:



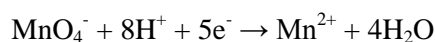


Рассмотрим конкретные примеры уравнивания ОВР методом полуреакций.

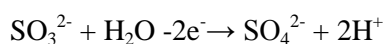
*Пример 2.* Составить уравнение реакции в среде серной кислоты:



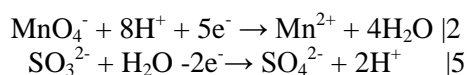
*Решение.* Как следует из схемы восстановления перманганата (характерного окислителя) в кислой среде (см. стр. 95), при восстановлении перманганат-иона образуется  $\text{Mn}^{2+}$ :



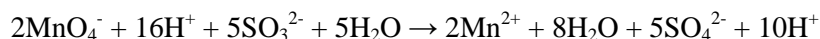
Восстановителем в реакции будет сульфит натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , поскольку он содержит S в промежуточной степени окисления +4 и, следовательно, сера окислится до максимальной для неё степени окисления +6, которой соответствует в растворе сульфат-ион  $\text{SO}_4^{2-}$ . Таким образом, ион  $\text{SO}_3^{2-}$  в ходе окисления превращается в ион  $\text{SO}_4^{2-}$ , а значит, количество атомов кислорода в начальной и конечной формах серы также оказывается различным. Согласно вышеприведённой схеме составления полуреакций, в левую часть полуреакции окисления следует добавить  $\text{H}_2\text{O}$ , а в правую –  $\text{H}^+$  и уравнивать полуреакцию, после чего рассчитать количество отданных электронов, руководствуясь принципом сохранения заряда (см. выше):



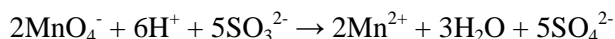
После этого следует рассчитать множители, необходимые для уравнивания количества электронов, отдаваемых и принимаемых в ходе двух полуреакций (составить баланс электронов):



Далее следует умножить эти множители на коэффициенты в уравнениях полуреакций и сложить обе полуреакции:



Исключая из обеих частей уравнения одинаковые частицы ( $10\text{H}^+$  и  $5\text{H}_2\text{O}$ ), получаем итоговое ионно-молекулярное уравнение:



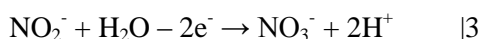
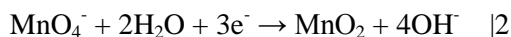
Для того, чтобы получить молекулярное уравнение, следует скомбинировать участвующие в реакции ионы с соответствующими противоионами. Исходные ионы  $\text{MnO}_4^-$  и  $\text{SO}_3^{2-}$  комбинируются соответственно с  $\text{K}^+$  и  $\text{Na}^+$ , чтобы получились заданные по условию  $\text{KMnO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . Ионы  $\text{H}^+$  комбинируются с сульфат-ионами (серная кислота), причём, поскольку 1 моль  $\text{H}_2\text{SO}_4$  даёт в растворе 2 моля  $\text{H}^+$ , в молекулярном уравнении следует записать  $3\text{H}_2\text{SO}_4$ . Единственный анион в правой части уравнения – это  $\text{SO}_4^{2-}$ , причём общее количество сульфат-ионов равно 8 (5 образовалось по уравнению реакции и  $3\text{H}_2\text{SO}_4$  было добавлено). Распределяя сульфат-ионы по присутствующим после реакции катионам  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{Na}^+$ , получим итоговое молекулярное уравнение:



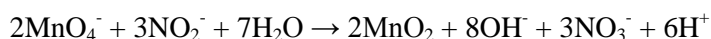
*Пример 3.* Составить уравнение реакции в нейтральной среде:



*Решение.* Как следует из схемы восстановления перманганат-иона, ион  $\text{MnO}_4^-$  в нейтральной среде восстанавливается до  $\text{MnO}_2$ . Восстановителем является нитрит натрия  $\text{NaNO}_2$ , поскольку азот, входящий в него, имеет промежуточную степень окисления +3. Следовательно, в ходе окисления нитрит-ион  $\text{NO}_2^-$  окислится до нитрат-иона  $\text{NO}_3^-$  (в котором степень окисления азота максимальна и равна +5). Запишем уравнения полуреакций согласно вышеприведённой схеме, учитывая то, что среда раствора – нейтральная:



Объединяя указанные полуреакции, получаем:



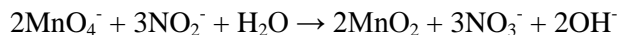
Образовавшиеся в ходе реакции ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  реагируют между собой, образуя молекулы воды:



