

Министерство транспорта Российской Федерации
Федеральное агентство железнодорожного транспорта
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Дальневосточный государственный университет путей сообщения»

Кафедра «Нефтегазовое дело, химия и экология»

Е.В. Муромцева

ХИМИЯ

Рекомендовано
Методическим советом по качеству
образовательной деятельности ДВГУПС
в качестве учебного пособия

Хабаровск
Издательство ДВГУПС
2016

УДК 54(075.8)
ББК Г1я73
М 915

Рецензенты:

Кафедра литейного производства и технологии металлов ТОГУ
(заведующий кафедрой заслуженный деятель науки России
доктор технических наук,
профессор *Ру Хосен*)

Кандидат химических наук,
научный сотрудник институт материаловедения ХНЦ ДВО РАН
Н.Ф. Карпович

Муромцева Е.В.

М 915 Химия : учебное пособие / Е.В. Муромцева. – Хабаровск :
Изд-во ДВГУПС, 2016. – 134 с. : ил.

Учебное пособие соответствует рабочей программе дисциплины
«Химия».

Содержит задания для выполнения контрольной работы, примеры и
методику решения типовых задач, а также теоретический материал в
объеме, необходимом для выполнения контрольных заданий.

Предназначено для студентов 1-го курса всех технических специаль-
ностей заочной формы обучения.

УДК 54(075.8)
ББК Г1я73

© ДВГУПС, 2016

ВВЕДЕНИЕ

Дисциплина «Химия» входит в блок «Математический и естественно научный цикл», базовая часть. Дисциплина изучается в 1-м семестре.

В результате изучения дисциплины «Химия» студенты должны обладать таким составом химических знаний и умений, которые достаточны для дальнейшего изучения других общенаучных, общетехнических и специальных дисциплин.

Основной вид учебных занятий студентов заочного обучения – самостоятельная работа над учебным материалом. В курсе химии она складывается из следующих элементов:

- посещение лекционных занятий в рамках установочной сессии;
- изучение дисциплины по учебникам и учебным пособиям; индивидуальные консультации;
- выполнение контрольной работы;
- выполнение лабораторных работ и представление отчетов по ним;
- выполнение индивидуальных заданий для практических занятий;
- сдача экзамена (или зачета) по всему курсу (допускаются студенты, которые выполнили контрольную работу и представили по ней отчет).

Настоящее учебное пособие составлено в соответствии с действующей программой и призвано помочь студентам заочного обучения при самостоятельном изучении курса, а также пособие поможет студентам освоить материал на практических занятиях и выполнить индивидуальные задания контрольной работы и практического занятия. Темы практического занятия выбирает преподаватель в соответствии с программой направления.

Студент заочной формы обучения должен выполнить контрольную работу по своему варианту, состоящему из 13 заданий. Номер варианта определяется по двум последним цифрам номера студенческого билета.

Например, номер студенческого билета ЭЭ12-СТР(Б)-538, две последние цифры 38, им соответствует вариант контрольного задания 38.

К выполнению контрольной работы рекомендуется приступить только тогда, когда будет усвоена необходимая часть курса и проработаны методические указания к решению типовых задач по соответствующим темам, приведенным в данном пособии.

МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО НАПИСАНИЮ И ОФОРМЛЕНИЮ КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЫ И ОТЧЕТОВ

В плане работы студентов заочного отделения – лекции, лабораторные и практические занятия, которые студент обязан посетить. После изучения материала на практических и лабораторных занятиях студент должен предоставить преподавателю: выполненное задание по практическому занятию и отчет к лабораторной работе.

Студент вуза должен не только правильно выполнять предложенные ему задания, но и научиться их правильно оформлять.

Выполненные задания по практическим занятиям оформляются отдельно в тетради. Первая страница заглавная (титульная), и на ней указывается название организации, вуз, кафедра, дисциплина, номер варианта, ФИО студента, номер шифра его зачетной книжки и ФИО преподавателя (см. прил. 1). Перед каждым заданием пишутся тема, условие и выполнение. Если студент не успевает выполнить и оформить задания на занятиях, то они сдаются вместе с контрольной работой в одной тетради или на формате А4.

Контрольная работа выполняется в обычной школьной тетради, пишется от руки или на формате А4 в печатном виде с одной стороны (при этом **уравнения реакций и формулы могут быть вписаны в текст от руки**).

Контрольная работа по химии должна быть оформлена в соответствии с требованиями:

- В начале контрольной работы необходимо указать номера всех контрольных заданий своего варианта. **Работа, выполненная не по своему варианту, преподавателем не рассматривается и не засчитывается.**

- Задания следует выполнять в том порядке, в каком они предлагаются в данном пособии. Перед началом выполнения каждого задания необходимо привести условия задания в том виде, в каком они изложены в методическом пособии. **Без представленного условия работа не принимается и не засчитывается как выполненная.**

- При решении задач нужно приводить весь ход решения: от использованной формулы до подстановки данных. Решения задач в контрольной работе должны быть короткими, но четко обоснованными, за исключением тех случаев, когда по существу вопроса такая мотивировка не требуется, например, когда нужно составить электронную формулу атома, написать уравнение реакции и т.п.

- Работа должна быть датирована, подписана студентом и представлена на рецензирование не позднее, чем **за 7–10 дней** до начала текущей сессии. **Студент, сдавший работу в день или накануне экзамена (зачета), к экзамену (зачету) не допускается.**

- Контрольная работа, выполненная не в соответствии с данными требованиями, преподавателем не рассматривается и не засчитывается.

Если контрольная работа не зачтена, то ее нужно доработать в соответствии с указаниями рецензента и представить на повторное рассмотрение вместе с незачтенной работой. Исправлять следует на дополнительных листах в конце работы, а не в рецензированном тексте.

Отчет по лабораторным работам сдается после проделанной работы, оформляется в тетради или на формате А4 (прил. 1). В отчете указываются тема, цель, основные понятия, название опыта, необходимые уравнения реакций, наблюдения и вывод.

После выполнения лабораторной работы на титульном листе необходимо получить роспись преподавателя, без которой выполненная работа не засчитывается.

По всем вопросам, которые возникают у студента при написании контрольной работы, выполнении практических и лабораторных заданий, обращаться к своему преподавателю в часы консультаций или дежурному преподавателю по расписанию кафедры. Всю необходимую информацию можно узнать по телефону кафедры или на стенде кафедры, аудитория 3526.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ

Основные понятия и законы химии. Строение атома. ПСЭ. Химическая связь. Строение с свойства твердого вещества. Энергетика химических процессов. Энергетические эффекты химических процессов. Внутренняя энергия и энтальпия. Термохимия. Закон Гесса. Энтальпия образования химических соединений. Энтропия и энергия Гиббса, их изменения при химических процессах. Условия самопроизвольного протекания реакции. Скорость химических реакций и ее зависимость от концентрации и температуры. Константа скорости. Скорость гетерогенных химических реакций. Методы ускорения реакций. Растворы, основные понятия, способы выражения концентрации. Растворимость. Общие свойства растворов. Свойства растворов электролитов. Электрохимические процессы. Коррозия металлов и сплавов. Методы защиты от коррозии. Электролиз. ВМС. Ф/Хим. методы анализа.

Примерное содержание лекционных занятий

Строение атома

Квантово-механическая модель атома. Квантовые числа. Атомные орбитали. Принцип Паули. Правила и порядок заполнения атомных орбиталей. Строение многоэлектронных атомов.

ПСЭ Д.И. Менделеева

Взаимосвязь строения и свойств атомов элементов Периодическая система с позиций строения атома. Периодичность свойств химических элементов. Характеристика элемента по положению в ПСЭ. Характеристика элемента по положению в ПС Д.И. Менделеева.

Энергетика химических процессов

Энергетические эффекты химических процессов. Внутренняя энергия и энтальпия. Термохимия. Закон Гесса. Энтальпия образования химических соединений. Энтропия и энергия Гиббса, их изменения при химических процессах. Условия самопроизвольного протекания реакций.

Химическая кинетика и равновесие

Скорость химических реакций и ее зависимость от концентрации и температуры. Константа скорости. Скорость гетерогенных химических реакций. Методы ускорения реакций. Гомогенный и гетерогенный катализ. Условия химического равновесия. Константа равновесия и ее связь с термодинамическими функциями. Принцип Ле-Шателье. Равновесие в гетерогенных системах.

Свойства растворов электролитов

Электролитическая диссоциация. Свойства растворов электролитов. Активность. Сильные и слабые электролиты. Электролитическая диссоциация, константа диссоциации. Ионные реакции в растворах электролитов.

Основы электрохимии

Понятия об электродном потенциале. Типы электродов. Основы электрохимии. Типы электродов. Электродные потенциалы. Гальванические элементы. ЭДС и ее измерение, Уравнение Нернста. Коррозия и защита.

Примерное содержание лабораторных занятий

Классы неорганических соединений

Классификации неорганических соединений их свойства.

Электролитическая диссоциация

Реакции в растворах электролитов. Особенности протекания реакций в растворах электролитов. Составление ионно-молекулярных уравнений реакций. Водородный показатель.

Гидролиз солей. Виды гидролиза. Константа гидролиза. Смещение равновесия.

Энергетика химических процессов

Энергетические эффекты химических процессов. Внутренняя энергия и энтальпия. Термохимия. Закон Гесса. Энтальпия образования химических соединений. Энтропия и энергия Гиббса, их изменения при химических процессах. Условия самопроизвольного протекания реакций.

Кинетика и химическое равновесие

Зависимость скорости от природы вещества, концентрации, температуры. Обратимость химических процессов. Химическое равновесие.

Восстановительная активность металлов

Определение активности металлов по отношению к кислотам и растворам солей.

Электрохимические процессы

Условие протекания электрохимических процессов.

Защита металлов от коррозии

Защитные покрытия, металлические покрытия. Электрохимическая защита.

Примерное содержание практических занятий

Строение атома

Квантово-механическая модель атома, Квантовые числа. Атомные орбитали. Принцип Паули. Правила и порядок заполнения атомных орбиталей. Строение многоэлектронных атомов.

ПСЭ Д.И. Менделеева

Взаимосвязь строения и свойств атомов элементов Периодическая система с позиций строения атома. Периодичность свойств химических элементов. Характеристика элемента по положению в ПСЭ. Характеристика элемента по положению в ПС Д.И. Менделеева.

Химическая связь

Разновидность химической связи.

Строение вещества. Кристаллы

Свойства веществ от типа связей.

Общие свойства растворов

Общие свойства растворов. Закон Рауля. Осмотическое давление. Свойства растворов не электролитов. Способы выражения концентрации.

Электролиз

Электролиз с нерастворимыми и растворимыми анодами. Применение закона Фарадея.

Перечень форм аттестации

Аттестация знаний студентов проводится с целью определения степени усвоения ими теоретических и практических разделов курса, определения эффективности использования различных технических средств обучения, а также выявления общего уровня развития студента.

Рубежный контроль – экзамен или зачет по плану направления.

Рубежный контроль может проводиться в традиционной форме (по билетам) или по тестам (на усмотрение преподавателя).

Вопросы к рубежному контролю по дисциплине «Химия» для студентов ИИФО

Основные понятия

1. Химия как предмет естествознания. Предмет и задачи химии. Атомно-молекулярное учение о строении вещества.

2. Основные понятия химии: моль, молярная масса, эквивалент, молярная масса Эквивалента вещества. Закон эквивалентов.

Термохимия

3. Энергетические эффекты химических реакций. Внутренняя энергия. Энтальпия. Первый закон термодинамики.

4. Энтальпия образования сложного вещества. Законы термохимии.

5. Энтропия, изменение при химических процессах, расчет энтропии химических реакций.

6. Энергия Гиббса, ее применения при химических процессах. Условие самопроизвольного протекания химических реакций. II закон термодинамики.

Химическая кинетика и химическое равновесие

7. Скорость гомогенных и гетерогенных реакций. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ.

8. Зависимость скорости реакций от природы реагирующих веществ и температуры (правило Вант-Гоффа, энергия активации).

9. Обратимые и необратимые химические реакции. Химическое равновесие Константа равновесия.

10. Условия химического равновесия. Константа химического равновесия гомогенных и гетерогенных систем.

11. Смещение химического равновесия. Принцип Ле-Шателье.

Строение атома

12. Современное представление о строении атома и элементарных частицах. Протонно-нейтронная теория строения атомного ядра. Изотопы, изобары.

13. Квантово-механическая модель атома. Двойственная природа электрона. Квантовые числа. Атомные электронные орбитали. Принцип Паули. Правило Гунда.

14. Строение многоэлектронных атомов. Правила и порядок заполнения атомных орбиталей электронами. Правило Клечковского.

Периодическая система элементов (ПСЭ)

15. Периодическая система Д.И. Менделеева. Физический смысл периодов и групп. Изменение свойств элементов по периодам и группам.

16. Окислительно-восстановительные свойства нейтральных атомов: металлы, неметаллы, инертные элементы. (Энергия ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность). Изменение свойств атомов по периодам и группам ПСЭ.

Химическая связь

17. Химическая связь по методу валентных связей. Основные характеристики.

18. Образование химической связи по методу молекулярных орбиталей.

19. Типы химических связей и типы молекул.

20. Виды ковалентной связи. Ионная связь. Примеры и свойства веществ.

21. Направленность ковалентной связи (σ и π -связи), гибридизация атомных электронных орбиталей, формы молекул.

Строение веществ

22. Агрегатное состояние вещества. Свойства аморфных и кристаллических веществ.

23. Определение кристаллической решетки, ее свойства.

24. Типы кристаллов их свойства. Понятие о металлической связи.

25. Зонная теория строения твердого тела: проводники, полупроводники, изоляторы.

26. Дефекты реальных кристаллов. Собственная и примесная проводимость полупроводников.

Растворы

27. Растворы (общие понятия). Теория процессов растворения. Термодинамика растворения.

28. Способы выражения концентрации растворов.

29. Общие свойства растворов.

30. Свойств водных растворов электролитов. Сильные и слабые электролиты. Степень диссоциации. Константы диссоциации.

31. Гидролиз солей. Виды гидролиза, способы усиления.

32. Дисперсные системы. Классификация. Способы получения коллоидных растворов. Свойства. Устойчивость коллоидных растворов, коагуляция.

Химия элементов

33. Распространенность металлов в земной коре. Классификация металлов, зависимость их свойств от положения в ПСЭ Д.И. Менделеева.

34. Основные физические и химические свойства металлов. Отношение металлов к кислороду воздуха, воде, кислотам, щелочам.

35. Основные физические и химические свойства неметаллов.

Электрохимия

36. Понятие об электродном потенциале металла. Ряд электрохимического напряжения металлов, его свойства. Уравнения Нернста.

37. Гальванический элемент Даниэля-Якоби. Применение гальванических элементов. Понятие ЭДС. Типы гальванических элементов.

38. Типы электродов (I, II, газовые, окислительно-восстановительные).

39. Электрохимические источники тока.

40. Электрохимические источники тока: щелочные аккумуляторы.

41. Устройство и работа свинцового аккумулятора.

42. Электролиз. Последовательность электродных процессов. Электролиз с нерастворимыми и растворимыми анодами. Законы Фарадея.

43. Электролиз. Практическое применение при получении чистых металлов, гальванопокрытий, электрохимическая обработка металлов и др. (примеры).

Коррозия металлов и защита от коррозии

44. Виды коррозии. Коррозия металлов.

45. Виды электрохимической коррозии металлов с водородной и кислородной деполяризацией катода.

46. Методы защиты металлов от коррозии.

47. Высокомолекулярные вещества (строение, получение, свойства).

Задачи по следующим разделам курса «Химия»

1. Эквивалент. Закон эквивалентов.
2. Расчеты термодинамических функций химических реакций.
3. Химическая кинетика и равновесие.
4. Окислительно-восстановительные реакции.
5. Восстановительная активность металлов.
6. Гальванические элементы.
7. Электролиз.
8. Коррозия металлов, методы защиты металлов от коррозии.
9. Способы выражения концентрации.

ВАРИАНТЫ КОНТРОЛЬНЫХ ЗАДАНИЙ

Каждый студент выполняет вариант контрольных заданий, обозначенный двумя последними цифрами номера студенческого билета (таблица).

Таблица

Варианты

Номер варианта	Номера заданий
01	1, 31, 61, 91, 121, 151, 181, 211, 241, 261, 291, 321, 351
02	2, 32, 62, 92, 122, 152, 182, 212, 242, 262, 292, 322, 352
03	3, 33, 63, 93, 123, 153, 183, 213, 243, 263, 293, 323, 353
04	4, 34, 64, 94, 124, 154, 184, 214, 244, 264, 294, 324, 354
05	5, 35, 65, 95, 125, 155, 185, 215, 245, 265, 295, 325, 355
06	6, 36, 66, 96, 126, 156, 186, 216, 246, 266, 296, 326, 356
07	7, 37, 67, 97, 127, 157, 187, 217, 247, 267, 297, 327, 357
08	8, 38, 68, 98, 128, 158, 188, 218, 248, 268, 298, 328, 358
09	9, 39, 69, 99, 129, 159, 189, 219, 249, 269, 299, 329, 359
10	10, 40, 70, 100, 130, 160, 190, 220, 250, 270, 300, 330, 360

Продолжение таблицы

Номер варианта	Номера заданий
11	11, 41, 71, 101, 131, 161, 191, 221, 251, 271, 301, 331, 361
12	12, 42, 72, 102, 132, 162, 192, 222, 252, 272, 302, 332, 362
13	13, 43, 73, 103, 133, 163, 193, 223, 253, 273, 303, 333, 363
14	14, 44, 74, 104, 134, 164, 194, 224, 254, 274, 304, 334, 364
15	15, 45, 75, 105, 135, 165, 195, 225, 255, 275, 305, 335, 365
16	16, 46, 76, 106, 136, 166, 196, 226, 256, 276, 306, 336, 366
17	17, 47, 77, 107, 137, 167, 197, 227, 257, 277, 307, 337, 367
18	18, 48, 78, 108, 138, 168, 198, 228, 258, 278, 308, 338, 368
19	19, 49, 79, 109, 139, 169, 199, 229, 259, 279, 308, 339, 369
20	20, 50, 80, 110, 140, 170, 200, 230, 260, 280, 310, 340, 370
21	21, 51, 81, 111, 141, 171, 201, 231, 242, 281, 311, 341, 371
22	22, 52, 82, 112, 142, 172, 202, 231, 243, 282, 312, 342, 372
23	23, 53, 83, 113, 143, 173, 203, 233, 244, 283, 313, 343, 373
24	24, 54, 84, 114, 144, 174, 204, 234, 245, 284, 314, 344, 374
25	25, 55, 85, 115, 145, 175, 205, 235, 246, 286, 315, 345, 375
26	26, 56, 86, 116, 146, 176, 206, 236, 247, 287, 316, 346, 376
27	27, 57, 87, 117, 147, 177, 207, 237, 248, 288, 317, 347, 377
28	28, 58, 88, 118, 148, 178, 208, 238, 249, 290, 318, 348, 378
29	29, 59, 89, 119, 149, 179, 209, 239, 250, 265, 319, 349, 379
30	30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240, 251, 266, 320, 350, 380
31	2, 31, 62, 93, 124, 161, 200, 215, 252, 267, 292, 326, 357
32	3, 32, 63, 94, 125, 162, 201, 216, 253, 268, 293, 327, 358
33	4, 33, 64, 95, 126, 163, 202, 217, 254, 269, 294, 328, 359
34	5, 34, 65, 96, 127, 164, 203, 218, 255, 270, 295, 329, 360
35	6, 35, 66, 97, 128, 165, 204, 219, 256, 271, 296, 330, 361
36	7, 36, 67, 98, 129, 166, 205, 220, 257, 272, 297, 331, 362
37	8, 37, 68, 99, 130, 167, 206, 221, 258, 273, 298, 332, 363
38	9, 38, 69, 100, 131, 168, 207, 222, 259, 274, 299, 333, 364
39	10, 39, 70, 101, 132, 169, 207, 223, 260, 275, 300, 334, 365
40	11, 40, 71, 102, 133, 170, 209, 224, 241, 276, 301, 335, 366
41	12, 41, 72, 103, 134, 171, 210, 225, 242, 277, 302, 336, 367
42	13, 42, 73, 104, 135, 172, 181, 226, 243, 278, 303, 337, 368
43	14, 43, 74, 105, 136, 173, 182, 227, 244, 279, 304, 338, 369
44	15, 44, 75, 106, 137, 174, 183, 228, 245, 280, 305, 339, 370
45	16, 45, 76, 107, 138, 175, 184, 229, 246, 281, 306, 340, 371
46	17, 46, 77, 108, 139, 176, 185, 230, 247, 282, 307, 341, 372
47	18, 47, 78, 109, 140, 177, 186, 231, 248, 285, 308, 342, 373
48	19, 48, 79, 110, 141, 178, 187, 232, 248, 284, 309, 343, 374
49	20, 49, 80, 111, 142, 179, 188, 233, 250, 285, 310, 344, 375
50	21, 50, 81, 112, 143, 180, 189, 234, 251, 286, 311, 345, 376
51	22, 51, 82, 113, 144, 151, 190, 235, 252, 287, 312, 346, 377
52	23, 52, 83, 114, 145, 152, 191, 236, 253, 288, 313, 347, 378
53	24, 53, 84, 115, 146, 153, 192, 237, 254, 289, 314, 348, 379
54	25, 54, 85, 116, 147, 154, 193, 238, 255, 290, 315, 349, 380
55	26, 55, 86, 117, 148, 155, 194, 239, 256, 261, 316, 350, 351

Окончание таблицы

Номер варианта	Номера заданий
56	27, 56, 87, 118, 149, 156, 195, 240, 257, 262, 317, 321, 352
57	28, 57, 88, 119, 150, 157, 196, 211, 258, 263, 318, 322, 353
58	29, 58, 89, 120, 121, 158, 197, 212, 259, 264, 319, 323, 354
59	30, 59, 90, 91, 122, 159, 198, 213, 260, 270, 320, 324, 355
60	2, 60, 61, 92, 123, 160, 199, 214, 241, 271, 293, 325, 356
61	3, 32, 62, 93, 124, 161, 200, 215, 242, 272, 294, 326, 357
62	4, 33, 63, 94, 125, 162, 201, 216, 243, 273, 295, 327, 358
63	5, 34, 64, 95, 126, 163, 202, 217, 244, 274, 296, 328, 359
64	6, 35, 65, 96, 127, 164, 203, 218, 245, 275, 297, 329, 360
65	7, 36, 66, 97, 128, 165, 204, 219, 246, 276, 298, 330, 361
66	8, 37, 67, 98, 129, 166, 205, 220, 247, 277, 299, 331, 362
67	9, 38, 68, 99, 130, 167, 206, 221, 248, 278, 300, 332, 363
68	10, 39, 69, 100, 131, 168, 207, 222, 249, 279, 301, 333, 364
69	11, 40, 70, 101, 132, 169, 208, 223, 250, 280, 302, 334, 365
70	12, 41, 71, 102, 133, 170, 209, 224, 251, 281, 303, 335, 366
71	13, 42, 72, 103, 134, 171, 210, 225, 252, 282, 304, 336, 367
72	14, 43, 73, 104, 135, 172, 181, 226, 253, 283, 305, 337, 368
73	15, 44, 74, 105, 136, 173, 182, 227, 254, 284, 306, 338, 369
74	16, 45, 75, 106, 137, 174, 183, 228, 255, 285, 307, 339, 370
75	17, 46, 76, 107, 138, 175, 184, 229, 256, 286, 308, 340, 371
76	18, 47, 77, 108, 139, 176, 185, 230, 257, 287, 309, 341, 372
77	19, 48, 78, 109, 140, 177, 186, 231, 258, 288, 310, 342, 373
78	20, 49, 79, 110, 141, 178, 187, 232, 259, 289, 311, 343, 374
79	21, 50, 80, 111, 142, 179, 188, 233, 260, 290, 312, 344, 375
80	22, 51, 81, 112, 143, 180, 189, 234, 241, 261, 313, 345, 376
81	23, 52, 82, 113, 144, 151, 190, 235, 242, 262, 314, 346, 377
82	24, 53, 83, 114, 145, 152, 191, 236, 243, 263, 315, 347, 378
83	25, 54, 84, 115, 146, 153, 192, 237, 244, 264, 316, 348, 379
84	26, 55, 85, 116, 147, 154, 193, 238, 245, 265, 317, 349, 380
85	27, 56, 86, 117, 148, 155, 194, 239, 246, 266, 318, 350, 351
86	28, 57, 87, 118, 149, 156, 195, 240, 247, 267, 319, 321, 352
87	29, 58, 88, 119, 150, 157, 196, 211, 248, 267, 320, 341, 353
88	30, 59, 90, 120, 131, 158, 197, 212, 249, 269, 291, 322, 354
89	1, 60, 71, 110, 132, 159, 198, 213, 250, 270, 292, 323, 355
90	3, 31, 72, 112, 133, 160, 199, 214, 251, 271, 293, 324, 356
91	4, 32, 73, 113, 134, 171, 200, 215, 252, 272, 294, 325, 377
92	5, 33, 74, 114, 135, 172, 201, 216, 253, 273, 295, 326, 378
93	6, 34, 75, 115, 136, 173, 202, 217, 254, 274, 300, 327, 379
94	7, 35, 76, 116, 137, 174, 203, 218, 255, 275, 311, 328, 380
95	8, 36, 77, 117, 121, 185, 204, 225, 256, 276, 315, 329, 362
96	9, 37, 78, 118, 122, 186, 205, 226, 257, 277, 316, 330, 363
97	10, 38, 79, 120, 123, 177, 206, 227, 258, 278, 317, 331, 364
98	11, 39, 80, 91, 124, 178, 207, 228, 259, 280, 318, 332, 365
99	12, 40, 81, 92, 125, 179, 208, 229, 260, 281, 319, 333, 366
00	13, 41, 82, 93, 126, 180, 209, 230, 241, 282, 266, 334, 367

1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ

1.1. Теоретические сведения

1.1.1. Атомно-молекулярное учение о строении вещества

Атомно-молекулярное учение о строении вещества М.В. Ломоносова является одной из основ научной химии. Основные положения этого учения были изложены в 1741 г. в работе «Элементы математической химии»:

– большинство веществ состоят из молекул; молекулы различных веществ отличаются между собой химическим составом, размерами, физическими и химическими свойствами;

– молекулы находятся в непрерывном движении; между ними существует взаимное притяжение и отталкивание. Скорость и характер движения молекул зависит от агрегатного состояния веществ. Тепловое состояние тел есть результат движения их частиц;

– при физических явлениях состав молекул остается неизменным, при химических они претерпевают качественные и количественные изменения, и из одних молекул образуются другие;

– молекулы состоят из атомов. При химических реакциях атомы, в отличие от молекул, не претерпевают качественных изменений.