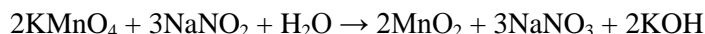
Таким образом, реакцию можно записать как



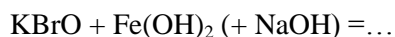
Исключая из обеих частей уравнения одинаковые частицы ( $6\text{H}_2\text{O}$ ), получаем итоговое ионно-молекулярное уравнение:



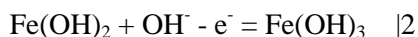
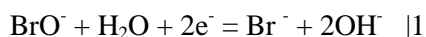
Добавляя к обеим частям уравнения соответствующие противоионы и комбинируя катионы и анионы, получаем итоговое уравнение реакции в молекулярной форме:



*Пример 4.* Составить уравнение реакции в щелочной среде:



*Решение.* Определим сначала окислитель и восстановитель. Окислителем должен быть гипобромит калия  $\text{KBrO}$  (ион  $\text{BrO}^-$ ), поскольку соединения брома в положительных степенях окисления (а бром в  $\text{KBrO}$  имеет степень окисления +1) проявляют сильные окислительные свойства. К этому выводу можно прийти, исходя из положения брома в Периодической системе: у брома высокая электроотрицательность, а значит, бром будет стремиться принять электроны и устойчивым состоянием будет  $\text{Br}^-$ . Восстановителем будет  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  (данное вещество нерастворимо и поэтому указывается в неизменной форме –  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ), причём железо будет окисляться до характерной для него степени окисления +3, которой соответствует (в щелочной среде) нерастворимый гидроксид  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Запишем уравнения полуреакций согласно вышеприведённой схеме, учитывая, что среда раствора – щелочная:



В данном случае, как можно легко заметить, в полуреакции окисления  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  воду в правой части указывать не нужно (полуреакция оказывается уже уравненной).

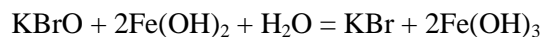
Объединяя указанные полуреакции, получаем:



Исключая из обеих частей уравнения одинаковые частицы ( $2\text{OH}^-$ ), получаем итоговое ионно-молекулярное уравнение:



Добавляя к обеим частям уравнения противоионы ( $\text{K}^+$ ) и комбинируя катионы и анионы, получаем итоговое уравнение реакции в молекулярной форме:



Как видно из приведённого примера, в некоторых случаях вещество, создающее среду (в данном случае –  $\text{NaOH}$ ), может формально не принимать участия в реакции.

### Библиографический список

1. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии: Учебно-практ. пособие / Н.Л.Глинка. - Изд. стер. - М. : Юрайт, 2020. - 236 с.
2. Дзудцова Д.О., Бестаева Л.Б. Окислительно-восстановительные реакции/Д.О. Дзудцова, Л.Б. Бестаева. М.: Дрофа, 2007.
3. Суворов А.В. Общая и неорганическая химия в 2 т: Учебник для академического бакалавриата/ А.В. Суворов, А.Б. Никольский. – Люберцы: Юрайт, 2016. 607 с.
4. Цуंबरбиллер О. Н. Общая и неорганическая химия: экспериментальные задачи и упражнения: Учебное пособие/ О.Н. Цуंबरбиллер. Спб.: Лань, 2013. 352 с.

## Содержание

Введение.....	3
1. Строение атома.....	4
2. Основные классы и номенклатура неорганических соединений....	8
3. Стехиометрические расчёты .....	18
4. Химический эквивалент.....	24
5. Растворы. Способы выражения концентрации растворов.....	30
6. Водородный показатель. Расчёт рН в растворах кислот и оснований.....	36
7. Гидролиз солей.....	41
8. Окислительно-восстановительные реакции.....	45
Библиографический список.....	52

## **ХИМИЯ**

***Методические указания к практическим занятиям  
для студентов специальности 08.05.01***

Сост.: *А.А. Кужаева, П.В. Згонник*

Печатается с оригинал-макета, подготовленного кафедрой  
общей химии

Ответственный за выпуск *А.А. Кужаева*

Лицензия ИД № 06517 от 09.01.2002

Подписано к печати 25.05.2022. Формат 60×84/16.  
Усл. печ. л. 3,1. Усл.кр.-отг. 3,1. Уч.-изд.л. 2,8. Тираж 50 экз. Заказ 306.

Санкт-Петербургский горный университет  
РИЦ Санкт-Петербургского горного университета  
Адрес университета и РИЦ: 199106 Санкт-Петербург, 21-я линия, 2