1.1.2. Химический элемент. Атомная и молекулярная масса. Моль

Атом – наименьшая частица химического элемента, сохраняющая все его химические свойства.

Элемент – это вид атомов с одинаковым зарядом ядра.

Молекула – нейтральная наименьшая совокупность атомов, обладающая определенным составом и структурой и, как следствие, определенными физическими и химическими свойствами. Это наименьшая частица вещества.

Важной характеристикой атома является его атомная масса, абсолютная величина очень мала, поэтому для практических целей пользуются *относительной атомной массой*.

Относительная атомная масса A_r – это масса атома, выраженная в атомных единицах массы (а.е.м), она показывает во сколько раз масса атома данного элемента тяжелее 1/12 атома углерода ^{12}C :

$$1 \text{ а.е.м.} = 1/12 m_{^{12}\text{C}} = 1/12 \cdot 1,9927 \cdot 10^{-23} = 1,66057 \cdot 10^{-24} \text{ г.}$$

Относительная молекулярная масса M_r **вещества** – масса молекулы, выраженная в атомных единицах массы.

В химии с единицами массы и объема применяется единица количества вещества – *моль*.

Моль – это количество вещества, содержащее столько формульных единиц, сколько атомов содержится 12 г изотопа углерода ^{12}C . При использовании термина «моль» следует указывать частицы (моль молекул, атомов и т.д.).

Количество частиц в 1 моле любого вещества одно и то же и равно $6,02 \cdot 10^{23}$. Это число называется *числом Авогадро* и обозначается N_A .

Количество молей вещества n_x , моль, – это физическая величина, пропорциональная числу структурных единиц этого вещества:

$$n_x = \frac{N_x}{N_A}, \quad (1.1)$$

где N_x – число частиц вещества; N_A – число Авогадро.

Молярная масса M_x , г/моль, – масса одного моль-вещества, численно она равна отношению массы вещества к количеству:

$$M_x = \frac{m_x}{n_x}, \quad (1.2)$$

где m_x – масса вещества, г; n_x – количество вещества, моль.

Необходимо различать молярную массу M_x и молекулярную массу M_r , выраженную в а.е.м. Если молярная масса M_x выражена в г/моль, то численные значения их равны, если молярная масса в кг/моль, то значение 1000 раз меньше [1,3].

Пример. Молекулярная масса соляной кислоты HCl составляет 36,5 а.е.м, а ее молярная масса $M_{\text{HCl}} = 36,5$ г/моль, или $36,5 \cdot 10^{-3}$ кг/моль.

1.1.3. Закон Авогадро

В равных объемах различных газов при одинаковых условиях (температура и давление) содержится одинаковое число молекул. Впоследствии это число было названо *числом (константой) Авогадро*, $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$.

Следствия из закона Авогадро:

1 моль любого вещества содержит $6,0221 \cdot 10^{23}$ число молекул.

1 моль любого газа при одинаковых условиях занимает постоянный объем. Это объем при нормальных условиях (н. у.), т.е. $T = 273$ К и $p = 101,3$ кПа равен 22,4 л/моль (дм 3 /моль). Данный объем называется молярным, и его обозначают V_0 .

Молярный объем V_m вещества – это отношение объема вещества к количеству моль этого вещества:

$$V_m = \frac{V}{n_{(x)}} = 22,4 \text{ дм}^3/\text{моль}, \quad (1.3)$$

где V – объем вещества, дм^3 ; n – количество вещества, моль.

1.1.4. Эквивалент. Закон эквивалентов

Эквивалент \mathcal{E} – это реальная или условная частица вещества, которая может присоединять, замещать, высвобождать или быть каким-либо другим способом эквивалентна одному иону водорода в кислотно-основных реакциях или одному электрону в окислительно-восстановительных реакциях.

При определении эквивалента вещества необходимо исходить из конкретной реакции.

Пример: из уравнения реакции $2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ следует, что одному иону водорода соответствует одна молекула NaOH и одна H_2O , $\frac{1}{2}$ молекулы H_2SO_4 и $\frac{1}{2}$ молекулы Na_2SO_4 , поэтому $\mathcal{E}(\text{NaOH}) = \text{NaOH}$, $\mathcal{E}(\text{H}_2\text{O}) = \text{H}_2\text{O}$ – это реальные частицы; $\mathcal{E}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$; $\mathcal{E}(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2}\text{Na}_2\text{SO}_4$ – это условные частицы.

Моль эквивалентов – количество вещества, содержащего $6,022 \cdot 10^{23}$ эквивалентов. Масса одного моля эквивалентов вещества (элемента) называют **молярной массой эквивалентов вещества** M_3 , г/моль.

Пример: $M_3(\text{NaOH}) = M(\text{NaOH}) = 40 \text{ г/моль}$;

$$M_3(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2}M(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{98}{2} = 49 \text{ г/моль};$$

$$M_3(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2}M(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{142}{2} = 71 \text{ г/моль}.$$

Число, обозначающее какая доля от реальной частицы эквивалентно одному иону водорода в кислотно-основных реакциях или одному электрону в окислительно-восстановительных реакциях, называют **фактором эквивалентности** f_3 .

Пример: в рассмотренных примерах: $f_3(\text{NaOH}) = 1$; $f_3(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2}$; $f_3(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2}$.

Закон эквивалентов (И.В. Рихтер, 1809 г.).

Химические элементы или вещества взаимодействуют друг с другом в количествах, пропорциональных их эквивалентам:

$$\frac{m_a}{m_b} = \frac{M_{\mathcal{E}(a)}}{M_{\mathcal{E}(b)}} = \frac{\mathcal{E}_a}{\mathcal{E}_b}, \quad (1.4)$$

где m_a и m_b – массы веществ, г; $M_{\text{Э}(a)}$ и $M_{\text{Э}(b)}$ – молярные массы эквивалентов веществ, г/моль; Э_a и Э_b – эквиваленты веществ, моль.

Если одно из веществ или оба вещества, вступивших или получившихся в результате реакции, находятся в газообразном состоянии, закон эквивалентов принимает вид:

$$\frac{m_a}{V_b} = \frac{M_{\text{Э}(a)}}{V_{\text{Э}(b)}} \quad \text{или} \quad \frac{V_a}{V_b} = \frac{V_{\text{Э}(a)}}{V_{\text{Э}(b)}}, \quad (1.5)$$

где m_a – масса твердого или жидкого вещества, г; $M_{\text{Э}(a)}$ – молярная масса эквивалента твердого (жидкого) вещества, г/моль; V_a , V_b – объем газообразного вещества н.у., л; $V_{\text{Э}(a)}$, $V_{\text{Э}(b)}$ – молярный объем эквивалента газообразного вещества н.у., л/моль (дм³/моль).

Молярный объем эквивалента вещества $V_{\text{Э}}$ – это объем, занимаемый одним эквивалентом газообразного вещества при нормальных условиях.

Поскольку 1 моль любого газа при нормальных условиях занимает объем 22,4 л, то молярный объем эквивалента газообразного водорода будет равняться 11,2 л/моль, а кислорода – 5,6 л/моль.

Молярная масса эквивалентов элемента, г/моль, в соединении не является величиной постоянной. Она зависит от валентности элемента, г/моль, в данном соединении и выражается уравнением

$$M_{\text{Э}(\text{элемента})} = \frac{M}{z} = f_{\text{Э}} M, \quad (1.6)$$

где M – молярная масса элемента, г/моль; z – валентность элемента в данном соединении; $f_{\text{Э}}$ – фактор эквивалентности.

Молярные массы эквивалентов сложных веществ, г/моль, рассчитываются по следующим формулам:

$$M_{\text{Э}(\text{кислоты})} = \frac{M_{\text{кислоты}}}{n}, \quad (1.7)$$

где $M_{\text{кислоты}}$ – молярная масса кислоты; n – число атомов водорода, вступивших в реакцию:

$$M_{\text{Э}(\text{основания})} = \frac{M_{\text{основания}}}{n}, \quad (1.8)$$

где $M_{\text{основания}}$ – молярная масса основания; n – число гидроксильных групп в основании, вступивших в реакцию:

$$M_{\text{Э}(\text{соли})} = \frac{M_{\text{соли}}}{n \cdot z}, \quad (1.9)$$

где $M_{\text{соли}}$ – молярная масса соли; n – число атомов металла, образующего соль; Z – валентность металла.

$$M_{\text{Э(ОКСИДА)}} = \frac{M_{\text{оксида}}}{n Z}, \quad (1.10)$$

где $M_{\text{оксида}}$ – молярная масса оксида; n – число атомов элемента, образующего оксид; Z – валентность этого элемента.

1.2. Примеры решения задач

Пример 1. Рассчитайте молярную массу эквивалентов серы в соединениях SO_2 , H_2SO_4 , H_2S .

Решение. Расчет ведем по формуле (1.6):

а) SO_2 – оксид серы, валентность серы в данном соединении равна 4:

$$M_{\text{Э(S)}} = 32 / 4 = 8 \text{ г/моль};$$

б) H_2SO_4 – серная кислота, валентность серы в данном соединении равна 6:

$$M_{\text{Э(S)}} = 32 / 6 = 5,33 \text{ г/моль};$$

в) H_2S – сероводород, валентность серы в данном соединении равна 2:

$$M_{\text{Э(S)}} = 32 / 2 = 16 \text{ г/моль}.$$

Пример 2. Рассчитайте молярные массы эквивалентов $M_{\text{э}}$ следующих веществ Ca(OH)_2 , H_2SO_4 , $\text{Mg(NO}_3)_2$, Al_2O_3 .

Решение. Ca(OH)_2 – гидроксид кальция, основание. Расчет ведем по формуле (1.8):

$$M_{\text{Ca(OH)}_2} = 40 + 2 \cdot (16 + 2) = 76 \text{ г/моль}.$$

Так как в молекуле Ca(OH)_2 имеются две гидроксидные группы OH , то в случае замещения в реакции одной из них $n = 1$:

$$M_{\text{ЭCa(OH)}_2} = 76 / 1 = 76 \text{ г/моль},$$

а двух, $n = 2$

$$M_{\text{ЭCa(OH)}_2} = 76 / 2 = 38 \text{ г/моль},$$

H_2SO_4 – серная кислота. Расчет ведем по формуле (1.7):

$$M_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 2 + 32 + 16 \cdot 4 = 98 \text{ г/моль}.$$

Так как в кислоте два атома водорода, то в случае замещения одного $n = 1$, $M_{\text{Э(H}_2\text{SO}_4)} = 98 / 1 = 98 \text{ г/моль}$, а двух $n = 2$, $M_{\text{Э(H}_2\text{SO}_4)} = 98 / 2 = 49 \text{ г/моль}$;

$\text{Mg(NO}_3)_2$ – нитрат магния, соль. Расчет ведем по формуле (1.9):

$M_{\text{Mg}(\text{NO}_3)_2} = 24 + 2 \cdot (14 + 16 \cdot 3) = 148 \text{ г/моль}$; $n = 1$ (количество атомов металла); $Z = 2$ (валентность металла)

$$M_{\text{э}}_{\text{Mg}(\text{NO}_3)_2} = 148 / 2 = 74 \text{ г/моль};$$

Al_2O_3 – оксид алюминия. Расчет ведем по формуле (1.10):

$M_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 27 \cdot 2 + 16 \cdot 3 = 102 \text{ г/моль}$; $n = 2$ (количество металла); $Z = 3$ (валентность металла)

$$M_{\text{э}}_{(\text{Al}_2\text{O}_3)} = 102 / 6 = 17 \text{ г/моль}.$$

Пример 3. При сгорании металла образуется 9,43 г его оксида. Молярная масса эквивалента оксида металла равно 17 г/моль. Какая масса металла вступала в реакцию?

Решение. Учитывая, что $M_{\text{э}}_{(\text{оксида})} = M_{\text{э}}_{(\text{кислорода})} + M_{\text{э}}_{(\text{металла})}$,

$M_{\text{э}}_{(\text{кислорода})} = \frac{16}{8} = 2 \text{ г/моль}$, можно найти молярную массу эквивалентов металла: $M_{\text{э}}_{\text{металла}} = 17 - 2 = 15 \text{ г/моль}$, по закону эквивалентов (1.5) найдем количество металла, вступившего в реакцию: $m_{\text{металла}} = 9,43 \cdot 15 / 17 = 8,29 \text{ г}$.

Пример 4. На восстановление 7,09 г оксида двухвалентного металла требуется 2,24 дм³ л водорода, н.у. Вычислите молярную массу эквивалентов оксида и молярную массу эквивалентов металла.

Решение. Молярная масса водорода равная 2 г/моль, при н.у. занимает объем 22,4 л, то объем молярной массы эквивалентов водорода (1 г/моль) будет равен $22,4 : 2 = 11,2 \text{ л}$.

По закону эквивалентов (1.5): $\frac{7,09}{2,24} = \frac{M_{\text{э}}_{\text{MeO}}}{11,2}$;

$$M_{\text{э}}_{\text{MeO}} = 7,09 \cdot 11,2 / 2,24 = 35,45 \text{ г/моль}.$$

Согласно закону эквивалентов $M_{\text{э}}_{\text{Me}} = M_{\text{э}}_{\text{MeO}} - M_{\text{э}}_{(\text{O})} = 35,45 - 8 = 27,45 \text{ г/моль}$.

Пример 5. Сколько металла, эквивалентная масса которого 12,16 г/моль, взаимодействует с 310 см³ (мл) кислорода, н.у.?

Решение. Молярная масса кислорода, равная 32 г/моль, при н.у. занимает объем 22,4 дм³ (л), то объем молярной массы эквивалентов кислорода (8 г/моль) будет $22,4 : 4 = 5,6 \text{ л} = 5600 \text{ мл}$.

По закону эквивалентов (1.5) $\frac{m_{\text{Me}}}{V_{\text{O}_2}} = \frac{M_{\text{э}}_{\text{Me}}}{V_{\text{э}}_{\text{O}_2}}$; $\frac{m_{\text{Me}}}{310} = \frac{12,16}{5600}$.

Отсюда $m_{\text{Me}} = 310 \cdot 12,16 : 5600 = 0,673 \text{ г}$.

Пример 6. Из 3,85 г нитрата металла получено 1,6 г его гидроксида. Вычислите молярную массу эквивалентов металла.

Решение. Молярная масса эквивалента химического соединения равна сумме молярных масс эквивалентов составляющих его частей:

$$\frac{m_{\text{MeNO}_3}}{m_{\text{MeOH}}} = \frac{M_{\text{эMe}} + M_{\text{эNO}_3^-}}{M_{\text{эMe}} + M_{\text{эOH}^-}}$$

Молярная масса эквивалентов иона (катиона, аниона) равна отношению молярной массы иона к величине заряда иона:

$$\frac{3,85}{1,6} = \frac{M_{\text{эMe}} + 62}{M_{\text{эMe}} + 17},$$

где $M_{\text{э(Ме)}} = 15$ г/моль.

1.3. Индивидуальные задания

1. а. Определите молярную массу эквивалентов магния, если известно, что при сгорании 4,56 г его образуется 7,56 г оксида магния.

б. Рассчитайте молярную массу эквивалентов марганца в соединениях: Mn(OH)_2 , KMnO_4 , Mn_2O_3 .

2. а. В хлориде меди (II) содержится 47,26 % меди. Зная, что молярная масса эквивалентов хлора равна 35,46 моль, определите молярную массу эквивалентов меди в этом соединении.

б. Рассчитайте молярную массу эквивалентов элемента хлора в соединениях: Cl_2O , HClO_2 , KClO_3 .

3. а. Определите молярную массу эквивалентов серной кислоты, если известно, что 98,08 г ее реагируют с 24,32 г магния, молярная масса эквивалентов которого – 12,16 моль.

б. Рассчитайте молярные массы эквивалентов $M_{\text{э}}$ следующих веществ: Cl_2O , HClO_2 , KClO_3 .

4. а. При разложении нагреванием 0,2318 г оксида металла получено 0,2158 г металла. Определите молярную массу эквивалентов металла.

б. Рассчитайте молярную массу эквивалентов железа в соединениях: Fe_2O_3 , Fe(OH)_2 , FeS .

5. а. На нейтрализацию 0,5358 г кислоты потребовалось 0,5 г щелочи, молярная масса эквивалентов которой равна 56,11 моль. Какова молярная масса эквивалентов кислоты?

б. Рассчитайте молярные массы эквивалентов $M_{\text{э}}$ следующих веществ: HMnO_4 , SO_3 , $\text{Sn}_3(\text{PO}_4)_2$.

6. а. При сгорании 5 г металла образуется 9,44 г оксида металла. Определите молярную массу эквивалентов металла.

б. Рассчитайте молярные массы эквивалентов $M_{\text{э}}$ следующих веществ: Pb(OH)_2 , BaO , $\text{Ti(NO}_3)_2$.

7. а. Одно и то же количество металла соединяется с 0,2 г кислорода и с 3,17 г одного из галогенов. Определите молярную массу эквивалентов галогена.

б. Рассчитайте молярную массу эквивалентов металла в соединениях: $\text{Pb}(\text{OH})_2$, BaO , $\text{Ti}(\text{NO}_3)_2$.

8. а. Масса 1 л (дм^3) кислорода равна 1,4 г. Сколько литров кислорода расходуется при сгорании 21 г магния, молярная масса эквивалентов которого равна 12 г/моль.

б. Рассчитайте молярную массу эквивалентов серы в соединениях: Na_2SO_3 , SO , H_2SO_4 .

9. а. Определите молярные массы эквивалентов металла и серы, если 3,24 г металла образует 3,48 г оксида и 3,72 г сульфида.

б. Рассчитайте молярную массу эквивалентов фосфора в соединениях: Na_3PO_4 , P_2O_3 , HPO_3 .

10. а. При соединении 5,6 г железа с серой образовалось 8,8 г сульфида железа. Найти молярную массу эквивалентов железа и его эквивалент, если известно, что молярная масса эквивалентов серы равна 16 г/моль.

б. Рассчитайте молярные массы эквивалентов M_x следующих веществ: Fe_2O_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_2$, FeS .

11. а. Вычислите атомную массу двухвалентного металла и определите, какой это металл, если 8,34 г металла окисляются 0,68 дм^3 кислорода (н.у.).

б. Рассчитайте молярные массы эквивалентов M_x следующих веществ: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Ti}(\text{OH})_3$, CO_2 .

12. а. Мышьяк образует два оксида, из которых один содержит 65,2 % (масс.) As, а другой 75,7 % (масс.) As. Определите молярные массы эквивалентов мышьяка в обоих случаях.

б. Рассчитайте молярные массы эквивалентов M_x следующих веществ: $\text{Mn}(\text{OH})_2$, KMnO_4 , Mn_2O_3 .

13. а. 1 г некоторого металла соединяется с 8,89 г брома и с 1,78 г серы. Найдите эквивалентные массы брома и металла, зная, что молярная масса эквивалентов серы равна 16 г/моль.

б. Рассчитайте молярную массу эквивалентов металла в соединениях: $\text{Pb}(\text{OH})_2$, BaO , $\text{Ti}(\text{NO}_3)_2$.

14. а. Определить массу гидросульфата натрия, образующегося при нейтрализации серной кислотой раствора, содержащего 8 г гидроксида натрия.

б. Рассчитайте молярные массы эквивалентов M_x следующих веществ: Na_2SO_3 , SO , H_2SO_4 .

15. а. Какое количество вещества эквивалента гидроксида кальция полностью прореагирует с серной кислотой массой 49 г?

б. Рассчитайте молярную массу эквивалентов углерода в соединениях: CO_2 , CaCO_2 , $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$.

16. а. Для растворения 16,8 г металла потребовалось 14,7 г серной кислоты. Определите молярную массу эквивалентов металла и объем выделившегося водорода (н.у.).

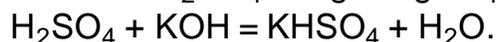
б. Выразите в молях: $6,02 \cdot 10^{21}$ молекул CO_2 ; $1,2 \cdot 10^{24}$ атомов азота; $3,00 \cdot 10^{23}$ молекул воды. Чему равна молярная масса указанных веществ?

17. а. На восстановление 1,8 г оксида металла израсходовано 883 см^3 водорода (н.у.). Вычислите молярную массу эквивалентов оксида и металла.

б. Определите эквивалент и молярную массу эквивалентов азота, серы и хлора в соединениях NH_3 , H_2S , HCl .

18. а. Некоторое количество металла, молярная масса эквивалентов которого равна 28 г/моль, вытесняет из кислоты $0,7 \text{ дм}^3$ водорода, измеренного при нормальных условиях. Определить массу металла.

б. Вычислите эквиваленты и эквивалентные массы H_2SO_4 в реакциях, выраженных уравнениями: $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Mg} = \text{MgSO}_4 + \text{H}_2$:



19. а. Некоторое количество металла, молярная масса эквивалентов которого равна 27,9 г/моль, вытесняет из кислоты 700 см^3 водорода (н.у.). Определите массу металла.

б. Рассчитайте молярные массы эквивалентов $\text{M}_\text{э}$ следующих веществ: P_2O_5 , MgSO_4 , $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

20. а. 0,376 г алюминия при взаимодействии с кислотой вытеснили $0,468 \text{ дм}^3$ водорода (н.у.). Определите молярный объем эквивалента водорода, зная, что молярная масса эквивалентов алюминия равна 8,99 г/моль.

б. Определите эквивалентные массы серы, фосфора и углерода в соединениях: P_2O_5 , H_2S , CO_2 .

21. а. При взаимодействии 5,95 г некоторого вещества с 2,75 г хлороводорода получилось 4,4 г соль. Вычислите молярные массы эквивалентов вещества и образовавшейся соли.

б. Вычислите эквиваленты и молярные массы эквивалентов $\text{Al}(\text{OH})_3$ в реакциях, выраженных уравнениями: $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{HCl} = \text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl} = \text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$.

22. а. 1,6 г кальция и 2,61 г цинка вытесняют из кислоты одинаковые количества водорода. Вычислить молярную массу эквивалентов цинка, зная, что молярная масса эквивалентов кальция равна 20 г/моль.

б. Рассчитайте молярные массы эквивалентов $M_{\text{э}}$ следующих веществ: $\text{Cu}(\text{OH})_2$, Cu_2O , CuSO_4 .

23. а. В какой массе гидроксида натрия содержится то же количество эквивалентов, что и в 140 г гидроксида калия?

б. Напишите уравнения реакций гидроксид железа(III) с соляной кислотой, при которых образуется следующие соединения железа: хлорид дигидроксожелеза; дихлорид гидроксожелеза; трихлорид железа. Вычислите эквивалент и молярную массу эквивалентов гидроксида железа(III) в каждой из этих реакций.

24. а. Из 1,35 г оксида металла получается 3,15 г его нитрата. Вычислите молярную массу эквивалентов этого металла.

б. Вычислите эквивалент и эквивалентную массу фосфорной кислоты в реакциях образования: гидрофосфата; дигидрофосфата; ортофосфата.

25. а. Из 1,3 г гидроксида металла получается 2,85 г его сульфата. Вычислите молярную массу эквивалентов этого металла.

б. Рассчитайте молярные массы эквивалентов ($M_{\text{э}}$) следующих веществ: WO_3 , Na_2WO_3 , WO_2 .

26. а. Вычислите молярную массу эквивалентов металла, если на восстановление 1,017 г его оксида израсходовалось 0,28 дм³ водорода (н.у.).

б. Рассчитайте молярную массу эквивалентов меди и серы в соединениях: $\text{Cu}(\text{OH})_2$, Cu_2O , CuSO_4 .

27. а. В 2,48 г оксида одновалентного металла содержится 1,84 г металла. Вычислите молярную массу эквивалентов металла и его оксида.

б. Рассчитайте молярные массы эквивалентов ($M_{\text{э}}$) следующих веществ: As_2O_5 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Be}(\text{OH})_2$.

28. а. Из 3,31 г нитрата металла получается 2,78 г его хлорида. Вычислите молярную массу эквивалентов этого металла.

б. Рассчитайте молярную массу эквивалентов вольфрама в соединениях: WO_3 , Na_2WO_3 , WO_2 .

29. а. При окислении 16,74 г двухвалентного металла образовалось 21,54 г оксида. Вычислите молярные массы эквивалентов металла и его оксида.

б. Вычислите молярную массу эквивалентов сернистой кислоты в реакциях образования: сульфита; гидросульфита.

30. а. При взаимодействии 3,24 г трехвалентного металла с кислотой выделяется 4,03 дм³ водорода (н.у.). Вычислите молярную массу эквивалентов металла.

б. Чему равен эквивалентный объем (н.у.) кислорода, водорода и хлора?

2. СТРОЕНИЕ АТОМА

2.1. Теоретические сведения

Химические свойства любого элемента определяются строением его атома. С исторической точки зрения теория строения атома последовательно разрабатывалась Э. Резерфордом, Н. Бором, Л. де Бройлем, Э. Шредингером и т.д.

Основные свойства и строение ядра (теория состава атомных ядер)

1. Ядра атомов всех элементов (за исключением водорода) состоят из протонов и нейтронов.

2. Число протонов в ядре определяет значение его положительного заряда **Z**. **Z** – порядковый номер химического элемента в периодической системе Д.И. Менделеева.

3. Суммарное число протонов и нейтронов – значение его массы, так как масса атома в основном сосредоточена в ядре (99,97 % массы атома). Ядерные частицы – протоны и нейтроны – объединяются под общим названием *нуклоны* (лат. nucleus, что означает «ядро»). Общее число нуклонов соответствует **массовому числу**, т.е. округленной до целого числа его атомной массе **A**:

$$A = N + Z$$

Ядра с одинаковыми **Z**, но различными **A** называются *изотопами*. Ядра, которые при одинаковом **A** имеют различные **Z**, называются *изобарами*. Всего известно около 300 устойчивых изотопов химических элементов и более 2000 естественных и искусственно полученных радиоактивных изотопов.

4. Число нейтронов в ядре **N** может быть найдено по разности между массовым числом **A** и порядковым номером **Z**:

$$N = A - Z.$$

5. Размер ядра характеризуется *радиусом ядра*, имеющим условный смысл ввиду размытости границы ядра.

2.1.1. Квантовая механика. Корпускулярно-волновые свойства частиц

Современная теория строения атома основывается на расчетах *квантовой механики*. Квантовая механика – физическая теория, которая в настоящее время наилучшим образом описывает электронно-ядерные системы, т. е. атомы, молекулы, атомно-молекулярные ионы, химические частицы. В ее основе лежит представление о двойственной природе микробъектов, т.е. они одновременно обладают корпускулярными и волновыми свойствами.

В основу квантовой механики входит **положение М. Планка** о том, что энергия излучается определенными порциями – квантами:

$$E = h \cdot \nu,$$

где h – постоянная Планка ($h = 6,6256 \cdot 10^{-34}$ В·с²); ν – частота.

А. Эйнштейном показано, что масса тела m связана с энергией

$$E = m \cdot c^2.$$

Из совместного решения предыдущих уравнений длина волны

$$\lambda = h / m\nu;$$

где c – скорость света; m – масса тела.

Согласно теории **Л. де Бройля** (1924 г.) корпускулярно-волновое свойство присуще всем микрочастицам, т.е. любой частице, имеющей массу m и движущейся со скоростью ν , соответствует волна длиной

$$\lambda = h / m\nu \text{ (уравнение Л. де Бройля).}$$

Таким образом, электронам, как и фотонам, присуще корпускулярно-волновая двойственность. Масса электрона и его заряд характеризуют его корпускулярные свойства. Волновые свойства проявляются в особенностях движения электрона, в дифракции и интерференции.

Чем меньше масса частицы, тем больше длина волны. Для элементарных частиц **В. Гейзенберг** сформулировал принцип неопределенности, согласно которому *невозможно одновременно определить положение частицы в пространстве и ее импульс.*

Следовательно, нельзя рассчитать траекторию движения электрона в поле ядра, можно лишь оценить вероятность его нахождения в атоме с помощью волновой функции ψ , которая заменяет классическое понятие траектории. Волновая функция ψ характеризует амплитуду волны в зависимости от координат электрона, а ее квадрат ψ^2 определяет пространственное распределение электрона в атоме. В наиболее простом варианте волновая функция зависит от трех пространственных координат и дает возможность определить вероятность нахождения электрона в атомном пространстве или его орбиталь. Таким образом, атомная орбиталь (АО) – область атомного пространства, в котором вероятность нахождения электрона наибольшая [2].

Волновые функции получаются при решении основополагающего соотношения волновой механики – **уравнения Шредингера**:

$$\frac{h^2}{8\pi^2m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) + U\psi = E\psi,$$

где h – постоянная Планка; ψ – переменная величина; U – потенциальная энергия частицы; E – полная энергия частицы; x, y, z – координаты.

Атомные орбитали электрона, их энергия и направление в пространстве зависят от четырех параметров – **квантовых чисел**: главного n , орбитального l , магнитного m и спинового m_s . Первые три характеризуют движение электрона в пространстве, а четвертое – вокруг собственной оси.

Главное квантовое число n – определяет энергетический уровень электрона, удаленность уровня от ядра, размер электронного облака. Принимает целые значения ($n = 1, 2, 3 \dots$) и соответствует номеру периода. Из периодической системы для любого элемента по номеру периода можно определить число энергетических уровней атома, и какой энергетический уровень является внешним:

главное квантовое число n	1	2	3	4	5	6	7
обозначение энергетического уровня	K	L	M	N	O	P	Q

Например, элемент стронций Sr расположен в пятом периоде, значит в его атоме электроны распределены по пяти энергетическим уровням ($n = 1, n = 2, n = 3, n = 4, n = 5$); внешним будет пятый уровень ($n = 5$).

Орбитальное квантовое число l определяет форму электронного облака (рис. 2.1) и энергию электрона на подуровне. Принимает значения от 0 до $(n - 1)$. Кроме числовых значений, l имеет буквенные обозначения. Электроны с одинаковым значением l образуют подуровень:

орбитальное квантовое число l	0	1	2	3	4
обозначение энергетического подуровня	s	p	d	f	g

Квантовое число m называют магнитным. Оно характеризует пространственное расположение атомной орбитали относительно внешней силы. Принимает целые значения от $-l$ до $+l$ через нуль, т. е. $(2l + 1)$ значений (табл. 2.1).

Таблица 2.1

Число орбиталей на энергетических подуровнях

Орбитальное квантовое число l	Магнитное квантовое число m_l	Число орбиталей с данным значением l $2l + 1$
0 (s)	0	1
1 (p)	-1, 0, +1	3
2 (d)	-2, -1, 0, +1, +2	5
3 (f)	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	7

Граничные поверхности s-,p-,d-орбиталей показаны на рис. 2.1.

Квантовые числа n , l и m не полностью характеризуют состояние электрона в атоме. Экспериментально установлено, что электрон имеет еще одно свойство – *спин*. Упрощенно спин можно представить как вращение электрона вокруг собственной оси.

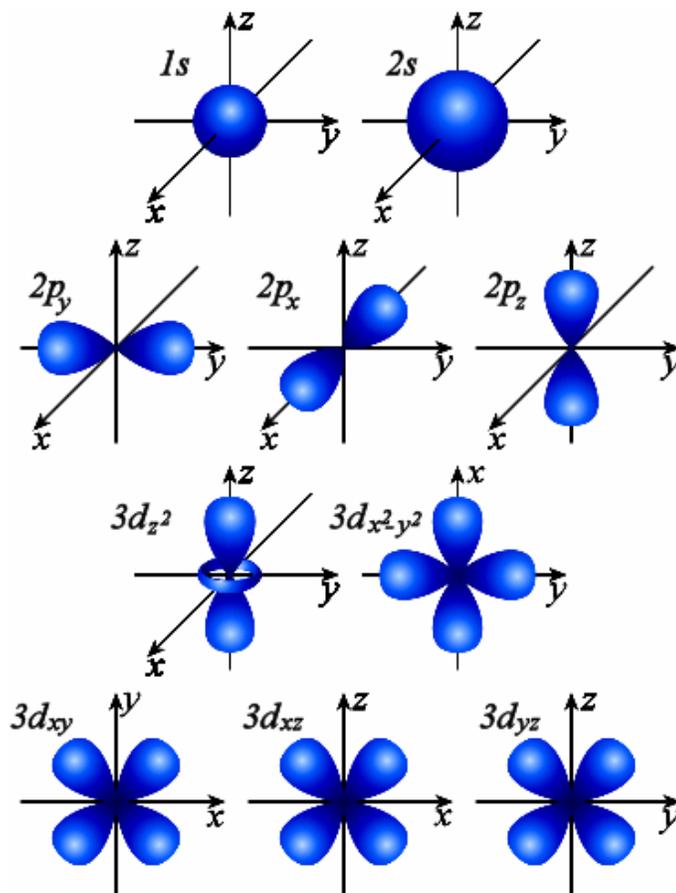


Рис. 2.1. Изображение форм и ориентаций s-, p-, d-орбиталей с помощью граничных поверхностей [1]

Спиновое квантовое число m_s имеет только два значения $m_s = \pm 1/2$, представляющие собой две проекции углового момента электрона на выделенную ось. Электроны с разными m_s обозначаются стрелками, направленными вверх \uparrow и вниз \downarrow .

2.1.2. Заполнение атомных орбиталей

Заселение электронами атомных орбиталей (АО) осуществляется согласно *принципу наименьшей энергии*, *принципу Паули* и *правилу Гунда*.

Принцип наименьшей энергии требует, чтобы электроны заселяли АО в порядке увеличения энергии электронов на этих орбиталях.

Это отражает общее правило – *максимуму устойчивости системы соответствует минимум ее энергии.*

Принцип Паули: *в атоме не может быть двух электронов с одинаковым набором четырех квантовых чисел.*

Это означает, что два любых электрона в атоме (или молекуле, или ионе) должны отличаться друг от друга значением хотя бы одного квантового числа, т. е. на одной орбитали может быть не более двух электронов с различными спинами (спаренных электронов). Каждый подуровень содержит $2l + 1$ орбитали, на которых размещаются не более $2(2l + 1)$ электронов. Отсюда следует, что емкость s-орбиталей – 2, p-орбиталей – 6, d-орбиталей – 10 и f-орбиталей – 14 электронов.

Орбитали с одинаковыми энергиями (вырожденные) заполняются в соответствии с **правилом Гунда:** *наименьшей энергией обладает электронная конфигурация с максимальным спином.*

Это означает, что если на p-орбитали три электрона, то они располагаются так: $\uparrow\downarrow\uparrow$, и суммарный спин $S = 3/2$, а не так: $\uparrow\uparrow\downarrow$, $S = 1/2$.

Правило Клечковского (принцип наименьшей энергии). В многоэлектронных атомах, как и в атоме водорода, состояние электрона определяется значениями тех же четырех квантовых чисел, однако в этом случае электрон находится не только в поле ядра, но и в поле других электронов. Поэтому энергия в многоэлектронных атомах определяется не только главным, но и орбитальным квантовым числом, а вернее их суммой: *энергия атомных орбиталей возрастает по мере увеличения суммы ($n + l$); при одинаковой сумме сначала заполняется уровень с меньшим n и большим l .* Энергия атомных орбиталей возрастает согласно ряду [1]:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s \approx 3d < 4p < 5s \approx 4d < 5p < 6s \approx 4f \approx 5d < 6p < 7s \approx 5f \approx 6d < 7p.$$

Четыре квантовых числа описывают состояние электрона в атоме и характеризуют энергию электрона, его спин, форму электронного облака и его ориентацию в пространстве. При переходе атома из одного состояния в другое происходит перестройка электронного облака, т. е. изменяются значения квантовых чисел, что сопровождается поглощением или испусканием атомом квантов энергии.

2.1.3. Электронные формулы элементов

Запись, отражающая распределение электронов в атоме химического элемента по энергетическим уровням и подуровням, называется электронной конфигурацией этого атома.

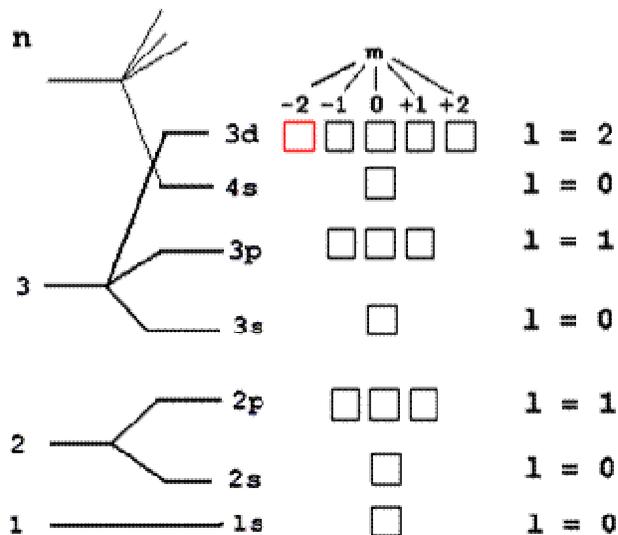
Пример. Цезий Cs находится в 6-м периоде, его 55 электронов (порядковый номер 55) распределены по 6 энергетическим уровням и их

подуровням, соблюдая последовательность заполнения электронами орбиталей получим: ${}_{55}\text{Cs } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^1$.

В свою очередь электронная конфигурация лития – ${}_{3}\text{Li } 1s^2 2s^1$; углерода – ${}_{6}\text{C } 1s^2 2s^2 2p^2$, хлора – ${}_{17}\text{Cl } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$.

2.2. Примеры решения задач

Пример 1. Последним электронную оболочку некоторого элемента заселяет электрон с набором квантовых чисел: $n = 3, l = 2, m = -2, m_s = +1/2$. Какой это элемент? Какова его полная электронная формула?



Решение. Данный электрон находится на 3-м уровне ($n = 3$), причем на d-подуровне ($l = 2$). На рис. 2.2 изображены все пять d-орбиталей и расположены над ними значения магнитного квантового числа m от -2 до $+2$, нужная орбиталь $m = -2$.

Расположив на ней единственный электрон (стрелка вверх, так как $s = +1/2$) и зная, что он последний, мы приходим к выводу, что остальные d-орбитали пусты. Теперь мы уже можем записать сокращенную электронную формулу элемента $\dots 3d^1$. Этот элемент легко найти в периодической

Рис. 2.2. Графическое изображение орбиталей

таблице – это скандий ${}_{21}\text{Sc}$. Всего на орбитальной диаграмме элемента поместится ровно 21 электрон, следовательно, в его ядре 21 протон и его порядковый номер в таблице Менделеева тоже 21 (Sc). Орбитальная диаграмма помогает записать и полную электронную формулу для скандия: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$.

Пример 2. Элемент имеет порядковый номер 18. Напишите полную электронную формулу, указав, на каких энергетических уровнях и подуровнях находятся электроны в атомах этого элемента.

Решение. Заполнение электронами энергетических уровней и подуровней происходит в порядке возрастания энергии:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s \approx 3d < 4p < 5s \approx 4d < 5p < 6s \approx 4f \approx 5d < 6p < 7s \approx 5f \approx 6d < 7p.$$

Порядковый номер 18, т.е. атом содержит 18 электронов, так как находится в третьем периоде – у него 3 энергетических уровня и его электронная формула имеет вид: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ – это аргон.

Пример 3. Сокращенная электронная формула элемента изображена в виде $...3d^3 4s^2$. Какой это элемент? Напишите его полную электронную формулу и определите, к какому электронному семейству относится данный элемент.

Решение. Судя по строению электронной оболочки, элемент находится в 4-м периоде, валентные электроны ($3d^3 + 4s^2$), т.е. общее число 5, следовательно, в V группе, d-орбиталь не *завершенная*, это d-элемент, пятой группы, побочной подгруппы.

Электронная формула этого элемента $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$, это ${}_{23}V$ – ванадий.

Пример 4. Составьте электронные и электронно-графические формулы атомов элементов с порядковыми номерами 16 и 22.

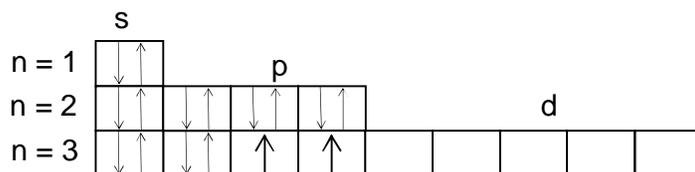
Решение. Число электронов в атоме элемента равно его порядковому номеру в таблице Д. И. Менделеева. Если элемент с порядковым номером 16 – это сера, а с номером 22 – титан. Сера находится в 3-м периоде, следовательно, у нее 3 энергетических уровня и на последнем уровне 6 электронов, так как находится в VI группе, титан – в 4-м периоде, и у него 4 уровня и 4 электрона на последнем уровне, так как группа IV. Электронные формулы имеют вид:

для серы – $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$;

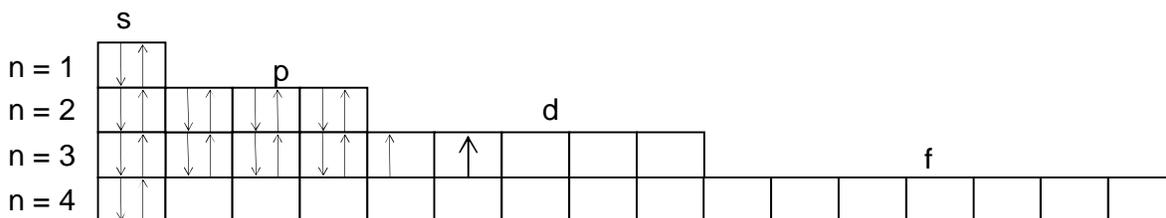
для титана – $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$.

Электронно-графические формулы этих атомов:

для ${}_{16}S$:



для ${}_{22}Ti$:



2.3. Индивидуальные задания

31. Сокращенная электронная формула элемента изображена в виде: а) $\dots 6p^3$; б) $\dots 3s^2 3p^2$; в) $\dots 4s^2 4p^1$. Какой это элемент? Напишите полную электронную формулу и набор квантовых чисел для «последнего» электрона на внешнем электронном уровне*.

32. Сокращенная электронная формула элемента изображена в виде: $\dots 3d^6$. Какой это элемент? Напишите полную электронную формулу и набор квантовых чисел для 6-го электрона на d-подуровне*.

33. Напишите полную электронную формулу элемента неодима ${}_{60}\text{Nd}$. К какому электронному семейству относится данный элемент?

34. Напишите полную электронную формулу и графически изобразите распределение электронов по орбиталям для элемента ${}_{20}\text{Ca}$. Запишите набор квантовых чисел для последнего (наиболее далекого от ядра) электрона этого элемента*.

35. В каком элементе при его образовании из субатомных частиц последним свое место в электронной оболочке займет электрон с таким набором квантовых чисел: $n = 3, l = 2, m = 0, s = 1/2$? Напишите полную электронную формулу для этого элемента*.

36. Для какого элемента «последним» в электронной оболочке будет электрон с таким набором квантовых чисел: $n = 3, l = 1, m = -1, s = 1/2$? Напишите полную электронную формулу для этого элемента. Сколько у него неспаренных электронов?*

37. Для какого элемента «последним» в электронной оболочке будет электрон с таким набором квантовых чисел: $n = 2, l = 1, m = 0, s = -1/2$? Напишите полную электронную формулу*. Почему этот элемент не может быть благородным? Какой подуровень не заполнен по сравнению с ближайшим благородным элементом? Какой благородный элемент ближайший по электронному строению?

38. Назовите элементы и укажите число неспаренных электронов в атомах, имеющих следующие электронные конфигурации:

а) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$;

* В задачах на квантовые числа существует определенная условность. Мы полагаем, что самый первый электрон, начинающий заселять электронное облако в любом атоме, имеет спин $s = +1/2$. На самом деле для электронов со спином $+1/2$ и $-1/2$ это равновероятно. Так, при образовании атомов водорода в недрах звезд все они имеют электронную оболочку $1s^1$, но 50 % атомов водорода имеют электроны с $s = +1/2$, и 50 % – электроны с $s = -1/2$. Приведенные здесь задачи предлагается решить в рамках введенной нами условности.

- б) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$;
в) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$.

39. Объясните принципы и правила, определяющие последовательность заполнения атомных орбиталей электронами. Напишите электронную формулу элемента с порядковым номером: а) 13; б) 20; в) 51.

40. Что характеризуют квантовые числа? Каково соотношение между ними? Комбинация каких атомных орбиталей, и в каком количестве возможна для главного квантового числа равного: а) 4; б) 3; в) 2?

41. Что понимают под возбужденным состоянием атома? Напишите электронные формулы атома фосфора, находящегося в нормальном и возбужденном состояниях. Представьте графические электронные формулы для этих двух состояний.

42. Как зависит энергия электрона от орбитального квантового числа в многоэлектронном атоме при постоянном значении главного квантового числа? Какой из подуровней – 3d или 4s – будет заполняться электронами раньше?

43. Определите последовательность заполнения электронных подуровней, если $l + n = 5$. Что понимают под атомной орбиталью?

44. Напишите электронные формулы атомов элементов с порядковым номером: а) 10, 15, 35; б) 6, 21, 36; в) 19, 22, 34. Какой смысл вкладывают в понятие s-, p-, d-электронных облаков? Как изобразить их графически?

45. Приведите графическую электронную формулу атома: а) железа; б) кобальта; в) никеля. Как располагаются d-электроны в атоме железа? Объясните порядок заполнения d-орбиталей.

46. Какую информацию дает электронная формула элемента? Запишите электронную формулу и представьте графическую формулу валентных электронов элементов: а) хрома; б) молибдена; в) азота. Определите основные химические свойства этих элементов.

47. Какие элементы называются электронными аналогами? Перечислите электронные аналоги в шестой группе периодической системы элементов. Какой общей электронной формулой можно описать конфигурацию внешнего электронного слоя халькогенов?

48. Объясните исходя из электронного строения атомов, каков физический смысл номера периода и номера группы. Напишите электронные формулы атомов следующих элементов: а) калия; б) ванадия; в) мышьяка; г) марганца. Какими химическими свойствами обладают данные атомы?

49. Что понимают под атомным радиусом? Как изменяются атомные радиусы элементов в периодах и группах? Напишите электронные формулы атомов элементов с порядковым номером 19, 22, 34.

50. Какое максимальное число электронов могут занимать s-, p-, d-, f-орбитали данного энергетического уровня? Почему?

51. Какие орбитали атома заполняются электронами раньше: 4S или 3d? Ответ пояснить примерами.

52. Какие орбитали атома заполняются электронами раньше: 5S или 4p? Ответ поясните примерами.

53. Напишите электронные формулы элементов с порядковыми номерами: а) 9, 38; б) 42, 20; в) 6, 29. Укажите валентные электроны.

54. Напишите электронные формулы атомов элементов с порядковым номером 14 и 40. Сколько свободных 3d-орбиталей у атомов последнего элемента?

55. Напишите электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами: а) 9 и 18; б) 16 и 26; в) 25 и 34. Покажите распределение элементов этих атомов по квантовым ячейкам. К какому электронному семейству относится каждый из этих элементов?

56. Квантовые числа для электронов внешнего энергетического уровня атомов некоторых элементов имеют следующие значения: $n = 4$, $l = 0$, $m_l = 0$, $m_s = \pm\frac{1}{2}$. Напишите электронные формулы атомов этих элементов и определите, сколько свободных 3d-орбиталей содержит каждый из них*.

57. В чем заключается принцип Паули? Может ли быть на каком-нибудь подуровне атома p^7 - и d^{12} -электронов? Почему? Составьте электронную формулу атома элемента с порядковым номером 33 и укажите его валентные электроны.

58. Напишите электронные формулы атомов элементов с порядковым номером 6, 21, 36. Какой смысл вкладывают в понятие s-, p-, d-электронных облаков? Как изобразить их графически?

59. Что такое энергия ионизации? В каких единицах измеряется и как меняется значение энергии ионизации по периодам и группам? Напишите электронные формулы атомов элементов с порядковым номером 11, 25, 54.

60. В чем состоит смысл правила Клечковского? Почему оно действует для многоэлектронных атомов? Напишите электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 26 и 35.

3. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН.

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

3.1. Теоретические сведения

Исследуя изменение химических свойств элементов в зависимости от величины их относительной атомной массы (атомный вес), Д.И. Менделеев в 1869 г. открыл **закон периодичности** этих свойств: «**Свойства элементов, а потому и свойства образуемых ими простых**

и сложных тел стоят в периодической зависимости от атомных весов элементов». Поскольку химические свойства обусловлены строением электронных оболочек атома, **периодическая система Д.И. Менделеева** – это естественная классификация элементов по электронным структурам их атомов.

Современная формулировка периодического закона гласит: **«Свойства элементов и соединений находятся в периодической зависимости от зарядов атомных ядер».**

Это обстоятельство отражено в периодической системе в виде горизонтальных и вертикальных рядов – периодов и групп.

Период – горизонтальный ряд, имеющий одинаковое число электронных уровней, номер периода совпадает со значением главного квантового числа n внешнего уровня (слоя); таких периодов в периодической системе семь. Второй и последующие периоды начинаются щелочным элементом ns^1 и заканчивается благородным газом ns^2np^6 .

По вертикали периодическая система подразделяется на восемь групп, которые делятся на **главные – А-подгруппы**, состоящие из s - и p -элементов, и **побочные – В-подгруппы**, содержащие d -элементы. Подгруппа III В, кроме d -элементов, содержит по 14 $4f$ - и $5f$ -элементов (семейства $4f$ -лантаноидов и $5f$ -актиноидов).

Главные подгруппы содержат на внешнем электронном слое одинаковое число электронов, которое равно номеру группы. В главных подгруппах валентные электроны (электроны, способные образовывать химические связи) расположены на s - и p -орбиталях внешнего энергетического уровня, в побочных – на s -орбиталях внешнего и d -орбиталях предвнешнего слоя. Для f -элементов валентными являются $(n - 2)f$ -, $(n - 1)d$ - и ns -электроны.

Сходство элементов внутри каждой группы – наиболее важная закономерность в периодической системе. Кроме того, следует отметить такую закономерность, как **диагональное сходство** у пар элементов Li и Mg, Be и Al, B и Si и др. Эта закономерность обусловлена тенденцией смены свойств по вертикали (в группах) и их изменением по горизонтали (в периодах).

Структура электронной оболочки атомов элемента изменяется периодически с ростом порядкового номера элемента, с одной и другой стороны, свойства определяются строением электронной оболочки и, следовательно, находятся в периодической зависимости от заряда ядра атома [1, 2].

3.1.1. Периодичность атомных характеристик

Периодический характер изменения химических свойств атомов элементов зависит от **изменения радиуса атома и иона**.

За радиус свободного атома принимают положение главного максимума плотности внешних электронных оболочек. Это так называемый **орбитальный радиус**.

В периодах орбитальные атомные радиусы по мере увеличения заряда ядра Z в общем монотонно уменьшаются из-за роста степени взаимодействия внешних электронов с ядром. **В подгруппах** радиусы в основном увеличиваются из-за возрастания числа электронных оболочек.

У s - и p -элементов изменение радиусов как в периодах, так и в подгруппах более ярко, чем у d - и f -элементов, поскольку d - и f -электроны внутренние. Уменьшение радиусов у d - и f -элементов в периодах называется **d - и f -сжатием**. Следствием f -сжатия является то, что атомные радиусы электронных аналогов d -элементов пятого и шестого периодов практически одинаковы:

Элементы	Zn–Hf	Nb–Ta
$r_{\text{атома}}, \text{нм}$	0,160–0,159	0,145–0,146

Эти элементы из-за близости их свойств называются элементами-близнецами.

Образование ионов приводит к изменению ионных радиусов по сравнению с атомными радиусами. При этом радиусы катионов всегда меньше, а радиусы анионов всегда больше соответствующих атомных радиусов.

Свойства атомов рассматриваются как способность отдавать, или принимать электроны из-за стремления атомов приобрести устойчивую электронную конфигурацию, аналогичную инертным газам. *Металлические свойства* рассматриваются как *способность атомов элементов отдавать электроны и проявлять восстановительные свойства*, а *неметаллические свойства* – *присоединять электроны и проявлять окислительные свойства*.

Энергией ионизации I атома называется энергия, необходимая для перевода нейтрального атома в положительно заряженный ион. Ее величина зависит от величины заряда ядра, от радиуса атома и от взаимодействия между электронами. Энергия ионизации выражается в $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ или эВ. Для химических исследований наибольшее значение имеет *потенциал ионизации* первого порядка – энергия, затрачиваемая на полное удаление слабосвязанного электрона из атома в невозбужденном, состоянии $\text{Э}^0 - e = \text{Э}^+$, где I_1 – первый потенциал ионизации; $\text{Э}^+ - e = \text{Э}^{2+}$, I_2 – второй потенциал ионизации и т.д. $I_1 < I_2 < I_3 < I_4 \dots$

Энергия ионизации определяет характер и прочность химической связи, и *восстановительные* свойства элементов (табл. 3.1).

Таблица 3.1

Потенциалы (энергии) ионизации I_1

Элемент	I_1 , эВ	Элемент	I_1 , эВ
H	13,6	Na	5,1
He	24,6	Mg	7,6
Li	5,4	Al	6,0
Be	9,3	Si	8,1
B	8,3	P	10,5
C	11,3	S	10,4
N	14,5	Cl	13,0
O	13,6	Ar	15,8
F	17,4	K	4,3
Ne	21,6	Ca	6,1

I_1 максимален у элементов с полностью заполненными валентными оболочками (у благородных газов), при переходе к следующему периоду I_1 резко понижается – он минимален у щелочных металлов.

Энергия связи электрона с ядром пропорциональна Z и обратно пропорциональна среднему (орбитальному) радиусу оболочки. Атомные радиусы d- и f-элементов с ростом Z в периоде уменьшается незначительно по сравнению с s- и p-элементами, поэтому их потенциалы ионизации растут также незначительно.

В главных подгруппах потенциалы ионизации с ростом Z уменьшаются вследствие увеличения числа электронных подоболочек и экранирования заряда ядра электронами внутренних подоболочек.

В побочных подгруппах d-электроны экранируются не только электронами заполненных оболочек, но и внешними s-электронами. Поэтому потенциал ионизации d-элементов с ростом Z в подгруппе увеличивается, хотя и незначительно.

Чем меньше потенциал ионизации, тем легче атом отдает электрон. Поэтому восстановительная способность нейтральных атомов с ростом Z в периоде уменьшается, в главных подгруппах растет, а в побочных – падает.

Другой важной в химии характеристикой атома является **энергия сродства к электрону E_{cp}** – энергия, выделяющаяся при присоединении электрона к нейтральному атому: $\overset{\cdot}{X} + e = \overset{-}{X}$.

Чем больше электронное сродство, тем более сильным *окислителем* является данный элемент. Экспериментальное определение энергии сродства к электрону значительно сложнее, чем определение энергии ионизации. Величины E_{cp} (в эВ) для некоторых атомов приведены в табл. 3.2.

Таблица 3.2

Значение энергии $E_{\text{ср}}$ сродства к электрону для некоторых атомов

Элемент	H	He	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
$E_{\text{ср}}$, эВ	0,75	-0,22	0,8	-0,19	0,30	1,27	-0,21	1,47	3,45	-0,57

Немонотонность изменения сродства к электрону в периоде также обусловлена сравнительной устойчивостью полностью и наполовину заполненных подоболочек. Самый сильный из всех элементарных окислителей – фтор (он обладает и самым малым атомным радиусом из всех элементов VII группы).

Окислительной способностью не обладают **нейтральные** атомы с устойчивыми конфигурациями s^2 и s^2p^6 и переходные элементы. У остальных элементов в таблице Д.И. Менделеева *окислительная способность нейтральных атомов повышается слева направо и снизу вверх*.

Для характеристики способности атома в составе молекулы притягивать электроны введено понятие **электроотрицательность (ЭО)**.

Электроотрицательность оценивает металлические и неметаллические свойства элементов. ЭО – полусумма энергии ионизации и сродства к электрону.

Определение абсолютного значения электроотрицательности затруднительно, поэтому пользуются ее относительными значениями (ОЭО). При этом электроотрицательность лития принята за 1. По отношению к электроотрицательности лития определены электроотрицательности всех других элементов (табл. 3.3).

Таблица 3.3

Относительная электроотрицательность элементов

H 2,1								
Li 1,0	Be 1,5			B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0
Na 0,9	Mg 1,2			Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0
K 0,8	Ca 1,0	Sc 1,3 Ti 1,5 V 1,6 Cr 1,6 Mn 1,5	Fe 1,8 Co 1,9 Ni 1,9 Cu 1,9 Zn 1,6	Ga 1,6	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8
Rb 0,8	Sr 1,0	Y 1,2 Zr 1,4 Nb 1,6 Mo 1,8 Tc 1,9	Ru 2,2 Rh 2,2 Pd 2,2 Ag 1,9 Cd 1,7	In 1,7	Sn 1,8	Sb 1,9	Te 2,1	I 2,5
Cs 0,7	Ba 0,9	La 1,0 Hf 1,3 Ta 1,5	Os 2,2 Ir 2,2 Pt 2,2	Tl 1,8	Pb 1,9	Bi 1,9	Po 2,0	At 2,2

		W 1,7 Re 1,9	Au 2,4 Hg 1,9					
		Ce-Lu 1,0–1,2						

Таким образом, чем более типичным металлом является элемент, тем ниже его электроотрицательность и наоборот, чем более типичным неметаллом является элемент, тем выше его электроотрицательность.

В периодах электроотрицательность растет, а в группах уменьшается с ростом Z, т. е. растет от Cs к F по диагонали периодической системы. Это обстоятельство до некоторой степени определяет диагональное сходство элементов.

В главных и побочных подгруппах свойства элементов меняются не монотонно, что обусловлено так называемой **вторичной периодичностью**, связанной с влиянием d- и f-электронных слоев.

Из анализа периодичности геометрических и энергетических параметров атомов следует, что периодическим законом можно пользоваться для определения физико-химических констант, предсказывать изменение радиусов, энергий ионизации и сродства к электрону, и, следовательно, кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства их соединений.

3.1.2. Зависимость кислотно-основных свойств оксидов от положения элемента в периодической системе и его степени окисления

Слева направо по периоду у элементов происходит ослабление металлических свойств, и усиление неметаллических свойств, основные свойства оксидов ослабевают, а кислотные свойства оксидов возрастают.

По главным подгруппам неметаллические свойства элементов ослабевают, а металлические усиливаются, поэтому сверху вниз по главной подгруппе возрастают основанные свойства оксидов, а кислотные ослабевают.

Обратите внимание! Если один и тот же элемент образует несколько оксидов с разными степенями окисления, то чем выше степень окисления элемента в оксиде, тем выше его кислотные свойства.

Пример: $Pb^{+2}O$ и $Pb^{+4}O_2$ – первый оксид основной, а второй амфотерный. $Cr^{+2}O$ $Cr_2^{+3}O_3$, $Cr^{+6}O_3$ – первый оксид основной, второй – амфотерный, последний – кислотный.

3.1.3. Характер изменения свойств оснований в зависимости от положения металла в периодической системе и его степени окисления

По периоду слева направо наблюдается постепенное ослабление основных свойств гидроксидов.

Например, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ – более слабое основание, чем NaOH , но более сильное основание, чем $\text{Al}(\text{OH})_3$.

По главным подгруппам сверху вниз сила оснований возрастает. Так, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – более сильное основание, чем $\text{Mg}(\text{OH})_2$, но $\text{Mg}(\text{OH})_2$ – более сильное основание, чем $\text{Be}(\text{OH})_2$.

Если металл образует несколько гидроксидов, находясь в различной степени окисления, то **чем выше степень окисления металла, тем более слабыми основными свойствами обладает гидроксид.**

Так, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ – более слабое основание, чем $\text{Cr}(\text{OH})_2$.

3.1.4. Зависимость силы кислот от положения элемента в периодической системе и его степени окисления

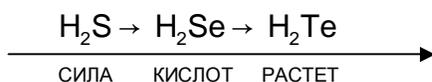
По периоду для кислородосодержащих кислот слева направо возрастает сила кислот.

Так, H_3PO_4 – более сильная, чем H_2SiO_3 ; в свою очередь, H_2SO_4 – более сильная, чем H_3PO_4 .

По группе кислородосодержащих кислот сверху вниз уменьшается. Так, угольная H_2CO_3 – более сильная, чем кремниевая H_2SiO_3 .

Чем выше степень окисления кислотообразующего элемента, тем сильнее кислота. $\text{H}_2\text{S}^{+6}\text{O}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{S}^{+4}\text{O}_3$, серная кислота сильнее, чем сернистая.

Сила бескислородных кислот в главных подгруппах с ростом атомного номера элемента возрастает: $\text{HF} \rightarrow \text{HCl} \rightarrow \text{HBr} \rightarrow \text{HI}$,



По периоду слева направо сила бескислородных кислот возрастает. Так, HCl более сильная кислота, чем H_2S , а HBr , чем H_2Se .

3.1.5. Изменение окислительно-восстановительных свойств элементов и их соединений

Окисление и восстановление – это свойства, связанные со способностью атома принимать или отдавать электроны. Каждый атом стремится образовать устойчивую электронную оболочку, подобную той, которую имеют инертные газы, поэтому металлы отдают свои электроны, так как их на последнем уровне один, два, а не металлы (сера, фосфор, галогены) принимают, потому что до завершения уровня не хватает одного или двух электронов.

Атомы, отдающие электроны, *окисляются*, но в реакциях являются *восстановителями*, а те атомы, которые принимают – *восстанавливаются*, но являются *окислителями*.

Определить окислительно-восстановительные свойства атомов можно по значению электроотрицательности.

В *главных подгруппах сверху вниз* электроотрицательность уменьшается, что приводит к уменьшению окислительных и увеличению восстановительных свойств.

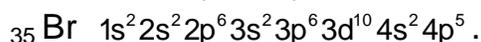
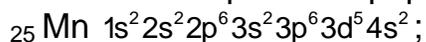
В *периодах слева направо* электроотрицательность возрастает. В результате восстановительные свойства простых веществ уменьшаются, а окислительные – возрастают.

Таким образом, сильные восстановители располагаются в левом нижнем углу периодической системы элементов (калий, рубидий, цезий, барий), в то время как сильные окислители находятся в правом верхнем ее углу (кислород, фтор, хлор).

3.2. Примеры решения задач

Пример 1. У какого из двух элементов, марганца или брома, сильнее выражены металлические свойства?

Решение. Данные элементы находятся в четвертом периоде. Записываем их электронные формулы:



Марганец – d-элемент, т. е. элемент побочной подгруппы, а бром – p-элемент главной подгруппы этой же группы. На внешнем электронном уровне у атома марганца только два электрона, а у атома брома – семь. Радиус атома марганца меньше радиуса атома брома при одинаковом числе электронных оболочек.

Общей закономерностью для всех групп, содержащих p- и d-элементы является преобладание металлических свойств у d-элементов, ОЭО Mn = 1,5, Br = 2,8. Таким образом, у марганца металлические свойства выражены сильнее, чем у брома.

3.3. Индивидуальные задания

61. У атомов какого из элементов – хрома Cr или селена Se – в большей степени выражены металлические свойства? При взаимодействии атомов хрома и селена какой из них проявляет восстановительные свойства?

62. Какая кислота является более сильной – H₂Se или H₂S? Как называются соли этих кислот? Запишите реакции получения солей данных кислот.

63. Может ли и почему азот быть окислителем по отношению к хлору? Ответ пояснить.

64. Напишите электронные конфигурации ионов Ba^{2+} , La^{3+} . Почему атомы элементов бария и лантана являются сильными восстановителями?

65. Напишите краткую электронную конфигурацию атомов кремния Si и свинца Pb. Являются ли они аналогами электронной структуры и какие свойства проявляют?

66. Напишите электронные конфигурации ионов Se^{2-} , Se^{6+} . Почему для селена характерны как окислительные, так и восстановительные свойства? Приведите примеры.

67. Какой из атомов – хлор или йод – является окислителем при образовании молекулы ICl из атомов? У какого из этих атомов, сильнее выражена способность притягивать к себе электроны?

68. На основании электронного строения атома брома Br определите число электронов, которые могут принимать участие в процессе окисления и восстановления этого атома. Приведите примеры атомов элементов VA – подгруппы окислителей и восстановителей по отношению к бромю.

69. Запишите электронную конфигурацию двухзарядного отрицательного иона селена Se^{2-} . Изменяется ли и как радиус отрицательного иона селена по сравнению с нейтральным атомом селена?

70. Запишите электронную конфигурацию двухзарядного положительного иона марганца Mn^{2+} и четырехзарядного Mn^{4+} . Как соотносятся энергии ионизации у этих ионов и их ионные радиусы?

71. Увеличиваются или уменьшаются значения энергии сродства к электрону у атомов элементов VIIA – подгруппы от фтора к астату?

72. Укажите номер подгруппы атомов элементов, у которых электронная конфигурация внешнего уровня и незавершенного предвнешнего подуровня $(n-1)d^{10}ns^2$. Приведите электронные формулы элементов.

73. Перечислите элементы, атомы которых завершают формирование К- и L-оболочек. К какой подгруппе и почему относятся эти элементы?

74. Назовите элемент, атомы которого на энергетическом уровне с $n = 5$ имеют девять электронов. Перечислите аналоги электронной структуры этого элемента.

75. Объясните, какая из двух электронных конфигураций атома бора B: первая – $1s^22s^12p^2$ или вторая – $1s^22s^22p^1$ соответствует основному состоянию. Покажите графически распределение электронов по атомным орбиталям в нормальном и возбужденном состояниях. Какую валентность имеет бор в этих состояниях?

76. Почему в VII группе ПСЭ объединены атомы элементов неметаллов – галогенов (А-подгруппа) и атомы элементов с характерными металлическими свойствами (В-подгруппа)?

77. У атомов элементов IV-подгруппы (Si, Ag, Au) наблюдается явление «провала» электрона. Запишите общую сокращенную электронную формулу атомов этих элементов без «провала» и с «провалом» электрона; чем обусловлен этот эффект?

78. Что понимают под процессом ионизации данного атома? Затрачивается или поглощается энергия при образовании положительных ионов? Приведите примеры.

79. Почему атомы типичных металлов (приведите примеры) обладают малыми значениями первой энергии ионизации?

80. Атомы какого из элементов VIIA-подгруппы в большей степени проявляют восстановительные свойства по отношению к фтору? Ответ поясните.

81. Магний или алюминий является более сильным восстановителем? Соответствует ли это большему значению первой энергии ионизации магния (7,6 ЭВ) по сравнению с алюминием (6,0 эВ).

82. Объясните, у какого элемента – Ba или Ca – сильнее выражены металлические свойства. Каков характер оксидов, с какими веществами могут вступать в реакции? Приведите примеры реакций.

83. Объясните, у какого элемента – Cr или Se – сильнее выражены металлические свойства. Какой характер у оксидов и гидроксидов в зависимости от степени окисления этих элементов.

84. Расположите элементы в порядке возрастания их неметаллических свойств: олово, кислород, сера, теллур, селен. Ответ поясните.

85. Расположите оксиды в порядке возрастания их кислотных свойств: B_2O_3 , MgO, CO_2 , Al_2O_3 . Ответ поясните. Запишите реакции доказывающие характер оксидов.

86. Какие элементы называются электронными аналогами? Перечислите электронные аналоги в шестой группе периодической системы элементов. Какой общей электронной формулой можно описать конфигурацию внешнего электронного слоя халькогенов?

87. Почему марганец проявляет металлические свойства, а хлор – неметаллические? Ответ мотивируйте строением атомов этих элементов. Запишите их электронные формулы. Приведите реакции, доказывающие их свойства.

88. У какого из р-элементов пятой группы периодической системы – фосфора или сурьмы – сильнее выражены неметаллические свойства? Ответ обоснуйте исходя из строения атомов данных элементов. Запишите их электронные формулы.

89. Определите место элемента в периодической системе и основные химические свойства по порядковому номеру 17, 24, 19. Запишите необходимые реакции.

90. Покажите, как периодический закон иллюстрирует и подтверждает один из всеобщих законов развития природы – закон перехода количества в качество.

4. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

4.1. Теоретические сведения

Образование молекул из атомов приводит к выигрышу энергии, так как в обычных условиях молекулярное состояние устойчивее, чем атомное.

У атомов на внешнем энергетическом уровне может быть от одного до восьми электронов. Если на внешнем уровне содержится максимальное число электронов, которое он может вместить, то такой уровень называют *завершенным*. Завершенные уровни характеризуются большой прочностью. Такие уровни имеют атомы благородных газов. Атомы других элементов имеют *незавершенные* энергетические уровни и в процессе химического взаимодействия завершают их.

Химическая связь – это совокупность сил, действующих между атомами или группой атомов. Химическая связь осуществляется валентными электронами. По современным представлениям химическая связь имеет электронную природу, но осуществляется она по-разному. Поэтому различают три основных типа химической связи: *ковалентную, ионную, металлическую*. Между молекулами возникает *водородная связь*, и происходят *вандерваальсовы взаимодействия*.

К основным характеристикам химической связи, относятся:

- *длина связи* – это межъядерное расстояние между химически связанными атомами. Она зависит от природы взаимодействующих атомов и от кратности связи. С увеличением кратности длина связи уменьшается, следовательно, увеличивается ее прочность;
- *кратность связи* – определяется числом электронных пар, связывающих два атома. С увеличением кратности энергия связи возрастает;
- *угол связи* – угол между воображаемыми прямыми проходящими через ядра двух химически взаимосвязанных соседних атомов;
- *энергия связи* $E_{\text{св}}$ – это энергия, которая выделяется при образовании данной связи и затрачивается на ее разрыв (кДж/моль) [1].

4.1.1. Ковалентная связь

Химическая связь, образованная путем обобществления пары электронов двумя атомами, называется **ковалентной**

Объяснение химической связи возникновением общих электронных пар между атомами легло в основу спиновой теории валентности, инструментом которой является **метод валентных связей (МВС)**, открытый Льюисом в 1916 г.

Основные принципы образования химической связи по МВС

1. Химическая связь образуется за счет валентных (неспаренных) электронов.

2. Электроны с антипараллельными спинами, принадлежащие двум различным атомам, становятся общими.

3. Химическая связь образуется только в том случае, если при сближении двух и более атомов полная энергия системы понижается.

4. Основные силы, действующие в молекуле, имеют электрическое, кулоновское происхождение.

5. Связь тем прочнее, чем в большей степени перекрываются взаимодействующие электронные облака.

Механизмы образования ковалентной связи:

а) **обменный механизм**. Связь образована путем обобществления валентных электронов двух нейтральных атомов. Каждый атом дает по одному неспаренному электрону в общую электронную пару (рис. 4.1);



Рис. 4.1. Обменный механизм образования ковалентной связи: а – не полярной; б – полярной

б) **донорно-акцепторный механизм**. Один атом (донор) предоставляет электронную пару, а другой атом (акцептор) предоставляет для этой пары свободную орбиталь (рис. 4.2). Соединения, образованные по донорно-акцепторному механизму, относятся к **комплексным соединениям**.

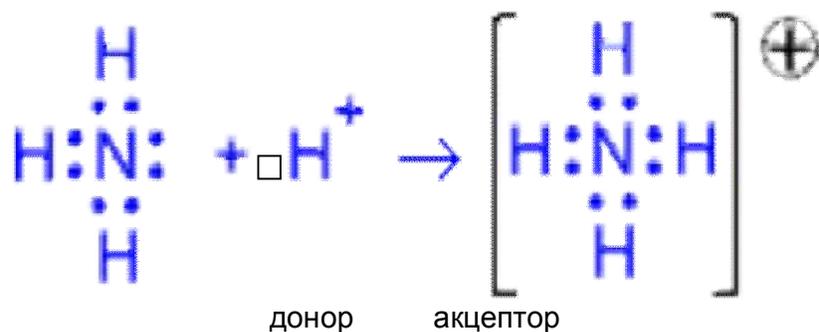
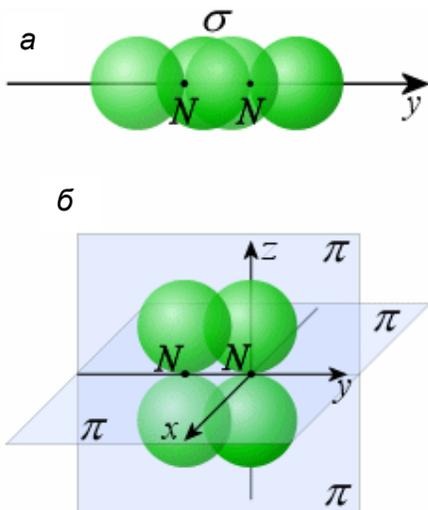


Рис. 4.2. Донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи

Характеристики ковалентной связи:

насыщаемость – свойство атомов образовывать строго определенное число ковалентных связей. Благодаря насыщенности связей молекулы имеют определенный состав;



направленность – т. е. связь образуется в направлении максимального перекрытия электронных облаков. Относительно линии, соединяющей центры атомов, образующих связь, различают: σ и π (рис. 4.3);

σ -связь – образована перекрыванием АО по линии, соединяющей центры взаимодействующих атомов;

π -связь – это связь, возникающая в направлении оси перпендикулярной прямой, соединяющей ядра атома. Направленность связи обуславливает пространственную структуру молекул, т. е. их геометрическую форму.

Рис. 4.3. Схема образования связей в молекуле N_2 : а – σ -связей; б – π -связей

Гибридизация – это изменение формы некоторых орбиталей при образовании ковалентной связи для достижения более

эффективного перекрывания орбиталей. Химическая связь, образуемая с участием электронов гибридных орбиталей, более прочная, чем связь с участием электронов негибридных s- и p-орбиталей, так как происходит большее перекрывание.

Различают следующие виды гибридизации (рис. 4.4):

- *sp-гибридизация* – одна s-орбиталь и одна p-орбиталь превращаются в две одинаковые «гибридные» орбитали, угол между осями которых равен 180° . Молекулы, в которых осуществляется sp-гибридизация, имеют линейную геометрию $BeCl_2$;

- *sp²-гибридизация* – одна s-орбиталь и две p-орбитали превращаются в три одинаковые «гибридные» орбитали, угол между осями которых равен 120° . Молекулы, в которых осуществляется sp²-гибридизация, имеют плоскую геометрию (BF_3 , $AlCl_3$);

- *sp³-гибридизация* – одна s-орбиталь и три p-орбитали превращаются в четыре одинаковые «гибридные» орбитали, угол между осями которых равен $109^\circ 28'$. Молекулы, в которых осуществляется sp³-гибридизация, имеют тетраэдрическую геометрию (CH_4 , NH_3).

Полярность – это распределение электронной плотности между двумя атомами.

Если электронная плотность расположена симметрично между атомами, то ковалентная связь называется *неполярной* (

Если в образовании связи участвуют разные атомы, то электронная плотность смещается в сторону более электроотрицательного атома (см. табл. 3.5) и ковалентная связь называется *полярной* (, HCl).

Полярность связи тем больше, чем больше разность электроотрицательностей атомов, молекула называется *диполем*.

Диполь – это система, в которой имеется два электрических заряда, равных по величине, но противоположных по знаку, расположенных на некотором расстоянии друг от друга.

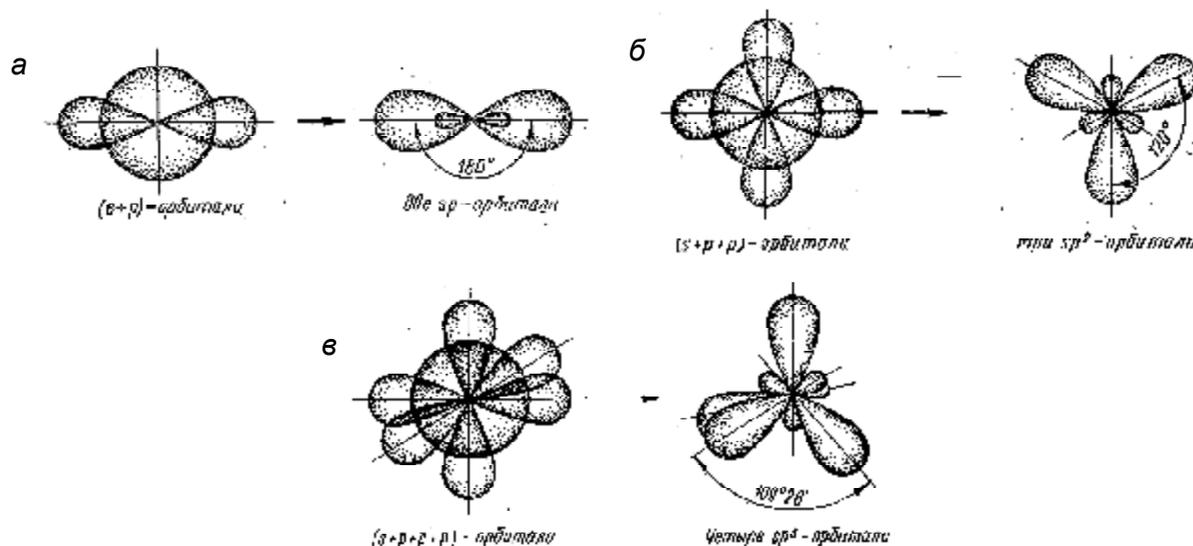


Рис. 4.4. Виды гибридизаций валентных орбиталей: а – sp-гибридизация валентных орбиталей; б – sp²-гибридизация валентных орбиталей; в – sp³-гибридизация валентных орбиталей [2]

Произведение длины диполя l , т.е. расстояния между полюсами в молекуле, на величину заряда электрона q_e , абсолютное значение заряда электрона Кл, называется *дипольным моментом* μ .

$$\mu = l \cdot q_e .$$

Дипольный момент молекулы служит количественной мерой ее полярности.

Дипольные моменты молекул измеряют в дебаях D. 1D = Кл·м. Чем больше длина диполя (дипольный момент), тем больше полярность молекулы (H₂O, H₂S, HCl, N₂O₅, и др.).

Дипольный момент направлен от положительного конца диполя к отрицательному. Поэтому дипольный момент многоатомной молекулы следует рассматривать как векторную сумму дипольных моментов связей: он зависит не только от полярности каждой связи, ни и от взаимного расположения этих связей.

Поляризуемость – способность молекулы становиться полярной. Данное явление происходит под действием внешнего электрического поля или под влиянием другой молекулы, являющейся партнером по реакции.

Существует обратная зависимость между полярностью и поляризуемостью ковалентной связи: чем больше полярность связи, тем меньше остается возможности для их дальнейшего смещения под действием внешних сил.

4.1.2. Ионная связь

Ионная (электровалентная) связь – это сильнополярная ковалентная связь. В ее основе лежит электростатическое взаимодействие ионов. Согласно ей атомы элементов с числом электронов в наружном слое меньше восьми присоединяют или теряют такое число электронов, которое делает наружный электронный слой таким, как у атома ближайшего инертного газа.

Атом, потерявший электроны, превращается в положительно заряженный ион (катион). Атом, присоединивший электроны, становится отрицательно заряженным ионом (анион). Разноименно заряженные ионы притягиваются друг к другу (рис. 4.5).

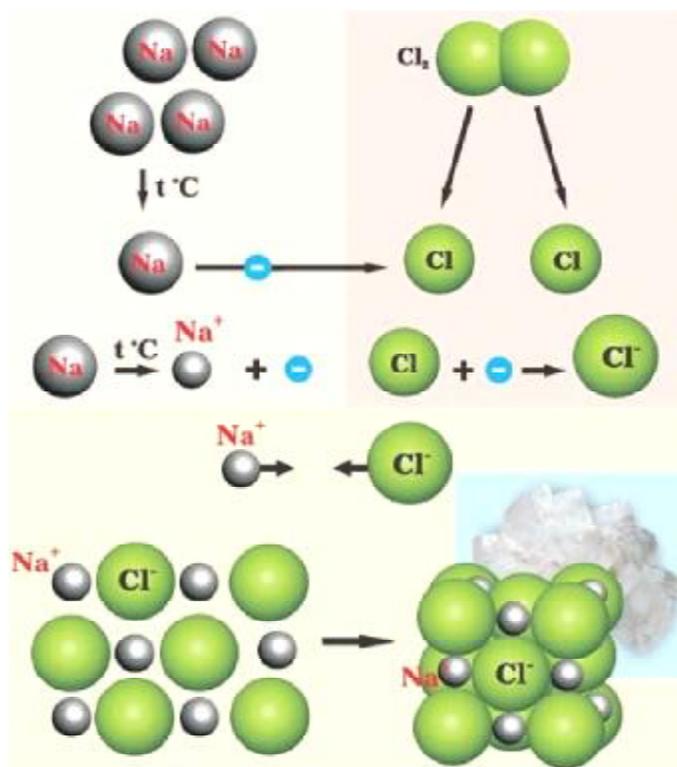


Рис. 4.5. Схема образования хлорида натрия из простых веществ

Возникновение ионной связи имеет место только в том случае, если элементы, атомы которых реагируют между собой, обладают резко отличными значениями энергии ионизации и сродства к электрону. Ионных соединений немного. Они обладают основными свойствами: в расплавленном состоянии обладают электропроводностью, в воде легко диссоциируют на ионы (растворяются), имеют высокую температуру плавления и кипения.

Ионная связь характеризуется следующими показателями.

Ненаправленность. Ионы – заряженные шары, их силовые поля равномерно распределяются во всех направлениях в пространстве, поэтому они притягивают противоположный по знаку ион в любом направлении.

Ненасыщаемость. Взаимодействие двух ионов не может привести к полной взаимной компенсации их силового поля. Поэтому у них сохраняется способность притягивать ионы противоположного знака и по другим направлениям.

Ионный кристалл (NaCl) – это структура, состоящая из ионов. Из отдельных молекул ионные соединения состоят только в парообразном состоянии.

4.1.3. Металлическая связь

Металлическая связь основана на обобществлении валентных электронов, принадлежащих не двум, а практически всем атомам металла в кристалле.

В металлах валентных электронов намного меньше, чем свободных орбиталей. Это создает условия для свободного перемещения электронов по орбиталям разных атомов металла. Внутри металла происходит непрерывное хаотичное движение электронов от атома к атому, т. е. электроны становятся общими. При создании разности потенциалов происходит согласованное движение электронов – это объясняет электрическую проводимость данных веществ. В металлах небольшое число электронов одновременно связывает множество атомных ядер – эта особенность называется *делокализацией*.

В молекулах, образованных более чем двумя атомами различных элементов, могут существовать разные типы связей.

4.1.4. Водородная связь

Водородная связь – одна из разновидностей взаимодействия между полярными молекулами, бывает внутри- и межмолекулярной (рис. 4.6). Она образуется между электроотрицательными атомами одной молеку-

лы и атомами водорода другой, типа Н–Х (Х – это F, O, N, Cl, Br, I) за счет сил электростатического притяжения. Связь между водородом и одним из этих атомов характеризуется достаточной полярностью, поскольку связующее электронное облако смещено в сторону более электроотрицательного атома. Водород в данном случае расположен на положительном конце диполя. Два и более таких диполя взаимодействуют между собой так: ядро атома водорода одной молекулы (положительный конец диполя) притягивается неподеленной электронной парой второй молекулы. Данная связь проявляется в газах, жидкостях и твердых телах. Она относительно прочна. Понижение температуры способствует образованию водородной связи. Наличие водородной связи обуславливает повышение устойчивости молекул вещества, а также повышению их температуры кипения и плавления. Образование водородных связей играет важную роль как в химических, так и в биологических системах.

Молекулы карбоновых кислот в неполярных растворителях димеризуются за счет двух межмолекулярных водородных связей (рис. 4.6, б).

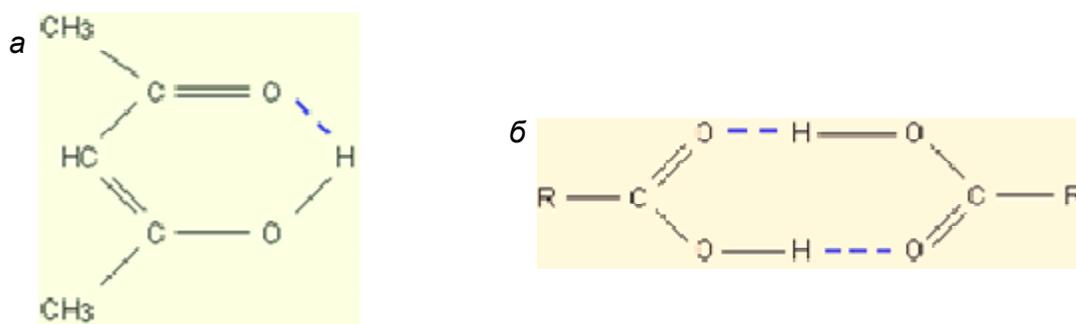


Рис. 4.6. Образование водородной связи: а – внутримолекулярной, б – межмолекулярной

Существование веществ в различных агрегатных состояниях свидетельствует о том, что между частицами (атомы, ионы, молекулы) имеет место взаимодействие, обусловленное ван-дер-ваальсовыми силами притяжения. Наиболее важной и отличительной чертой этих сил является их универсальность, так как они действуют без исключения между всеми атомами и молекулами.

Межмолекулярные силы (силы Ван-дер-Ваальса) – взаимодействие между молекулами, в результате которого вещество переходит в жидкое или твердое состояние. Межмолекулярные силы имеют электрическую природу. Они обусловлены полярностью и поляризуемостью молекул. Различают три типа межмолекулярного взаимодействия: *дипольное, индукционное, дисперсионное.*

4.2. Примеры решения задач

Пример 1. Длина диполя молекулы HCl равна $0,22 \cdot 10^{-8}$ см. Вычислите электрический момент диполя.

Решение. Для расчета используем формулу:

$$\mu = l \cdot q \bar{e} = 2,2 \cdot 10^{-11} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} = 3,52 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м} = 1,05 \text{ D}$$

4.3. Индивидуальные задания

91. Объясните, что определяет межъядерное расстояние. Почему при сближении атомов их ядра не сливаются?

92. Изобразите все возможные способы перекрывания s-орбитали с p-орбиталью; двух p-орбиталей. Укажите направленность связи при этом, а также обозначьте δ - и π -связи.

93. Почему использование гибридных орбиталей предпочтительнее, чем обычных (негибритизованных) при образовании химической связи? Приведите примеры молекул, которые при образовании связи используют гибридные орбитали.

94. Чем отличается ионная связь от ковалентной? Приведите примеры соединений с такими связями.

95. Предскажите геометрию молекул CF_4 , SiH_4 , PH_3 .

96. Объясните донорно-акцепторный механизм ковалентной связи на примере образования иона фосфония $[\text{PH}_4]^+$.

97. Какие из двух элементов образуют соединения с преобладанием ионной или ковалентной связей: а) рубидий с фтором; б) водород с фтором; в) водород с углеродом?

98. Почему H_2O и HF, имея меньшую молекулярную массу, плавятся и кипят при более высоких температурах, чем их аналоги?

99. Почему в галогенидах щелочных металлов формируется ионная связь?

100. Объясните причины и приведите примеры сходства и отличия ионной связи от ковалентной связи. Приведите примеры веществ с ионной и ковалентной связями.

101. Ковалентный или ионный тип связи характерен для следующих соединений: NaJ, SO_2 , KF, CO_2 ?

102. Почему при растворении HCl в воде образуются ионы, хотя связь в молекуле не ионная?

103. Почему ионная связь считается предельным случаем ковалентной?

104. Как влияет водородная связь на температуру кипения и плавления?

105. Какие электроны атома бора участвуют в образовании ковалентных связей? Как метод валентных связей объясняет симметричную треугольную форму молекулы BF_3 ?

106. Какую химическую связь называют ионной? Как она образуется и какими свойствами обладает? На основе разности относительных электроотрицательностей атомов элементов укажите, как изменяется степень ионности в соединениях HF , HCl , HBr , HI .

107. Приведите примеры образования ковалентной связи по донорно-акцепторному механизму.

108. Почему молекула диоксида углерода неполярна, хотя связь углерод–кислород имеет электрический момент диполя $0,37 \cdot 10^{-30}$ Кл·м?

109. Молекула BF_3 имеет плоскостную структуру, а NF_3 – объемную (пирамидальную). В чем причина различия в строении молекул?

110. Как влияет водородная связь на температуру кипения и плавления?

111. Какая химическая связь называется ионной? Чем определяется величина положительной валентности элементов, участвующих в образовании ионной связи?

112. В чем сходство и отличие водородной связи от других видов связи? Приведите примеры веществ с водородной связью.

113. Почему в металлах химическая связь делокализована?

114. Что называют электрическим моментом диполя? Какая из молекул HCl , HBr , HI имеет наибольший момент диполя? Почему?

115. Как метод валентных связей (ВС) объясняет линейное строение молекулы BeCl_2 и тетраэдрическое CH_4 ?

116. Исходя из значений электроотрицательности атомов соответствующих элементов, определите, какая из связей – HCl , JCl , BrF – наиболее полярна.

117. Какую ковалентную связь называют δ -, π -, σ -связью? Как метод ВС объясняет строение молекулы азота?

118. Охарактеризуйте силы Ван-дер-Ваальса. Какое взаимодействие молекул называют ориентационным, индукционным, дисперсионным? Как влияет не ориентационное взаимодействие повышение температуры?

119. Что называется поляризацией? Какие бывают виды поляризации? Чем определяется поляризация атомов, ионов? Как меняются свойства соединений в зависимости от поляризации?

120. Что называется диполем, дипольным моментом? Что характеризует величина дипольного момента? В ряду HCl , HBr , HI электрические моменты диполей молекул равны $3,5 \cdot 10^{-30}$, $2,6 \cdot 10^{-30}$, $1,4 \cdot 10^{-30}$ Кл·м. Как изменяется характер химической связи в этих молекулах?

5. СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВО ТВЕРДОГО ВЕЩЕСТВА

5.1. Теоретические сведения

Вещество может существовать в трех агрегатных состояниях: газообразном, жидком и твердом. Плазму часто называют четвертым агрегатным состоянием. Зависимость свойств от агрегатного состояния указана в табл. 5.1.

Агрегатное состояние вещества определяется силами, действующими между молекулами, расстоянием между частицами и характером их движения.

Таблица 5.1

Свойства веществ в разных агрегатных состояниях

Состояние	Свойства
Газообразное	<ol style="list-style-type: none">1. Способность принимать объем и форму сосуда.2. Сжимаемость.3. Быстрая диффузия (хаотичное движение молекул).4. $E_{\text{кинетич}} > E_{\text{потенц}}$
Жидкое	<ol style="list-style-type: none">1. Способность принимать форму той части сосуда, которую занимает вещество.2. Неспособность расширяться до заполнения сосуда.3. Незначительная сжимаемость.4. Медленная диффузия.5. Текучесть.6. $E_{\text{кинетич}} = E_{\text{потенц}}$
Твердое	<ol style="list-style-type: none">1. Способность сохранять свойственную форму и объем.2. Незначительная сжимаемость (под давлением).3. Очень медленная диффузия за счет колебательных движений частиц.4. Отсутствие текучести.5. $E_{\text{кинетич}} < E_{\text{потенц}}$

В **твердом** состоянии частицы занимают определенное положение относительно друг друга. Оно обладает низкой сжимаемостью, механической прочностью, поскольку молекулы не обладают свободой движения, а только колебания. Молекулы, атомы или ионы, образующие твердое вещество, называют *структурными единицами*.

Твердые вещества делятся на *аморфные* и *кристаллические* (табл. 5.2). Кристаллические вещества плавятся при строго определенной температуре $T_{\text{пл}}$, аморфные – не имеют резко выраженной температуры плавления; при нагревании они размягчаются (характере-

ризуются интервалом размягчения) и переходят в жидкое или вязкотекучие состояние.

Внутреннее строение аморфных веществ характеризуется беспорядочным расположением молекул (табл. 5.2). Кристаллическое состояние вещества предполагает правильное расположение в пространстве частиц, составляющих кристалл, и образованием **кристаллической (пространственной) решетки**. Основной особенностью кристаллических тел является их **анизотропия** – неодинаковость свойств (тепло-, электропроводность, механическая прочность, скорость растворения и т.д.) по разным направлениям, в то время как аморфные тела **изотропны**.

Таблица 5.2

Сравнительная характеристика аморфных и кристаллических веществ

Вид твердого вещества	Характеристика
Аморфное	<ol style="list-style-type: none"> 1. Ближний порядок расположения частиц. 2. Изотропность физических свойств. 3. Отсутствие конкретной точки плавления. 4. Термодинамическая нестабильность (большой запас внутренней энергии). 5. Текучесть. Примеры: янтарь, стекло, органические полимеры и др.
Кристаллическое	<ol style="list-style-type: none"> 1. Дальний порядок расположения частиц. 2. Анизотропность физических свойств. 3. Конкретная температура плавления. 4. Термодинамическая устойчивость (малый запас внутренней энергии). 5. Есть элементы симметрии. Примеры: металлы, сплавы, твердые соли, углерод (алмаз, графит) и др.

В зависимости от вида частиц, находящихся в узлах кристаллической решетки и типа связей между ними, кристаллы бывают четырех типов: *ионные, атомные, молекулярные и металлические* (рис. 5.1).

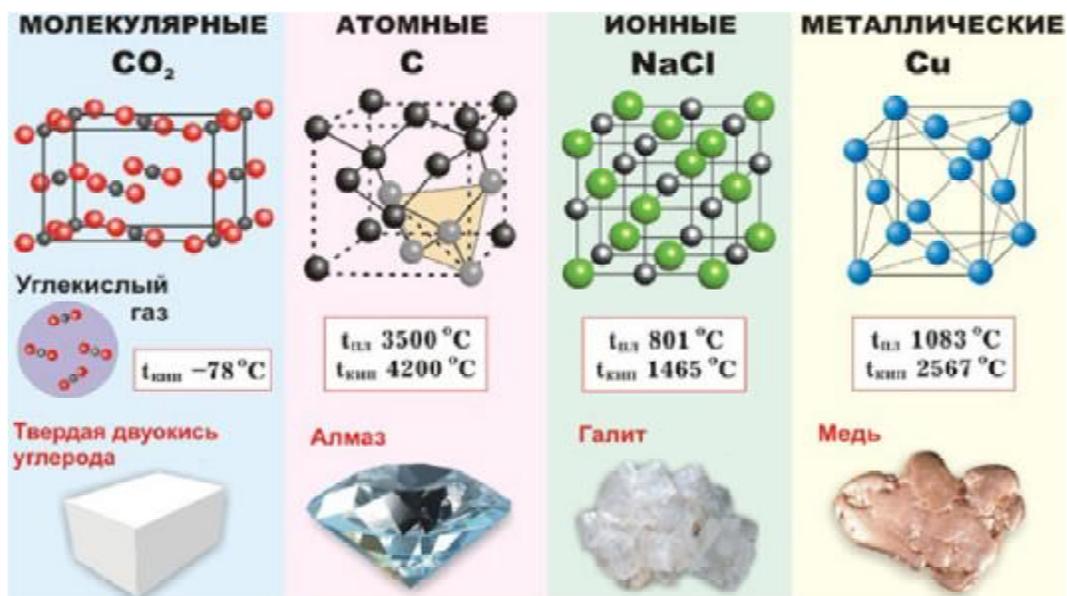


Рис. 5.1. Виды кристаллов

Кристаллические решетки, состоящие из ионов, называются **ионными**. Их образуют вещества с ионной связью. Примером образования ионной кристаллической решетки может служить кристалл *хлорида натрия* (NaCl) (рис. 5.7). Вещества с ионной кристаллической решеткой обладают высокой твердостью, хрупкостью, являются тугоплавкими и малолетучими. Плавление ионных кристаллов приводит к нарушению геометрически правильной ориентации ионов относительно друг друга и ослаблению прочности связи между ними. Поэтому расплавы, растворы таких кристаллов проводят электрический ток. Вещества с ионными кристаллическими решетками легко растворяются в полярных жидкостях, являются диэлектриками. Ионные кристаллические решетки образуют многие соли, оксиды, основания.

Кристаллические решетки, в узлах которых находятся отдельные атомы, называют **атомными (ковалентными)**. Атомы в таких решетках соединены между собой прочными ковалентными связями. Примером кристалла с атомной кристаллической решеткой может служить *алмаз* (рис. 5.1) – одна из модификаций углерода. Данный кристалл состоит из атомов углерода, каждый из которых связан с четырьмя соседними атомами (к.ч. = 4).

Число веществ с атомной кристаллической решеткой велико. Все они имеют высокую температуру плавления, не растворимы в жидкостях, обладают высокой прочностью, твердостью, имеют широкий диапазон электропроводности (от изоляторов и полупроводников до электронных проводников). Атомная кристаллическая решетка характерна для элементов III и IV групп главных подгрупп (Si, Ge, B, C).

Кристаллические решетки, состоящие из молекул (полярные и неполярные) называются **молекулярными**. Молекулы в таких кристалличе-

ских решетках соединены между собой сравнительно слабыми водородными, межмолекулярными и электростатическими силами. Поэтому вещества с молекулярной решеткой имеют малую твердость и низкие температуры плавления. Они малорастворимы в воде, не проводят электрический ток и обладают высокой летучестью. Примерами веществ с молекулярными решетками являются лед, твердый углекислый газ («сухой лед»), твердые галогенводороды, твердые простые вещества, образованные одно- (благородные газы), двух- (F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , H_2 , N_2 , O_2), трех- (O_3), четырех- (P_4), восьми- (S_8) атомными молекулами. Большинство кристаллических органических соединений также имеют молекулярную решетку.

Кристаллическая решетка, состоящая из атомов или ионов металлов, соединенных *металлической связью* (рис. 5.1), называется **металлической**. Согласно современным представлениям узлы металлических решеток заняты положительными ионами, между которыми перемещаются электроны, находящиеся в свободном состоянии. Такими электронами являются наименее прочно связанные с ядром валентные электроны. Перемещающиеся между положительными ионами электроны не имеют связи с отдельными ионами; они являются общими, принадлежащими всем ионам металла в данном кристалле. Следовательно, атомы металлов при потере электронов превращаются в ионы, а электроны образуют своего рода электронный газ, обтекающий ионы.

Металлическая решетка является, как правило, весьма прочной. Этим объясняются свойственные большинству металлов твердость, малая летучесть, высокая температура плавления и кипения. Она же обуславливает такие характерные свойства металлов как электро- и теплопроводность, блеск, ковкость, пластичность, непрозрачность, фотоэффект. Металлической кристаллической решеткой обладают чистые металлы и сплавы.

5.2. Индивидуальные задания

121. Чем характеризуется внутреннее строение кристаллов? Какой тип кристаллической решетки характерен для твердых простых веществ, образованных элементами с порядковым номером 10, 37? Какие связи имеются в этих кристаллах, и какие свойства характерны для них?

122. В чем заключается явление анизотропии, характерное для кристаллов? Чем отличается структура кристалла CH_4 от структуры кристаллов H_2 и $C_{алмаз}$? Какие виды связей существуют в кристаллах этих веществ? Как это влияет на их свойства?

123. Укажите химические связи в каждом из следующих кристаллов: аргон, кремний.

124. Чем отличается структура кристалла $MgCl_2$ от структуры кристаллов Mg и Cl_2 ? Какие виды связей существуют в кристаллах этих веществ? Как это влияет на их свойства?

125. Какой тип кристаллической решетки характерен для твердых простых веществ, образованных элементами с порядковым номером 14, 19? Какие связи имеются в этих кристаллах, и какие свойства характерны для них?

126. Какие физические свойства характерны для веществ с ионной кристаллической решеткой? Приведите примеры веществ с данным видом решетки.

127. Чем отличается структура кристалла CuI_2 от структуры кристаллов Cu и I_2 ? Какие виды связей существуют в кристаллах этих веществ? Как это влияет на их свойства?

128. Какие физические свойства характерны для веществ с молекулярной кристаллической решеткой? Приведите примеры веществ и их свойства.

129. Какой тип кристаллической решетки характерен для твердых простых веществ, образованных элементами с порядковым номером 32, 36? Какие связи имеются в этих кристаллах и какие свойства характерны для них?

130. Чем отличается структура кристалла $BaCl_2$ от структуры кристаллов Ba и Cl_2 ? Какие виды связей существуют в кристаллах этих веществ? Как это влияет на их свойства?

131. Какой тип кристаллической решетки характерен для твердых простых веществ, образованных элементами с порядковым номером 11, 33? Какие связи имеются в этих кристаллах и какие свойства характерны для них?

132. Какой тип кристаллической решетки характерен для твердых простых веществ, образованных элементами с порядковым номером 18, 30? Какие связи имеются в этих кристаллах и какие свойства характерны для них?

133. Какой тип кристаллической решетки характерен для твердых простых веществ, образованных элементами с порядковым номером 1, 3? Какие связи имеются в этих кристаллах и какие свойства характерны для них?

134. Дайте характеристику аморфным и кристаллическим веществам. В чем их сходство и отличие? Приведите примеры аморфных и кристаллических веществ. Какими свойствами они обладают и где применяются?

135. Чем отличается структура кристалла $NaCl$ от структуры кристаллов Na и Cl_2 ? Какие виды связей существуют в кристаллах этих веществ? Как это влияет на их свойства?

136. Какой тип кристаллической решетки характерен для твердых простых веществ, образованных элементами с порядковым номером 7,

53? Какие связи имеются в этих кристаллах, и какие свойства характерны для них?

137. Чем отличается структура кристалла H_2S от структуры H_2 и S ? Какие виды связей существуют в кристаллах этих веществ? Как это влияет на их свойства?

138. Какой тип кристаллической решетки характерен для твердых простых веществ, образованных элементами с порядковым номером 40, 2? Какие связи имеются в этих кристаллах и какие свойства характерны для них?

139. Какой тип кристаллической решетки характерен для твердых простых веществ, образованных элементами с порядковым номером 6, 82? Какие связи имеются в этих кристаллах и какие свойства характерны для них?

140. Чем отличается структура кристалла SiF_4 от структуры кристаллов Si и F_2 ? Какие виды связей существуют в кристаллах этих веществ? Как это влияет на их свойства?

141. Чем отличается структура кристалла Zn_3As_2 от структуры кристаллов As и Zn ? Какие виды связей существуют в кристаллах этих веществ? Как это влияет на их свойства?

142. Какие физические свойства характерны для веществ с атомной кристаллической решеткой?

143. Чем отличается структура кристалла LiN_3 от структуры кристаллов Li и N_2 ? Какие виды связей существуют в кристаллах этих веществ? Как это влияет на их свойства?

144. Какой тип кристаллической решетки характерен для твердых простых веществ, образованных элементами с порядковым номером 21, 28? Какие связи имеются в этих кристаллах, и какие свойства характерны для них?

145. Чем отличается структура кристалла SiF от структуры кристаллов Si и F_2 ? Какие виды связей существуют в кристаллах этих веществ? Как это влияет на их свойства?

146. Назовите типы кристаллических решеток. Чем характеризуется каждый тип? Приведите примеры веществ, особенности их свойств и области применения.

147. Укажите химические связи в каждом из следующих веществ: вода, хлорид кальция, железо, лед. Каково строение кристаллов?

148. Охарактеризуйте свойства твердого тела. Чем твердые тела отличаются от жидкостей и газов? Какой тип кристаллической решетки имеет самое твердое природное вещество?

149. Какие физические свойства характерны для веществ с металлической кристаллической решеткой? Охарактеризуйте основные параметры кристаллической решетки.

150. Охарактеризуйте понятие «дефект кристалла».

6. ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ. НАПРАВЛЕНИЕ ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

6.1. Теоретические сведения

Раздел химии, изучающий тепловой эффект реакции называется **химической термодинамикой**. Химические уравнения, в которых указаны теплота реакции и агрегатные состояния веществ, называются *термохимическими*.

Тепловой эффект – это количество теплоты, которое выделяется или поглощается при получении 1 моль сложного вещества из простых веществ.

Объектом изучения химической термодинамики является система.

Состояние системы определяется совокупностью свойств и характеризуется *термодинамическими параметрами*: температурой T , давлением p , объемом V , плотностью ρ , количеством вещества n , совершаемой работой W , теплотой Q . Изменение хотя бы одного термодинамического параметра приводит к изменению состояния системы в целом. Если все параметры постоянны во времени и пространстве, то такое состояние системы называется **равновесным**.

Важнейшими задачами химической термодинамики является выяснение возможности или невозможности самопроизвольного протекания процесса той или иной химической реакции при заданных условиях и в заданном направлении; установление значения термодинамических параметров, при которых достигается максимальный выход процесса; определение характеристик энергетического изменения, происходящего в системе. Находят это с помощью *термодинамических функций* (U, H, S, G).

Функция состояния U характеризует **внутреннюю энергию системы** – сумму потенциальной энергии взаимодействия всех частиц тела между собой и кинетической энергии их движения. Она зависит от состояния вещества – вида, массы, агрегатного состояния. Абсолютную величину внутренней энергии измерить невозможно, поэтому при изучении химических процессов судят об изменении внутренней энергии при переходе системы из одного состояния в другое.

$$\Delta U = U_2 - U_1. \quad (6.1)$$

При этом $\Delta U < 0$ внутренняя энергия системы убывает, при $\Delta U > 0$ – возрастает.

Все изменения внутренней энергии происходят за счет хаотического столкновения молекул (мерой передаваемой таким способом энергии

является теплота) и перемещения масс, состоящих из большого числа частиц, под действием каких-либо сил (мерой передаваемой таким способом энергии является работа). Таким образом, передача внутренней энергии может осуществляться частично в виде теплоты и частично в виде работы:

$$\Delta U = Q - A. \quad (6.2)$$

Приведенное уравнение представляет собой математическое выражение **I закона термодинамики**: если к системе подвести тепло, то подведенное тепло тратится на увеличение внутренней энергии системы и на совершение ею работы.

В изохорно-изотермическом процессе вся теплота, подведенная к системе, тратится на изменение внутренней энергии:

$$\Delta U = Q_V. \quad (6.3)$$

В изобарно-изотермическом процессе единственным видом работы, совершаемой системой, является работа расширения:

$$A = p\Delta V, \quad (6.4)$$

где p – давление в системе; ΔV – изменение объема.

Тогда математическое выражение I закона термодинамики принимает вид:

$$\Delta U = Q_p - p\Delta V. \quad (6.5)$$

Обозначив $\Delta U + p\Delta V = \Delta H$, получаем $Q_p = \Delta H$.

Функция состояния системы ΔH – **энтальпия** – это общий запас энергии системы, т.е. это энергосодержание системы. Энтальпия системы больше внутренней энергии на величину работы. Абсолютное значение нельзя измерить, поэтому судят об энтальпии при переходе системы из одного состояния в другое.

Если реакция **эндотермическая** (протекает с поглощением тепла), то $\Delta H > 0$. Если **экзотермическая реакция** (протекает с выделением тепла), то $\Delta H < 0$.

Для сравнения тепловых эффектов различных процессов стандартизуют условия их протекания.

Стандартные условия – $T^\circ = 298 \text{ K}$, $p^\circ = 101,313 \text{ кПа}$, $n = 1$ моль **чистого веществ**. **Все стандартные термодинамические функции – это справочные величины**, которые зависят от природы вещества, агрегатного состояния вещества [1].

Стандартное изменение энтальпии ΔH_{298}^0 относят к единице количества вещества, кДж/моль.

Из I закона термодинамики следуют количественные законы термохимии.

Закон Лавуазье-Лапласа (1780–1784 г.) – для каждого химического соединения теплота разложения равна теплоте его образования, но имеет противоположный знак:

$$\Delta H^0_{\text{образования}} = -\Delta H^0_{\text{разложения}} \quad (6.6)$$

Закон Г.И. Гесса (1840 г.) – тепловой эффект химической реакции зависит от природы и физического состояния исходных веществ и конечных продуктов, но не зависит от характера и пути протекания реакции.

Данный закон – теоретическая основа термохимии. Из него вытекает ряд следствий:

- количество энергии, которое выделяется или поглощается при образовании 1 моль сложного вещества из простых в стандартных условиях, называется *стандартной энтальпией образования* $\Delta H^0_{\text{образов.}}$, кДж/моль;
- в термохимических расчетах теплота образования (энтальпия) простых веществ в стандартных условиях принимается равной нулю:

$$\Delta H^0_{\text{(обр. пр. вещества)}} = 0;$$

- количество энергии, которое выделяется или поглощается 1 моль органического вещества, разлагающегося до углекислого газа и воды в стандартных условиях, называется *стандартной энтальпией сгорания* $\Delta H^0_{\text{сгорания}}$, кДж/моль;

- тепловой эффект химической реакции равен разности между суммой теплот образования продуктов реакции и суммой теплот образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta H^0_{298} = \sum n_{\text{прод.}} \cdot \Delta H^0_{298(\text{прод.})} - \sum n_{\text{исход.}} \cdot \Delta H^0_{298(\text{исход.})}, \quad (6.7)$$

где ΔH^0_{298} – тепловой эффект химической реакции в стандартных условиях; $\sum n_{\text{прод.}} \Delta H^0_{298(\text{прод.})}$ – сумма стандартных теплот образования продуктов реакции; $\sum n_{\text{исходн.}} \Delta H^0_{298(\text{исходн.})}$ – сумма стандартных теплот образования исходных веществ; $n_{\text{прод.}}$, $n_{\text{исходн.}}$ – стехиометрические коэффициенты соответственно продуктов реакции и исходных веществ.

Закон Гесса позволяет рассчитать тепловые эффекты различных реакций. Но знак и величина теплового эффекта не позволяет судить о способности процессов к самопроизвольному протеканию и не содержит информации о направлении и полноте протекания процессов.

Самопроизвольные процессы (естественные или положительные) – протекают в системе без вмешательства со стороны внешней среды и

сопровождаются уменьшением внутренней энергии системы и передачей энергии в окружающую среду в форме теплоты и работы.

Согласно I закону термодинамики самопроизвольные процессы идут в сторону уменьшения запаса внутренней энергии или энтальпии системы.

Однако известны такие процессы, которые протекают самопроизвольно без изменения внутренней энергии системы. Движущей силой таких процессов является *энтропия* системы.

Энтропия (связанная энергия) S – это мера необратимости процесса, мера перехода энергии в такую форму, из которой она не может перейти самостоятельно в другую энергию. Энтропия характеризует беспорядок в системе: чем выше беспорядок, тем выше энтропия.

Энтропия вещества в стандартном состоянии называется **стандартной энтропией** S_{298}^0 , Дж/моль · К.

В изолированных от внешней среды системах процессы протекают самопроизвольно в направлении увеличения энтропии $\Delta S_{298}^0 > 0$, что является **вторым законом термодинамики**.

Процессы, для которых энтропия уменьшается $\Delta S_{298}^0 < 0$, неосуществимы в изолированных системах.

Энтропия простых веществ не равна нулю. В отличие от энтальпии, можно измерить абсолютное значение энтропии.

Изменение энтропии химического процесса определяется балансовым уравнением:

$$\Delta S_{298}^0 = \sum n_{\text{прод.}} \cdot S_{298}^0(\text{прод.}) - \sum n_{\text{исход.}} \cdot S_{298}^0(\text{исход.}) \quad (6.8)$$

Любая система характеризуется порядком ΔH и беспорядком ΔS . Их соотношение определяет направление протекания реакции.

Таким образом, при самопроизвольном движении системы к устойчивому состоянию проявляются две тенденции: уменьшение энтальпии $\Delta H_{298}^0 < 0$ и возрастание энтропии $\Delta S_{298}^0 > 0$. Суммарный эффект двух тенденций при постоянной температуре и давлении отражает **энергия Гиббса** ΔG :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (6.9)$$

Выражение (6.9) называют *уравнением Гиббса*. Функция состояния ΔG характеризует общую движущую силу процесса, максимально возможную полезную работу («свободная энергия»), совершаемую системой ΔH ; $T\Delta S$ – часть энергии, которая не может быть превращена в полезную работу («связанная энергия»).

Если исходные вещества и продукты реакции находятся в стандартных состояниях, то изменение энергии Гиббса называется изменением *стандартной энергии Гиббса* химической реакции ΔG_{298}^0 , кДж/моль.

Химические реакции протекают в открытом сосуде с изменением объема, поэтому возможность (самопроизвольность) и направление процесса характеризует функция ΔG , определяемая по балансовому уравнению при стандартных условиях:

$$\Delta G_{298}^0 = \sum n_{\text{прод.}} \cdot \Delta G_{298(\text{прод.})}^0 - \sum n_{\text{исход.}} \cdot \Delta G_{298(\text{исход.})}^0 \quad (6.10)$$

Самопроизвольному протеканию процесса отвечает уменьшение энергии Гиббса, $\Delta G < 0$. Чем больше уменьшается ΔG , тем более необратимо протекает процесс в сторону образования продуктов реакции.

Увеличение изобарного потенциала $\Delta G > 0$ является признаком неосуществимости процесса в данных условиях.

Значение $\Delta G = 0$ характеризует состояние равновесия, т.е. состояние, в котором система не производит полезной работы.

Анализ величин ΔH и ΔS в уравнении Гиббса показал, что возможность *обратимого* протекания процесса обусловлена одинаковыми знаками ΔH и ΔS . При определенной температуре величины ΔH и $T\Delta S$ становятся равными. Поэтому из уравнения Гиббса можно определить «**равновесную**» температуру или температуру начала процесса T_p при $\Delta G = 0$:

$$T_p = \frac{\Delta H}{\Delta S} \quad (6.11)$$

Таким образом, самопроизвольно протекают реакции, в которых изменение свободной энергии отрицательно. Реакции, в которых $\Delta G > 0$ протекают лишь при условии, что над системой будет совершена работа внешними силами или системе будет передана энергия извне.

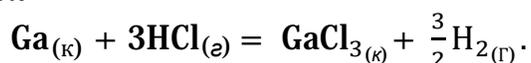
6.2. Примеры решения задач

Пример 1. Определите возможность протекания процесса в стандартных условиях $\text{Ga} + \text{HCl} \rightarrow \text{GaCl}_3 + \text{H}_2$.

Решение. (для решения данных задач существует алгоритм, если придерживаться его, то задачи решаются просто).

Возможность протекания процесса определяет энергия Гиббса. Данную задачу можно решить двумя способами: по уравнению Гиббса [см. формулу (6.9)] или по балансовому уравнению при стандартных условиях [см. формулу (6.10)]. При решении задач учитывается рациональность решения.

Способ 1. Записываем стехиометрическое уравнение с указанием агрегатного состояния вещества, так как термодинамические функции зависят от состояния:



Выписываем необходимые стандартные термодинамические функции образования компонентов реакции (табл. 6.1) (термодинамические параметры веществ представлены в прил. 3).

Таблица 6.1

Стандартные значения термодинамических функций

Вещество	Ga _(к)	HCl _(г)	GaCl _{3(к)}	H _{2(г)}
ΔH_{98}^0 , кДж/моль	0	-91,8	-524,7	0
S_{298}^0 , Дж/(моль·К)	41,1	186,8	133,4	130,52

Данные термодинамические функции относятся к 1 моль вещества и при расчетах должны быть умножены на стехиометрические коэффициенты.

Изменение энтальпии химической реакции рассчитываем по формуле (6.7):

$$\Delta H_{x.p.}^0 = \frac{3}{2} \Delta H_{298}^0(\text{H}_2(\text{г})) + \Delta H_{298}^0(\text{GaCl}_3(\text{к})) - \Delta H_{298}^0(\text{Ga}(\text{к})) - 3\Delta H_{298}^0(\text{HCl}(\text{г})) = 0 - 524,7 - 0 - 3(-91,8) = -524,7 + 275,4 = -249,3 \text{ кДж/моль.}$$

Изменение стандартной энтропии химической реакции рассчитываем по формуле (6.8):

$$\Delta S_{x.p.}^0 = \frac{3}{2} S_{298}^0(\text{H}_2(\text{г})) + S_{298}^0(\text{GaCl}_3(\text{к})) - S_{298}^0(\text{Ga}(\text{к})) - 3S_{298}^0(\text{HCl}(\text{г})) = \frac{3}{2} 130,52 + 133,4 - 41,1 - 3 \cdot 186,8 = 195,78 + 133,4 - 560,4 - 41,1 = 329,18 - 601,5 = -272,32 \text{ Дж/(моль·К).}$$

Изменение стандартной энергии Гиббса химической реакции рассчитываем по формуле (6.9)

$$\Delta G_{x.p.}^0 = -249,3 - 298 \cdot (-272,32 \cdot 10^{-3}) = -249,3 + 81,15 = -168,15 \text{ кДж/моль.}$$

Способ 2. Из прил. 3 возьмем значения энергии Гиббса.

Таблица 6.2

Стандартное значение энергии Гиббса

Вещество	Ga _(к)	HCl _(г)	GaCl _{3(к)}	H _{2(г)}
ΔG_{298}^0 , кДж/моль	0	-94,79	-492,8	0

Изменение стандартной энергии Гиббса химической реакции рассчитываем по формуле (6.10):

$$\Delta G_{x.p.}^0 = \frac{3}{2} \Delta G_{298}^0(\text{H}_2(\text{г})) + \Delta G_{298}^0(\text{GaCl}_3(\text{к})) - \Delta G_{298}^0(\text{Ga}(\text{к})) - 3\Delta G_{298}^0(\text{HCl}(\text{г})) = 0 - 492,8 - 0 - 3(-94,79) = -492,8 + 284,37 = -208,43 \text{ кДж/моль.}$$

Отрицательный знак изобарного потенциала ($\Delta G < 0$) свидетельствует о *возможности протекания реакции в стандартных условиях*. Разница в величинах $\Delta G_{x.p.}^0$, рассчитанных двумя путями находится в пределах допустимого (15 %).

Пример 2. При взаимодействии 80 г железа с серой выделилось 143,4 кДж теплоты. Вычислите стандартную энтальпию образования сульфида железа.

Решение. Записываем термохимическое (уравнение с указанием теплового эффекта реакции) уравнение: $Fe_{(к)} + S_{(к)} = FeS_{(к)} + Q$.

Стандартная энтальпия образования сложного вещества – это энтальпия образования 1 моль сложного вещества из простых, при стандартных условиях.

Из данного уравнения 1 моль $FeS_{(к)}$ образуется, если в реакции участвует 1 моль железа и 1 моль серы.

Составляем пропорцию:

при взаимодействии $n = \frac{80 \text{ г}}{56 \text{ г/моль}} = 1,43$ моль железа с серой – выделяется 143,4 кДж;

при взаимодействии 1 моль железа с серой – выделяется Q кДж.

$$Q = 100,38 \text{ кДж.}$$

Реакция экзотермическая, то $\Delta H < 0$, следовательно, стандартная энтальпия образования сульфида железа $\Delta H_{FeS}^0 = -100,38 \text{ кДж/моль}$.

Пример 3. Определите изменение энтропии для реакций:



Объясните изменение энтропии в ходе реакции.

Решение. Записываем стехиометрическое уравнение и из прил. 2 возьмем значения энтропии:

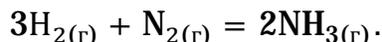


Таблица 6.3

Стандартное значение энтропии

Вещество	$H_{2(г)}$	$N_{2(г)}$	$NH_{3(г)}$
$S_{298}^0, \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$	130,5	191,5	192,6

Изменение стандартной энтропии химической реакции рассчитываем по формуле (6.8):

$$\begin{aligned} \Delta S_{x.p.}^0 &= 2S_{298}^0(NH_{3(г)}) - 3S_{298}^0(H_{2(г)}) - S_{298}^0(N_{2(г)}) = \\ &= 2 \cdot 192,6 - 3 \cdot 130,5 - 191,5 = -197,8 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}. \Delta S_{x.p.}^0 < 0. \end{aligned}$$

Для второй реакции записываем стехиометрическое уравнение:

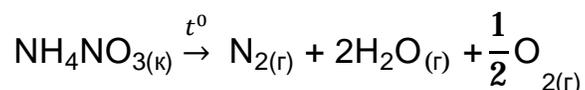


Таблица 6.4

Стандартное значение энтропии

Вещество	$\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{к})$	$\text{N}_{2(\text{г})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$	$\text{O}_{2(\text{г})}$
S_{298}^0 , Дж/(моль·К)	151,0	191,5	188,7	205,0

Изменение стандартной энтропии химической реакции рассчитываем по формуле (6.8):

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{x.p.}}^0 &= S_{298}^0(\text{N}_{2(\text{г})}) + 2S_{298}^0(\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}) + \frac{1}{2}S_{298}^0(\text{O}_{2(\text{г})}) - S_{298}^0(\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{к})) = \\ &= 191,5 + 2 \cdot 188,7 + 0,5 \cdot 205,0 - 151,0 = 520,4 \text{ Дж/(моль·К)}; \Delta S_{\text{x.p.}}^0 > 0. \end{aligned}$$

Наибольшее значение энтропии соответствует газообразным веществам, поэтому знак $\Delta S_{\text{x.p.}}^0$ определяется количеством моль исходных газообразных веществ и количеством моль газообразных продуктов реакции.

Для первой реакции из 4 моль газообразных веществ получили 2 моль газообразных продукта реакции, следовательно, энтропия уменьшилась. Для второй реакции из 1 моль газообразных веществ, получили 3,5 моль газообразных продукта реакции, следовательно, энтропия увеличилась.

6.3. Индивидуальные задания

151. Вычислите, какое количество теплоты выделится при восстановлении Fe_2O_3 металлическим алюминием, если было получено 335,1 г железа. (Ответ 2543 кДж.)

152. Уменьшается или увеличивается энтропия при переходах: а) воды в пар; в) графита в алмаз? Почему? Вычислите энтропию для каждого превращения. Сделайте вывод о количественном изменении энтропии при фазовых и аллотропных превращениях.

153. Газообразный этиловый спирт можно получить при взаимодействии этилена $\text{C}_2\text{H}_{4(\text{г})}$ и водяных паров. Напишите термохимическое уравнение этой реакции, вычислив ее тепловой эффект. (Ответ: $-45,76$ кДж.)

154. Прямая или обратная реакция будет протекать при стандартных условиях в системе $2\text{NO}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{NO}_{2(\text{г})}$. Ответ мотивируйте, вычислив ΔG_{298}^0 прямой реакции. (Ответ: $-69,7$ кДж/моль.)

155. Реакция горения этана выражается термохимическим уравнением $\text{C}_2\text{H}_6(\text{г}) + 3,5\text{O}_2(\text{г}) = 2\text{CO}_2(\text{г}) + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$; $\Delta H_{\text{x.p.}}^0 = -1559,87$ кДж. Вычислите теплоту образования этана, если известны теплоты образования $\text{CO}_2(\text{г})$ и $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$.

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

157. На основании стандартных теплот образования и абсолютных стандартных энтропий веществ вычислите энергию реакции Гиббса, протекающей по уравнению $\text{CO}_{(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)} = \text{CO}_{2(г)} + \text{H}_{2(г)}$. Сделайте вывод о возможности протекания реакции. (Ответ: $-19,91$ кДж/моль.)

158. При получении молярной массы эквивалента гидроксида кальция из $\text{CaO}_{(к)}$ и $\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$ выделяется $32,53$ кДж теплоты. Напишите термохимическое уравнение этой реакции и вычислите теплоту образования оксида кальция. (Ответ: $-635,6$ кДж.)

159. Реакция восстановления Fe_2O_3 водородом протекает по уравнению $\text{Fe}_2\text{O}_{3(к)} + 3\text{H}_{2(г)} = 2\text{Fe}_{(к)} + 3\text{H}_2\text{O}_{(г)}$; $\Delta H_{\text{x.p.}}^0 = +96,61$ кДж. Возможна ли эта реакция при стандартных условиях? При какой температуре начнется восстановление Fe_2O_3 ?

160. Кристаллический хлорид аммония образуется при взаимодействии газообразных аммиака и хлорида водорода. Напишите термохимическое уравнение этой реакции, вычислив ее тепловой эффект. Сколько теплоты выделится, если в реакции было израсходовано 10 л аммиака в пересчете на н.у.? (Ответ: $78,97$ кДж.)

161. Вычислите $\Delta H_{\text{x.p.}}^0$, $\Delta S_{\text{x.p.}}^0$ и $\Delta G_{\text{x.p.}}^0$ реакции, протекающей по схеме $\text{Fe}_2\text{O}_{3(к)} + \text{C}_{гp} \rightarrow \text{Fe}_{кp} + \text{CO}_{г}$. Возможна ли эта реакция при температурах 500 и 1000 К?

162. При сгорании $11,5$ г жидкого этилового спирта выделилось $308,71$ кДж теплоты. Напишите термохимическое уравнение реакции, в результате которой образуются пары воды и диоксид углерода. Вычислите теплоту образования $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. (Ответ: $-726,62$ кДж.)

163. При сгорании газообразного аммиака образуются пары воды и оксид азота. Сколько теплоты выделится при этой реакции, если было получено $44,8$ дм³ NO в пересчете на н.у.? (Ответ: $452,37$ кДж.)

164. Какая из приведенных реакций: а) $\text{I}_{2(к)} + \text{H}_2\text{S}_{(г)} = 2\text{HI}_{(г)} + \text{S}_{(к)}$; б) $\text{Cl}_{2(г)} + 2\text{HI}_{(г)} = 2\text{HCl}_{(г)} + \text{I}_{2(г)}$ может протекать самопроизвольно при стандартных условиях? Ответ обоснуйте, вычислив $\Delta G_{\text{x.p.}}^0$. Чему равно ΔS_{298}^0 первой реакции?

165. Определить знак изменения энтропии ΔS_{298}^0 для реакции $2\text{H}_{2(г)} + \text{O}_{2(г)} = 2\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$. Возможно ли протекание этой реакции в стандартных условиях? Ответ обосновать.

166. Вычислите, при какой температуре начнется диссоциация пентахлорида фосфора, протекающая по уравнению $\text{PCl}_{5(г)} = \text{P} \text{Cl}_{3(г)} + \text{Cl}_{2(г)}$; $\Delta H_{\text{x.p.}}^0 = 92,59$ лДж/моль. (Ответ: 509 К.)

167. Какие из карбонатов – BeCO_3 или BaCO_3 – можно получить по реакции взаимодействия соответствующих оксидов с CO_2 ? Какая реакция идет наиболее энергично? Вывод сделайте, вычислив ΔG_{298}^0 реакций.

168. Сожжены с образованием $\text{H}_2\text{O}_{(г)}$ равные объёмы водорода и ацетилена, взятых при одинаковых условиях. В каком случае выделится больше теплоты? Во сколько раз?

169. Пользуясь значением термодинамических констант, показать, что в стандартных условиях реакция $\text{Cu}_{(к)} + \text{ZnO}_{(к)} = \text{CuO}_{(к)} + \text{Zn}_{(к)}$ невозможна.

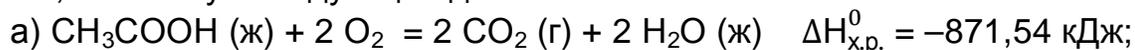
170. Водяной газ представляет собой смесь равных объемов водорода и оксида углерода(II). Найти количество теплоты, выделившейся при сжигании 112 л водяного газа, взятого при н.у.

171. При соединении 2,1 г железа с серой выделилось 3,77 кДж теплоты. Рассчитайте теплоту образования сульфида железа.

172. Найти количество теплоты, выделяющейся при взрыве 8,4 л гремучего газа, взятого при н.у.

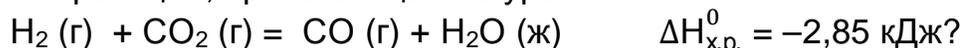
173. При взаимодействии 1 моль металлического калия с водой выделяется 188,4 кДж теплоты. Запишите уравнение реакции. Определите, какая масса калия прореагировала, если выделилось 28,65 кДж теплоты. Возможна ли эта реакция при стандартных условиях. (Ответ: 5,85 г.)

174. Вычислите стандартную энтальпию образования уксусной кислоты, используя следующие данные:



(Ответ: $-487,06 \text{ кДж}.$)

175. Чем можно объяснить, что при стандартных условиях невозможна реакция, протекающая по уравнению



Вывод сделайте на основании качественного изменения энтропии. Зная тепловой эффект реакции и абсолютные стандартные энтропии соответствующих веществ, определите ΔG_{298}^0 этой реакции. (Ответ: $19,91 \text{ кДж}.$)

176. На основании стандартных теплот образования и абсолютных стандартных энтропий соответствующих веществ, вычислите ΔG_{298}^0 реакции $\text{CO}_2 (\text{г}) + 4 \text{H}_2 (\text{г}) = \text{CH}_4 (\text{г}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{ж})$. Возможна ли эта реакция при стандартных условиях? (Ответ: $-130,89 \text{ кДж}.$)

177. При какой температуре наступит равновесие системы



Что в этой системе является более сильным окислителем – хлор или кислород – и при каких температурах? (Ответ: $891 \text{ К}.$)

178. Вычислите ΔH^0_{298} , ΔS^0_{298} , ΔG^0_{298} для реакции $\text{MgCO}_3(\text{кр}) = \text{MgO}(\text{кр}) + \text{CO}_2(\text{г})$. Объясните знак энтропии. (Ответ: 101,46 кДж/моль; 174,9 Дж/мольК; 43,33 кДж/моль.)

179. Определите ΔG^0_{298} реакции, протекающей по схеме $\text{NH}_3(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightarrow \text{NO}(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г})$. Вычисления сделайте на основании стандартных теплот образования и абсолютных стандартных энтропий соответствующих веществ. Возможна ли эта реакция при стандартных условиях? (Ответ: -957,77 кДж.)

180. С помощью термохимического уравнения $\text{H}_2\text{S}(\text{г}) + 3/2 \text{O}_2 = \text{SO}_2(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) + 562,8 \text{ кДж}$, определите объем сгоревшего сероводорода, если известно, что в результате реакции выделилось 281,4 кДж теплоты. (Ответ 11,2 л.)

7. КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

7.1. Теоретические сведения

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

Скорость химической реакции – это изменение концентрации одного из реагирующих веществ в единицу времени в единице реакционного пространства.

Различают гомогенные и гетерогенные реакции. Если вещества находятся в одной фазе, то такая реакция – *гомогенная*, если в разных фазах – *гетерогенная*.

Для гомогенных реакций скорость v – это изменение концентраций реагентов или продуктов в единицу времени:

$$V = \pm \frac{\Delta c}{\Delta t}, \quad (7.1)$$

где $\Delta c = c_2 - c_1$ – изменение концентрации вещества, знак +, если скорость определяется по изменению концентрации продуктов реакции, знак –, если скорость оценивается по убыли концентрации одного из исходных веществ [1].

Скорость реакции в СИ имеет единицу измерения моль/м³·с, однако также используются и другие единицы измерения: моль/л·с, моль/см³·с, моль/см³·мин.

Основными параметрами, которые приходится учитывать при изучении кинетики процессов, являются природа реагирующих веществ, концентрации (давление) реагентов, температура и действие катализатора.

• **Природа реагирующих веществ** определяется типом химических связей и строением молекул. Реакция протекает в направлении разрушения менее прочных связей и образования вещества с более прочными связями.

7.1.1. Влияние концентрации на скорость реакций

Чтобы осуществлялось химическое взаимодействие веществ А и В, их молекулы (частицы) должны столкнуться. Чем больше столкновений, тем быстрее протекает реакция. Число же столкновений тем больше, чем выше концентрация реагирующих веществ. Отсюда на основе обширного экспериментального материала сформулирован основной закон химической кинетики открытый в 1864–1867 гг. К. Гульдбергом и П. Вааге (Норвегия) (закон действующих масс), устанавливающий зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ.

Закон действующих масс (ЗДМ): при постоянной температуре скорость элементарной реакции пропорциональна произведению молярных концентраций реагирующих веществ в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам.

Для реакции $aA + bB = cC + dD$ этот закон выразится кинетическим уравнением

$$V = k \cdot c_A^a \cdot c_B^b, \quad (7.2)$$

где c_A и c_B – концентрации жидких или газообразных веществ А и В, моль/дм³; k – константа скорости реакции.

Константа скорости реакции зависит от природы реагирующих веществ и от температуры, но не зависит от их концентраций и численно равна скорости реакции при условии $c_A = c_B = 1$ моль/дм³.

Сумма показателей степеней в кинетических уравнениях называется общим (суммарным) *порядком реакции n*. Порядок реакции определяет характер зависимости скорости от концентрации реагентов.

В случае гетерогенной реакции реакционным пространством можно считать поверхность раздела фаз, и скорость реакции первого порядка описывается уравнением

$$V = k \cdot c \cdot S, \quad (7.3)$$

где c – концентрация реагента (газообразного или жидкого); S – площадь поверхности, м².

Также для гетерогенных реакций скорость зависит от скорости подвода реагента и от скорости удаления продуктов реакции из реакционного пространства.

7.1.2. Влияние температуры на скорость реакции (правило Вант-Гоффа)

При повышении температуры на каждые 10° скорость большинства химических реакций увеличивается в 2–4 раза, и, наоборот, при понижении температуры – понижается соответственно во столько же раз.

Математическая зависимость скорости реакции от температуры приближенно выражается уравнением *Вант-Гоффа*

$$V_{T_2} = V_{T_1} \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}, \quad (7.4)$$

где V_{T_2} и V_{T_1} — скорости реакции при температурах T_1 и T_2 соответственно; γ – температурный коэффициент скорости реакции для многих реакций у лежит в пределах 2–4.

Шведский ученый С. Аррениус на основании экспериментальных данных показал, что число активных частиц, а следовательно, скорость и константа скорости возрастает с температурой по экспоненциальному закону. Выведенная им зависимость константы скорости k от температуры T называется *уравнением Аррениуса*:

$$k = k_0 \cdot e^{-E_a/RT}, \quad (7.5)$$

где k_0 – предэкспоненциальный множитель; R – универсальная газовая постоянная 8,31 Дж/(моль К); T – абсолютная температура; E_a – энергия активации, кДж/моль.

Энергия активации – минимальная энергия, которой должны обладать сталкивающие молекулы, чтобы преодолеть потенциальный барьер, разделяющий исходное и конечное состояние системы. Она зависит от природы реагирующих веществ, температуры, ее значения включают в специальные справочники и используют в химической технологии для расчета скоростей реакций в различных условиях.

7.1.3. Влияние катализатора на скорость реакции

Одним из способов увеличения скорости реакции является снижение энергетического барьера, т. е. уменьшение E_a . Это достигается введением катализаторов.

Катализ – изменение скорости химической реакции веществами (катализаторами), которые участвуют в промежуточных стадиях реакции, но не входят в состав конечных продуктов.

Катализатор – вещество, влияющее на скорость реакции, но к концу реакции остающиеся химически неизменными. На применении катализаторов основано получение большинства продуктов химического производства. Каталитическое действие является основой жизнедеятельности и в природе. Все химические превращения в организмах инициируются особыми катализаторами – ферментами.

В зависимости от того, находится ли катализатор в той же фазе, что и реагирующие вещества, или образует самостоятельную фазу, говорят о *гомогенном* или *гетерогенном* катализе. Механизм каталитического действия для них не одинаков, однако, и в том и в другом случае происходит ускорение реакции за счет снижения E_a .

7.1.4. Химическое равновесие

Различают обратимые и необратимые реакции. *Необратимыми реакциями* называются такие, после протекания которых систему и внешнюю среду одновременно нельзя вернуть в прежнее состояние. Они идут в одном направлении до полного расходования одного из реагирующих веществ.

Многие химические реакции являются *обратимыми*, т.е. одновременно протекают в двух противоположных направлениях и не доходят до конца. Особенность *обратимых* реакций состоит в том, что по мере накопления продуктов реакции возрастает скорость обратной реакции. Если они сравниваются, то наступает равновесное состояние.

Химическое равновесие характеризуется *константой химического равновесия* K_p .

Для реакции $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$, из ЗДМ (7.2) следует:

$$K_p = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}, \quad (7.6)$$

где k_1 и k_2 – константы скоростей прямой и обратной реакций; $[A], [B], [C], [D]$ – равновесные концентрации веществ соответственно.

Константа химического равновесия определяется отношением произведений равновесных концентраций продуктов реакции на произведение равновесных концентраций исходных веществ, взятых в степе-

нях их стехиометрических коэффициентов. *В выражение константы равновесия входят только концентрации газообразных и растворенных веществ.*

K_p для данной реакции при данной температуре величина постоянная; K_p зависит от температуры, природы реагирующих веществ и не зависит от концентрации и присутствия катализатора.

В условиях равновесия все реагенты связаны друг с другом через концентрации, и изменение одной из них вызовет изменение других, только соотношение равновесных концентраций останется постоянным при данной температуре.

Константа химического равновесия может быть рассчитана из изотермы Вант-Гоффа при $\Delta G = 0$, являющейся термодинамическим условием химического равновесия: $\Delta G^0 = -RT \ln K_p = -2,3RT \lg K_p$, следовательно,

$$K_p = \exp(-\Delta G / RT). \quad (7.7)$$

Константа равновесия имеет большое теоретическое значение и практическое значение. По ее величине можно судить о полноте протекания реакции. Если $K_p > 1$, то равновесие смещается в сторону прямой реакции, если $K_p < 1$ – в сторону обратной. При $K_p = 1$ реакция находится в химическом равновесии. Тем не менее состояние равновесия – процесс динамический, поэтому значения константы равновесия позволяют судить о его сдвиге в ту или иную сторону.

7.1.5. Смещение химического равновесия (принцип Ле Шателье)

Равновесие можно сместить внешним воздействием, руководствуясь *принципом Ле Шателье: если на систему, находящуюся в равновесии оказать внешнее воздействие (изменить концентрацию, температуру, давление), то равновесие смещается в сторону той реакции (прямой или обратной), которая ослабляет это воздействие.*

Влияние температуры. Для реакций, идущих с уменьшением энтальпии (экзотермических), повышение температуры будет препятствовать протеканию прямого процесса, т. е. смещать реакцию в сторону исходных веществ. Эндотермические реакции при этом будут смещаться в сторону продуктов реакции.

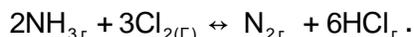
Например: $\text{CO} + 1/2\text{O}_2 = \text{CO}_2$ $\Delta H < 0$, повышением температуры будет смещать химическое равновесие в сторону исходных веществ.

Влияние давления. Если реагируют газообразные вещества, то при неизменном числе молей начальных и конечных реагентов повышение общего давления не приведет к смещению равновесия. Если число мо-

лей при реакции меняется, то изменение общего давления приведет к смещению равновесия.

Например: реакция $2\text{CO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} = 2\text{CO}_{2(г)}$, протекающая с уменьшением количества газообразного вещества, при повышении общего давления сместится в сторону уменьшения давления, т.е. в сторону меньшего объема газообразных веществ (в сторону образования CO_2).

Влияние концентраций. В тех реакциях, в которых лучше оперировать концентрациями (реакции в растворах), увеличение концентраций исходных веществ приводит к смещению равновесия в сторону продуктов и, наоборот,



Так, в реакции увеличения концентрации аммиака или хлора увеличивает выход азота и соляной кислоты, а добавление в систему азота приводит к образованию исходных веществ.

7.2. Примеры решения задач

Пример 1. Во сколько раз изменится скорость реакции $2\text{CO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} = 2\text{CO}_{2(г)}$ при увеличении давления в системе в 2 раза? Температура системы поддерживается постоянной.

Решение. Предположим, что рассматриваемая реакция является элементарной, т. е. для нее справедлив закон действующих масс (7.2) :

$$V = k \cdot c_{\text{CO}}^2 \cdot c_{\text{O}_2}.$$

Принимая, что концентрация и парциальное давление связаны прямо пропорциональной зависимостью $p_i = c_i \cdot R \cdot T$, получаем $V = k \cdot p_{\text{CO}}^2 \cdot p_{\text{O}_2}$.

После увеличения давления в системе в 2 раза парциальное давление каждого из реагентов возрастает в 8 раз, т.е. $V' = k \cdot (2p_{\text{CO}})^2 \cdot 2p_{\text{O}_2} = 8k \cdot p_{\text{CO}}^2 \cdot p_{\text{O}_2}$. Отсюда $\frac{V'}{V} = 8$, следовательно, скорость реакции увеличится в 8 раз.

Пример 2. Вычислите, во сколько раз возрастет скорость реакции при увеличении температуры на 40 °С, если температурный коэффициент реакции равен 3?

Решение. Согласно математическому выражению правила Вант-Гоффа (7.6) в нашем примере $T_2 - T_1 = 40$ °С, подставив данные задачи в уравнение, получим $V_{T_2} / V_{T_1} = 3^{40/10} = 3^4 = 81$, т.е. скорость реакции возрастет в 81 раз.

Пример 3. При 353 К реакция заканчивается за 20 с. Сколько времени длится реакция при 293 К, если температурный коэффициент реакции равен 2,5?

Решение. Между скоростью протекания химических реакций и их продолжительностью существует обратно-пропорциональная зависимость $V_{T_2} / V_{T_1} = \tau_1 / \tau_2$, где τ_1 и τ_2 – время протекания реакции при температурах T_1 и T_2 , таким образом, в данном случае правило Вант-Гоффа можно записать следующим выражением:

$$\tau_1 / \tau_2 = \gamma^{T_2 - T_1 / 10};$$

$$\tau_1 = \tau_2 \cdot \gamma^{T_2 - T_1 / 10} = 20 \cdot 2,5^{353 - 293 / 10} = 20 \cdot 2,5^6 = 4879 \text{ с} = 1 \text{ ч } 21 \text{ мин } 19 \text{ с}.$$

Пример 4. При синтезе аммиака равновесие установилось при следующих концентрациях реагирующих веществ: $[N_2] = 2,5$ моль/л; $[H_2] = 1,8$ моль/л; $[NH_3] = 3,6$ моль/л. Рассчитайте константу равновесия этой реакции и исходные концентрации азота и водорода.

Решение. Исходя из уравнения реакции получения аммиака $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ определяем константу равновесия этой реакции:

$$K_P = \frac{[NH_3]^2}{[N_2] \cdot [H_2]^3} = \frac{3,6^2}{2,5 \cdot 1,8^3} = 0,89.$$

Исходные концентрации азота и водорода находим на основе уравнения реакции. На образование 2 моль аммиака расходуется 1 моль азота, а на образование 3,6 моль потребовалось $3,6 / 2 = 1,8$ моль азота. Учитывая равновесную концентрацию азота, находим первоначальную концентрацию $c_{N_2ИСХ} = 2,5 + 1,8 = 4,3$ моль/л. На образование 2 моль аммиака необходимо истратить 3 моль водорода, а для получения 3,6 молей аммиака требуется $3,6 \cdot 3 / 2 = 5,4$ моль/л; $c_{H_2ИСХ} = 1,8 + 5,4 = 7,2$ моль/л. Таким образом, реакция начиналась при концентрациях азота и водорода соответственно 4,3 и 7,2 моль/л.

7.3. Индивидуальные задания

181. Две реакции при 283К протекают с одинаковой скоростью. Температурный коэффициент скорости первой и второй реакции равны соответственно 2,5 и 3,0. Как будут относиться скорости реакций, если первую из них провести при 350 К, а вторую – при 330? (Ответ: 2,65; 1,00.)

182. В начальный момент протекания реакции $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ концентрации были равны, моль/дм³: азота – 1,5; водорода – 2,5; аммиака – 0. Каковы концентрации азота и водорода при концентрации аммиака, равной 0,5 моль/дм³? Запишите выражения для скорости реакции и для константы равновесия. Как можно увеличить выход аммиака? (Ответ: 1,25 моль/дм³; 1,75 моль/дм³.)

183. Начальные концентрации веществ в реакции $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ были равны, моль/дм³: оксида углерода(II) – 0,05;

паров воды – 0,06; оксида углерода(IV) – 0,4; водорода – 0,2. Вычислите концентрации всех реагирующих веществ, после того, как прореагировало 60 % H_2O . (Ответ: 0,24 моль/дм³; 0,14 моль/дм³; 0,76 моль/дм³; 0,56 моль/дм³.)

184. Реакция идет по уравнению $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 = 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$. Как изменится скорость реакции, если увеличить давление в 2 раза? Укажите, какими изменениями можно сместить равновесие вправо? (Ответ: возрастет в 512 раз.)

185. Вычислите, при какой температуре реакция закончится за 45 мин, если при 293 К на это требуется 3 ч. Температурный коэффициент равен 3,2. (Ответ: 304,9 К.)

186. Каково значение энергии активации реакции, скорость которой при 300 К в 10 раз больше, чем при 280 К?

187. Определите равновесную концентрацию водорода в реакции $2\text{HI} = \text{H}_2 + \text{I}_2$, если исходная концентрация HI составляет 0,55 моль/дм³, а константа равновесия равна 0,12. В какую сторону сместится равновесие, если увеличить концентрацию HI; увеличить давление? (Ответ: 0,11 моль/дм³.)

188. При синтезе фосгена имеет место равновесие реакции $\text{Cl}_2 + \text{CO} = \text{COCl}_2$. Определите исходные концентрации хлора и оксида углерода, если равновесные концентрации, моль/дм³, равны: $[\text{Cl}_2] = 2,5$; $[\text{CO}] = 1,8$; $[\text{COCl}_2] = 3,2$. В какую сторону сместится равновесие, если увеличить концентрацию фосгена; уменьшить давление? (Ответ: 5,0; 5,7 моль/дм³.)

189. Реакция протекает по уравнению $2\text{A} = \text{B}$. Исходная концентрация вещества А равна 0,2 моль/дм³. Константа равновесия реакции 0,5. Вычислите равновесные концентрации веществ. (Ответ: 0,015; 0,017.)

190. В каком направлении сместится равновесие реакции $2\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CO}_2 + \text{CH}_4$, если концентрации всех реагирующих веществ уменьшить в 3 раза? Ответ подтвердите расчетом скорости прямой и обратной реакции.

191. Равновесие в системе $2\text{NO}_2 = 2\text{NO} + \text{O}_2$ при некоторой температуре установилось при концентрациях, моль/дм³: $[\text{NO}_2] = 0,06$; $[\text{NO}] = 0,24$; $[\text{O}_2] = 0,12$. Определите константу равновесия и рассчитайте исходную концентрацию. (Ответ: 1,92; 0,3 моль/дм³.)

192. Определите равновесные количества веществ в реакции $\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}_{\text{газ}}$, если константа равновесия при некоторой температуре равна 1 и для реакции было взято 1 моль углекислого газа и 3 моль водорода. (Ответ: $[\text{H}_2] = 2,25$; $[\text{CO}_2] = 0,25$; $[\text{CO}] = 0,75$; $[\text{H}_2\text{O}] = 0,75$ моль/дм³.)

193. При некоторой температуре константа равновесия реакции $\text{H}_2 + \text{Br}_2 = 2\text{HBr}$ равна 1. Определите состав равновесной смеси, если

для реакции были взяты 1 моль водорода и 2 моль брома. (Ответ: $[H_2] = 0,55$ моль; $[Br_2] = 1,55$ моль; $[HBr] = 0,90$ моль.)

194. Запишите выражение для константы равновесия гетерогенной системы $C_{гр} + H_2O_{(г)} = CO_{(г)} + H_{2(г)}$. Как изменить концентрацию веществ, давление, чтобы сместить равновесие в сторону обратной реакции – образования водяных паров?

195. Во сколько раз увеличится скорость реакции, протекающей при 298 К, если энергию ее активации уменьшить на 4 кДж/моль? (Ответ: в 5 раз.)

196. Константа равновесия для реакции $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ при 850 °С равна 1. Исходные концентрации воды – 0,03 моль/дм³, угарного газа – 0,01 моль/дм³. Определите концентрации всех четырех веществ при равновесии. (Ответ: $[CO] = 0,0025$ моль/дм³; $[CO_2] = [H_2] = 0,075$ моль/дм³; $[H_2O] = 0,025$ моль/дм³.)

197. Равновесие реакции, протекающей по уравнению $H_2 + I_2 = 2HI$, установилось при следующих концентрациях моль/дм³: $[H_2] = 0,004$, $[I_2] = 0,025$, $[HI] = 0,08$. Определите константу равновесия этой реакции и исходные концентрации йода и водорода. (Ответ: $K_p = 64$; 0,044 моль/дм³; 0,065 моль/дм³.)

198. Реакция протекает по уравнению $2NO + O_2 = 2NO_2$. Равновесие установилось при следующих концентрациях, участвующих в ней веществ, моль/дм³: $[NO] = 0,02$, $[NO_2] = 0,06$, $[O_2] = 0,3$. Определите константу равновесия и исходную концентрацию кислорода. (Ответ: $K_p = 30$, 0,33 моль/дм³.)

199. Обратимая реакция протекает по уравнению $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$. Константа равновесия при определенной температуре равна 1. Определить концентрации всех реагирующих веществ при равновесии, зная, что исходные концентрации окиси углерода и водяного пара были 0,02 моль/дм³. (Ответ: $[CO] = [CO_2] = [H_2O] = [H_2] = 0,01$ моль/дм³.)

200. Используя справочные данные, рассчитайте значения температуры, при которой константа равновесия реакции $C_{гр} + H_2O_{(г)} \leftrightarrow CO_{(г)} + H_{2(г)}$ равна единице. (Ответ: 983 К.)

201. На сколько градусов надо повысить температуру газообразной реакционной смеси, чтобы скорость реакции увеличилась в 125 раз, если температурный коэффициент равен 3?

202. При наступлении равновесия реакции $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ концентрации веществ имели следующие значения, моль/дм³: азота 0,5, водорода 1,5, аммиака 1. Рассчитайте исходные концентрации азота и водорода. (Ответ: 1 моль/дм³ и 3 моль/дм³.)

203. Реакция при температуре 40 °С протекает за 180 с. Температурный коэффициент реакции равен 3. За сколько секунд завершится эта реакция при 60 °С. (Ответ: за 20 с.)

204. Исходные концентрации азота и водорода в реакционной смеси для получения аммиака составили 4 и 10 моль/дм³ соответственно. При наступлении равновесия прореагировало 50 % азота. Вычислите равновесные концентрации азота, водорода и аммиака. (Ответ: [N₂] = 2 моль/дм³, [NH₃] = [H₂] = 4 моль/дм³.)

205. В какую сторону сместится равновесие реакции $\text{MgCO}_{3(\text{к})} = \text{MgO}_{(\text{к})} + \text{CO}_{2(\text{г})} - Q$ при повышении температуры, при дополнительном введении CO₂, при повышении давления?

206. При некоторой температуре равновесные концентрации в системе $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$ составляли соответственно [SO₂] = 0,04 моль/дм³; [O₂] = 0,06 моль/дм³; [SO₃] = 0,02 моль/дм³. Вычислите константу равновесия и исходные концентрации SO₂ и O₂. Как нужно изменить давление, чтобы увеличить выход SO₃?

207. Как изменится скорость реакции $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$, если увеличить давление в системе 2 раза; уменьшить объем системы 3 раза; повысить концентрацию NO в 3 раза?

208. Вычислить константу равновесия реакции $\text{H}_2 + \text{Br}_2 = 2\text{HBr}$, если равновесная смесь в объеме 10 дм³ содержит 1,6 г водорода, 93,6 г брома и 377,6 г бромоводорода.

209. При некоторой температуре константа равновесия реакции $\text{FeO} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{Fe} + \text{CO}_2$ равна 0,5. Определите равновесную концентрацию [CO₂], моль/дм³, если начальная [CO] – 6 моль/дм³. (Ответ: 2 моль/дм³.)

210. Определите скорость реакции $4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 = 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, если константа скорости 0,5, а концентрации исходных веществ, моль/дм³: аммиака – 1, кислорода – 2. (Ответ: 4 моль/дм³.)

8. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРОВ

8.1. Теоретические сведения

Растворы – однородные (гомогенные) системы переменного состава, состоящие из растворённого вещества, растворителя и продуктов их взаимодействия.

Отношение количества или массы вещества, содержащегося в системе, к объему или массе этой системы, называется **концентрацией**.

Известны несколько способов выражения концентрации [2].

Массовая доля ω – отношение массы $m(x)$ растворенного вещества к массе раствора m (р-ра):

$$\omega = \frac{m(x)}{m(p-pa)}, \quad (8.1)$$

если известны плотность ρ и объем раствора V_{p-pa} , то:

$$\omega = \frac{m(x)}{\rho V_{p-pa}}. \quad (8.2)$$

Массовая доля показывает содержание растворенного вещества как часть единицы, причем за единицу принимается масса всего раствора.

Наиболее часто всю массу раствора принимают за 100 %, и тогда концентрацию растворенного вещества выражают в масс, %. Для перевода массовой доли растворенного вещества, %, величину ω умножают на 100.

Процентная концентрация (масс.%) показывает число граммов растворенного вещества на 100 г раствора.

Молярная концентрация $c(x)$, моль/дм³, или **молярность M**, – выражается отношением числа моль растворенного вещества к объему раствора в дм³ (л):

$$c(x) = \frac{n(x)}{V_{p-pa}} = \frac{m(x)}{M(x) V_{p-pa}}, \quad (8.3)$$

где $n(x)$ – количество вещества x , моль; $m(x)$ – масса вещества x , г; $M(x)$ – молярная масса вещества x , г/моль; V_{p-pa} – объем раствора, дм³.

Таким образом, молярная концентрация показывает число молей растворенного вещества на 1 л раствора.

Молярная концентрация эквивалента вещества $c(\frac{1}{z}x)$, моль/дм³, или **нормальность N**, – выражается отношением моль эквивалентов вещества к объему раствора 1 дм³ (л):

$$c\left(\frac{1}{z}x\right) = \frac{n\left(\frac{1}{z}x\right)}{V_{p-pa}} = \frac{m(x)}{M\left(\frac{1}{z}x\right) V_{p-pa}}, \quad (8.4)$$

где $n\left(\frac{1}{z}x\right)$ – количество моль эквивалентов вещества x ; $M\left(\frac{1}{z}x\right)$ – молярная масса эквивалента вещества x , г/моль; z – число эквивалентности; V_{p-pa} – объем раствора, дм³ (л).

Моляльная концентрация $c_m(x)$, моль/кг – отношение количества растворенного вещества, ($n(x)$ моль), к массе растворителя ($m_{p-ля}$ 1 кг):

$$c_m(x) = \frac{n(x)}{m_{p-ля}}. \quad (8.5)$$

Следовательно, молярная концентрация, это число молей растворенного вещества на 1 кг растворителя. Этот способ выражения концентрации используется реже, чем молярная концентрация.

Титр раствора вещества $T(x)$, г/см³, – отношение массы растворенного вещества, г, к объему раствора, см³ (мл):

$$T(x) = \frac{m(x)}{V_{p-ра}}. \quad (8.6)$$

Концентрация растворов определяется разными способами:

- по плотности раствора – с помощью ареометра;
- методом титрования;
- по оптической плоскости (фотоколориметрически) и другими методами.

8.2. Примеры решения задач

Задача 1. Определить молярную концентрацию эквивалента кислоты, содержащего 9,8 г H_3PO_4 в 2 дм³ (л) раствора.

Решение. Находим молярную массу эквивалента кислоты в граммах:

$$M\left(\frac{1}{3}H_3PO_4\right) = \frac{3 \cdot 1 + 31 + 4 \cdot 16}{3} = 32,67 \text{ г/моль.}$$

Используя формулу (8.4), рассчитаем молярную концентрацию эквивалента кислоты:

$$c\left(\frac{1}{3}H_3PO_4\right) = \frac{m(H_3PO_4)}{M\left(\frac{1}{3}H_3PO_4\right) V_{p-ра}} = \frac{9,8}{32,67 \cdot 2} = 0,15 \text{ моль/дм}^3.$$

Задача 2. Определить титр, г/см³, раствора гашеной извести с молярной концентрацией гидроксида кальция 0,01 моль/дм³.

Решение. Из формулы (8.3) найдем массу гидроксида кальция:

$$c(Ca(OH)_2) = \frac{m(Ca(OH)_2)}{M(Ca(OH)_2) V_{p-ра}};$$

$$m(Ca(OH)_2) = c(Ca(OH)_2) M(Ca(OH)_2) V_{p-ра};$$

$$m(Ca(OH)_2) = 0,01 \cdot 74 \cdot 1 = 0,74 \text{ г.}$$

Из формулы (8.6) найдем титр

$$T(Ca(OH)_2) = \frac{m(Ca(OH)_2)}{1000} = \frac{0,74}{1000} = 0,00074 \text{ г/см}^3.$$

Задача 3. Вычислить массу хлорида натрия, необходимую для приготовления 10%-ного раствора в воде объемом 270 см^3 .

Решение. Массу NaCl вычисляем по формуле (8.1)

$$\omega (\%) = \frac{m(\text{NaCl})}{m(\text{NaCl}) + m(\text{H}_2\text{O})} 100 \%$$

Откуда $m(\text{NaCl}) 100 = \omega (m(\text{NaCl}) + m(\text{H}_2\text{O}))$ или $m(\text{NaCl}) = \frac{\omega \cdot m(\text{H}_2\text{O})}{100 - \omega}$.

Так как $\rho (\text{H}_2\text{O}) = 1 \text{ г/см}^3$, массу воды находим по формуле

$$m(\text{H}_2\text{O}) = V(\text{H}_2\text{O}) \cdot \rho(\text{H}_2\text{O}) = 270 \text{ см}^3 \cdot \frac{1 \text{ г}}{\text{см}^3} = 270 \text{ г},$$

тогда $m(\text{NaCl}) = \frac{10 \cdot 270 \text{ г}}{100 - 10} = 30 \text{ г}$.

8.3. Индивидуальные задания

211. Какова должна быть массовая доля хлороводорода в соляной кислоте, чтобы в ней на 10 моль приходился 1 моль хлороводорода?

212. Определите молярную концентрацию раствора KOH, в котором массовая доля KOH составляет 8 % ($\rho = 1,064 \text{ г/см}^3$).

213. Слили 325 г раствора азотной кислоты с массовой долей 30 % и 125 г раствора азотной кислоты с массовой долей 60 %. Определить массовую долю азотной кислоты в новом растворе.

214. Из раствора соли ($\omega = 16 \%$) массой 640 г выпарили воду массой 160 г и при этом из раствора выпал осадок массой 8 г. Вычислите содержание соли в растворе в массовых долях.

215. Какова будет массовая доля азотной кислоты в растворе, если к 40 мл 96%-ного раствора HNO_3 (плотность $1,5 \text{ г/см}^3$) прилить 30 мл 48%-ного HNO_3 (плотность $1,3 \text{ г/см}^3$)?

216. Определите массовую долю (ω , %) растворенного вещества в 6-молярном растворе HCl ($\rho = 1,100 \text{ г/см}^3$).

217. Как приготовить 300 г 2%-ного раствора сульфата цинка из 6%-ного раствора этой соли и воды?

218. Определите массовую долю (ω , %) растворенного вещества в 10-нормальном растворе H_2SO_4 ($\rho = 1,289 \text{ г/см}^3$).

219. Как из 2,00 молярного раствора соды приготовить 0,25-нормальный раствор?

220. Определите молярную и эквивалентную концентрации 20%-ного раствора хлорида кальция плотностью $1,178 \text{ г/см}^3$.

221. Какой объем 10%-ного раствора карбоната натрия с плотностью $1,105 \text{ г/см}^3$ потребуется для приготовления 5 л 2%-ного раствора с плотностью $1,02 \text{ г/см}^3$?

222. Определите массовую долю (ω , %) растворенного вещества в 15-нормальном растворе H_3PO_4 ($\rho = 1,289 \text{ г/см}^3$).

223. Сколько и какого вещества останется в избытке, если к 75 см^3 0,3 н раствора серной кислоты прибавить 125 см^3 0,2 н раствора KOH?

224. В производстве аммиачной селитры применяется раствор с массовой долей азотной кислоты 60 %. Выразите молярную концентрацию этого раствора, если $\rho = 1,373 \text{ г/см}^3$.

225. При растворении серной кислоты массой 66,8 г в воде массой 133,2 г получили раствор ($\rho = 1,25 \text{ г/см}^3$). Определите: а) молярную концентрацию; б) молярную концентрацию эквивалентов; в) массовую долю в % серной кислоты в полученном растворе.

226. Титр раствора H_2SO_4 равен $0,0049 \text{ г/см}^3$. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента раствора H_2SO_4 .

227. Чему равна молярная концентрация эквивалента раствора NaOH с массовой долей 30 % ($\rho = 1,328 \text{ г/см}^3$)? К 1 дм^3 этого раствора прибавили 5 дм^3 воды. Вычислите (ω , %) NaOH в полученном растворе.

228. Какой объем раствора серной кислоты с массовой долей 90 % ($\rho = 1,81 \text{ г/см}^3$) надо взять, чтобы получить 250 см^3 2 М раствора?

229. На нейтрализацию 60 см^3 0,24 н раствора серной кислоты израсходовано 180 см^3 раствора KOH. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента раствора KOH.

230. Вычислить массу поваренной соли, необходимой для приготовления раствора с массовой долей NaCl 8 % и с плотностью $1,059 \text{ г/см}^3$ объемом 5 дм^3 .

231. К 3 дм^3 раствора азотной кислоты с массовой долей 10 % ($\rho = 1,054 \text{ г/см}^3$) прибавили 5 дм^3 раствора той же кислоты с массовой долей 2 % ($\rho = 1,009 \text{ г/см}^3$). Вычислите массовую долю, %, молярную концентрацию молярную концентрацию эквивалента и титр полученного раствора.

232. Вычислите объем 0,3 нормального раствора соляной кислоты, необходимый для нейтрализации раствора, содержащего 0,32 г NaOH в 40 см^3 ?

233. Определите массу карбоната калия, содержащуюся в 250 см^3 раствора с молярной концентрации эквивалентов 0,2 моль/ дм^3 .

234. На нейтрализацию 60 см^3 0,24 н раствора серной кислоты израсходовано 180 см^3 раствора KOH. Рассчитайте эквивалентную концентрацию раствора KOH.

235. Определить молярную концентрацию 60%-ного раствора HNO_3 . Сколько потребуется такого раствора для приготовления 1,5 л 20%-ного раствора HNO_3 ?

236. Определить молярную и моляльную концентрации 20%-ного раствора КОН. Сколько надо испарить воды, чтобы получить 2 дм³ 30%-ного раствора КОН?

237. Определите процентную концентрацию 0,01 молярного раствора NH₄Cl. Сколько надо взять соли, чтобы приготовить 2 л такого раствора?

238. В лаборатории имеется раствор с массовой долей гидроксида натрия 30 %, плотность которого 1,33 г/см³. Какой объем этого раствора надо взять для приготовления раствора объемом 250 см³ с массовой долей гидроксида натрия 14 и плотностью 1,15 г/см³?

239. Из раствора соли ($\omega = 16 \%$) массой 640 г выпарили воду массой 160 г и при этом из раствора выпал осадок массой 8 г. Вычислите содержание соли в растворе в массовых долях.

240. Определите массовую долю (ω , %) растворенного вещества в растворах: а) 6М HCl ($\rho = 1,100 \text{ г/см}^3$); б) 10 н H₂SO₄ ($\rho = 1,289 \text{ г/см}^3$); в) 15 н H₃PO₄ ($\rho = 1,289 \text{ г/см}^3$).

9. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ. РЕАКЦИИ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

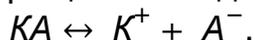
9.1. Теоретические сведения

9.1.1. Электролитическая диссоциация

Вещества, водные растворы или расплавы которых проводят электрический ток, называются **электролитами**. Электропроводность веществ обусловлена направленным движением заряженных частиц, в данном случае ионов, поэтому их называют *проводниками второго рода* или *ионными проводниками*. К электролитам относятся растворы, расплавы солей кислот и щелочей.

Электролитической диссоциацией называется распад электролитов на ионы в водных растворах или расплавах. Необходимым условием для диссоциации является наличие у вещества ионной или сильнополярной ковалентной связи и полярность растворителя, которая характеризуется *диэлектрической проницаемостью* ϵ . Вода – сильно полярная жидкость и ее диэлектрическая проницаемость $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}} = 81$.

Процесс диссоциации в упрощенном виде можно выразить уравнением



Катионы и анионы в растворе находятся не в свободном состоянии, а в гидратированном (т.е. окруженные молекулами воды), но в уравнении диссоциации молекулы воды не пишут, только ионы.

Мерой электролитической диссоциации является *степень диссоциации* α [2].

Степень диссоциации α – это отношение числа молекул, распавшихся на ионы n , к общему числу молекул электролита, введённых в раствор N

$$\alpha = \frac{n}{N}.$$

По величине степени диссоциации электролиты делятся:

- на *сильные* ($\alpha > 0,3$) – химические соединения, которые при растворении полностью распадаются на ионы. К сильным электролитам относятся все ионные соединения – соли и гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов; хорошо растворимые в воде кислоты – соляная HCl , серная H_2SO_4 , азотная HNO_3 и т. д.;

- *слабые* ($\alpha < 0,3$) – химические соединения, которые при растворении диссоциируют в незначительной степени. К слабым электролитам можно отнести следующие кислоты: угольную H_2CO_3 , уксусную CH_3COOH ; гидроксиды цинка $\text{Zn}(\text{OH})_2$, алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$, меди $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и т. д. (почти всех металлов, за исключением щелочных и щелочноземельных), а также воду, гидроксид аммония NH_4OH .

Экспериментально степень диссоциации определяется путем измерения электропроводности раствора.

В теории электролитической диссоциации сильные электролиты диссоциируют на ионы полностью и процесс идет необратимо.

9.1.2. Активность и ионная сила растворов сильных электролитов

Свойства растворов сильных электролитов указывают на формально неполную диссоциацию последних. Это связано с электростатическим (Кулоновским) взаимодействием между ионами, окруженными сольватными оболочками. Количественной характеристикой взаимодействия является *коэффициент активности* f .

Коэффициент активности f показывает, насколько поведение ионов в растворе сильного электролита при данной концентрации отличается от их поведения при бесконечном разбавлении.

Фактическая (активная) концентрация ионов уменьшается. Аналитически молярная концентрация катионов и анионов ($c_{+/-}$) связана с активной ($a_{+/-}$) формулой:

$$a_{+/-} = f \cdot c_{+/-}, \quad (9.1)$$

где f – коэффициент активности; $c_{+/-}$ – молярная концентрация ионов, моль/дм³.

Для определения f нужно вычислить ионную силу раствора.

Ионной силой раствора называется полусумма произведений концентраций всех ионов, присутствующих в растворе, на квадрат их зарядов:

$$I = 0,5 \sum C_m(x) z^2, \quad (9.2)$$

где $C_m(x)$ – моляльная концентрация иона, моль/кг; z – его заряд.

Уравнение Дебая-Хюккеля позволяет найти коэффициент активности:

$$-\lg f = 0,502 z^2(I)^{1/2}.$$

При разбавлении коэффициент активности увеличивается и при бесконечном разбавлении сильных электролитов ($f \rightarrow 1$) $a \approx c$.

Концентрацию ионов в сильном электролите можно рассчитать по формуле

$$C_{+/-} = n \cdot \alpha \cdot C_x, \quad (9.3)$$

где n – число ионов данного вида; α – степень диссоциации; C_x – молярная концентрация электролита, моль/дм³.

Диссоциация слабых электролитов представляет обратимый процесс, причем равновесие сильно смещено влево



Данное равновесие характеризуется константой равновесия, которая называется константой диссоциации K_d и имеет вид:

$$K_d = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,754 \cdot 10^{-5},$$

где $[\text{H}^+]$, $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ – концентрация ионов, моль/дм³; $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ – концентрация молекул кислоты, моль/дм³.

В общем виде K_d записывается на основании закона действующих масс:

$$K_n A_m \leftrightarrow n K^{m+} + m A^{n-};$$

$$K_d = \frac{[K^{m+}]^n \cdot [A^{n-}]^m}{[K_n A_m]}.$$

Константа диссоциации указывает на прочность молекул в данном растворе. Чем больше константа диссоциации, тем сильнее диссоциирует электролит, следовательно, менее устойчивы его молекулы. Величина K_d зависит от природы электролита, температуры и не зависит от концентрации.

Закон разбавления *Оствальда* связывает K_d и α зависимостью: если степень диссоциации электролита очень мала, то

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_d}{c(x)}}, \quad (9.4)$$

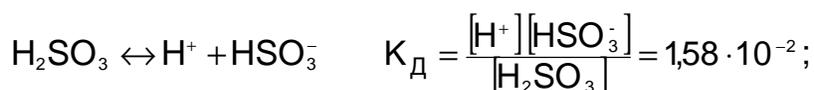
где $c(x)$ – молярная концентрация электролита, моль/дм³.

Равновесие $KA \leftrightarrow K^+ + A^-$ слабых электролитов можно смещать вправо или влево, изменяя концентрацию или температуру, а также изменяя равновесную концентрацию находящихся в растворе ионов. Изменить равновесную концентрацию можно путем введения в раствор слабого электролита одноименных ионов. Равновесие нарушится и, согласно принципу Ле-Шателье, сместится в направлении образования недиссоциированных молекул.

Слабые электролиты – многоосновные кислоты и многокислотные основания диссоциируют обратимо по ступеням, причем диссоциация протекает главным образом по первой ступени, в меньшей мере по второй и в незначительной степени – по третьей.

Многоосновные кислоты

I ступень

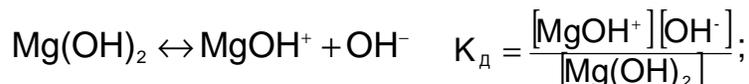


II ступень



Многокислотные основания

I ступень



II ступень



Концентрацию ионов моль/дм³ в слабом электролите можно рассчитать по формуле

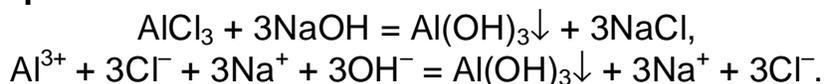
$$c_{+/-} = n \cdot \alpha \cdot c_x = \sqrt{\frac{K_D}{c_x}} \cdot c_x = \sqrt{K_D \cdot c_x}. \quad (9.5)$$

Слабые электролиты диссоциируют ступенчато, следовательно, $n = 1$.

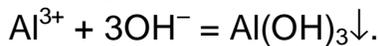
Реакции в растворах электролитов протекают между ионами и направлены в сторону образования легколетучих, нерастворимых, слабодиссоциирующих и комплексных соединений.

При составлении ионно-молекулярных соединений формулу записывают в таком виде, в каком находится в растворе большая часть всего вещества, т. е. формулу слабых электролитов, труднорастворимых и газообразных соединений записывают *в молекулярном виде*, сильных растворимых электролитов – *в ионном*.

Например:

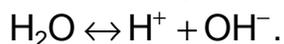


Исключив ионы, не участвующие в реакции, получим сокращенное ионно-молекулярное уравнение



9.1.3. Ионное произведение воды. Водородный показатель

Вода слабый электролит, но некоторая часть молекул ионизируется



Для обратимого процесса запишем константу диссоциации:

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

где $[\text{H}^+]$ и $[\text{OH}^-]$ – концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов; $K_{\text{д}}$ – константа диссоциации воды, при 22 °С равна $1,8 \cdot 10^{-16}$; $[\text{H}_2\text{O}]$ – концентрация недиссоциированных молекул воды.

Вода диссоциирует очень мало, то концентрацию можно считать величиной постоянной (численное значение равно 55,56 моль/л), тогда

$$K_{\text{д}} \cdot [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_{\text{w}};$$

$$K_{\text{w}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14},$$

где K_{w} – ионное произведение воды.

Произведение концентраций ионов водорода и гидроксид-ионов называется *ионным произведением воды и численно равно $1 \cdot 10^{-14}$ при 22 °С.*

Ионное произведение воды – величина постоянная не только для воды, но и для водных растворов. С изменением температуры K_{w} меняется.

При комнатной температуре в чистой воде $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ моль/дм³, тогда растворы, в которых $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$, называются *нейтральными*.

В кислых растворах $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$, в щелочных наоборот. Зная концентрацию одного из ионов воды, можно рассчитать концентрацию второго иона $[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]}$; $[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]}$. Таким образом, реакция среды любого

водного раствора может быть количественно охарактеризована концентрацией одного из ионов. Так, для растворов:

- нейтрального $[\text{H}^+] = 10^{-7}$;
- кислого $[\text{H}^+] > 10^{-7}$;
- щелочного $[\text{H}^+] < 10^{-7}$.

На практике вместо концентрации ионов водорода используют функцию от этой величины, называемой **водородным показателем**, или **pH**. pH – это десятичный логарифм концентрации ионов водорода, взятый с обратным знаком:

$$pH = -\lg[H^+]. \quad (9.6)$$

Аналогично концентрацию OH^- -ионов можно выразить через показатель pOH .

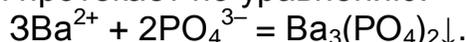
$$pOH = -\lg[OH^-]. \quad (9.7)$$

В нейтральных растворах $pH = 7$, в кислых $pH < 7$, в щелочных $pH > 7$.

$$14 = pH + pOH. \quad (6.8)$$

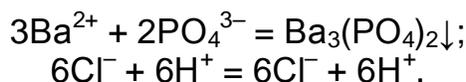
9.2. Примеры решения задач

Пример 1. Реакция протекает по уравнению:

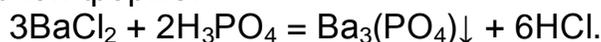


Напишите два разных уравнения в молекулярной форме, соответствующих этой реакции.

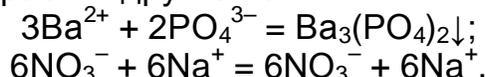
Решение. К ионам в левой части исходного уравнения допишем ионы с противоположным значением заряда с таким коэффициентом, чтобы можно было составить формулы веществ. При этом учитываем, что исходные вещества должны быть достаточно хорошо растворимы в воде. Затем те же ионы с теми же коэффициентами пишем в правой части уравнения:



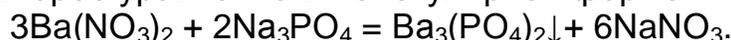
Объединяя ионы обоих равенств в молекулы, получим уравнение реакции в молекулярной форме:



Аналогично подбираем и другие ионы:



Получаем второе уравнение в молекулярной форме:



Пример 2. Вычислить ионную силу электролита и активность ионов в растворе, содержащем 0,01 моль/л $MgSO_4$ и 0,01 моль/л $MgCl_2$.

Решение. Запишем уравнение диссоциации солей:



Из уравнений в растворе находятся ионы Mg^{2+} , SO_4^{2-} , Cl^- .

Определим ионную силу электролита по уравнению (9.2), учитывая все ионы, находящиеся в растворе:

$$\begin{aligned} I &= 0,5 \cdot (C_{Mg^{2+}} \cdot Z_{Mg^{2+}}^2 + C_{SO_4^{2-}} \cdot Z_{SO_4^{2-}}^2 + C_{Cl^-} \cdot Z_{Cl^-}^2) = \\ &= 0,5(0,02 \cdot 2^2 + 0,01 \cdot 2^2 + 0,02 \cdot 1^2) = 0,07. \end{aligned}$$

Коэффициент активности определяем по формуле $-\lg f = 0,502 z^2(I)^{1/2}$

Для ионов Mg^{2+} : $-\lg f = 0,502 \cdot 2^2 \cdot \sqrt{0,07} = 0,53$; $f = 0,3$;

для ионов SO_4^{2-} : $-\lg f = 0,502 \cdot 2^2 \cdot \sqrt{0,07} = 0,53$; $f = 0,3$;

для ионов Cl^- : $-\lg f = 0,502 \cdot 1^2 \cdot \sqrt{0,07} = 0,13$; $f = 0,74$.

Находим активность (моль/дм³) по формуле (9.1):

$$a_{Mg^{2+}} = 0,3 \cdot 0,02 = 0,06, \quad a_{SO_4^{2-}} = 0,3 \cdot 0,01 = 0,03, \quad a_{Cl^-} = 0,74 \cdot 0,02 = 0,0148.$$

Пример 3. Вычислить концентрацию ионов в растворе:
а) 0,1 моль/дм³ H_2SO_4 $\alpha = 1$; б) 0,1 моль/дм³ H_2CO_3 , $K_{D_1} = 4,5 \cdot 10^{-7}$.

Решение. Запишем уравнения электролитической диссоциации с учетом того, что раствор серной кислоты является сильным электролитом, а угольной слабым.

а) $H_2SO_4 \rightarrow 2H^+ + SO_4^{2-}$, концентрацию моль/дм³ ионов в **сильном электролите** можно рассчитать по формуле (9.3): $c_{H^+} = 2 \cdot 1 \cdot 0,1 = 0,2$; $c_{SO_4^{2-}} = 1 \cdot 1 \cdot 0,1 = 0,1$;

б) $H_2CO_3 \leftrightarrow H^+ + HCO_3^-$, концентрацию моль/дм³ ионов в слабом электролите можно рассчитать по формуле (9.5):
 $c_{H^+} = c_{HCO_3^-} = \sqrt{4,5 \cdot 10^{-7} \cdot 0,1} = 0,2 \cdot 10^{-3}$.

Пример 4. Вычислить концентрацию ионов водорода моль/дм³ в растворе с $pH = 3$.

Решение. По формуле (9.6): $-\lg[H^+] = 3$, $[H^+] = 10^{-3}$ моль/дм³.

Пример 5. Вычислите молярную концентрацию раствора КОН, если $pH = 12$.

Решение. Запишем уравнение диссоциации с учетом того, что это сильный электролит: $KOH \rightarrow K^+ + OH^-$. Концентрация ионов OH^- численно равна концентрации электролита, из уравнения из 1 моль КОН образуется 1 моль OH^- .

Определяет концентрацию ионов OH^- , формула (9.8): $pOH = 14 - 12 = 2$, откуда $[OH^-] = 10^{-2}$, следовательно $c_{KOH} = 0,01$ моль/дм³, т.е. раствор является сантимольярным (0,01М).

9.3. Индивидуальные задания

241. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия между водными растворами следующих веществ: K_2SiO_3 и HCl ; $CdSO_4$ и Na_2S ; NH_4Cl и $Ca(OH)_2$. Как подразделяются электролиты в зависимости от значения степени диссоциации?

242. Составьте по два молекулярных уравнений реакций, которые выражаются ионно-молекулярными уравнениями: $\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ = \text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$, $3\text{OH}^- + \text{H}_3\text{PO}_4 = \text{PO}_4^{3-} + 3\text{H}_2\text{O}$. Какие растворы относятся к сильным, слабым электролитам? Приведите примеры.

243. Рассчитайте, при какой концентрации циановодородной кислоты степень диссоциации равна 0,001, если $K_{\text{д}} = 5 \cdot 10^{-10}$. Что такое степень диссоциации?

244. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия между водными растворами следующих веществ: BaSO_4 и HNO_3 ; FeCl_3 и KOH . Что такое pH раствора? Определите pH раствора 0,1 М NaOH .

245. Составьте по два молекулярных уравнений реакций, которые выражаются ионно-молекулярными уравнением $\text{Pb}^{2+} + 2\text{I}^- = \text{PbI}_2 \downarrow$. Укажите реакцию среды и найдите концентрацию ионов $[\text{H}^+]$, $[\text{OH}^-]$ в растворах pH которых равен 2 и 8.

246. Водородный показатель одного раствора равен 3, а другого – 6. В литре какого раствора концентрация ионов водорода больше и во сколько раз? Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия между растворами CuSO_4 и H_2S .

247. Рассчитайте pH 0,05 М раствора NH_4OH , если $K_{\text{д}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$. Что такое ионная сила раствора?

248. Рассчитайте ионную силу и активность иона $[\text{H}^+]$ в растворе следующего состава: 0,05 М HCl 0,01 М CaCl_2 . Напишите уравнения ступенчатой диссоциации H_3BO_3 и выражения для константы диссоциации по второй ступени.

249. Определите массу едкого натрия, растворенного в 200 см³ раствора, если pH раствора равен 12. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия между водными растворами следующих веществ Na_3PO_4 и CaCl_2 .

250. Составьте по два молекулярных уравнений реакций, которые выражаются ионно-молекулярными уравнениями $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{BaSO}_4$. Найдите массу $\text{Ba}(\text{OH})_2$, содержащегося в 500 см³ водного раствора, раствора равен 13.

251. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия между водными растворами следующих веществ: Ca_2CO_3 и HCl . Чему равны $[\text{H}^+]$ и $[\text{OH}^-]$ в 0,01 М растворах уксусной кислоты и гидроксида аммония?

252. Какое из веществ – KHCO_3 , CH_3COOH , FeSO_4 , Na_2S – взаимодействует с раствором серной кислоты? Запишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения этих реакций. Укажите реакцию среды и

найдите концентрацию ионов $[H^+]$, $[OH^-]$, в растворах pH которых равен 10 и 5.

253. Напишите уравнения ступенчатой диссоциации $Pb(OH)_2$ и выражения для констант диссоциации по каждой ступени. Рассчитайте, чему равна степень диссоциации азотистой кислоты в 0,05 М растворе ($K_D = 5 \cdot 10^{-4}$).

254. Рассчитайте ионную силу и активность иона $[H^+]$ в растворе следующего состава: 0,005 М $Sr(OH)_2$ 0,01 М $NaCl$. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия между водными растворами следующих веществ $Si(OH)_2$ и HNO_3 .

255. Вычислите степень диссоциации гидроксида аммония в 0,05 М и 0,5 М растворах при 298 К. Сформулируйте определение степени диссоциации и ее зависимость от концентрации электролита.

256. Составьте по два молекулярных уравнений реакций, которые выражаются ионно-молекулярными уравнением: $Cu^{2+} + 2OH^- = Cu(OH)_2$. Чему равна степень диссоциации NH_4OH в его 2М растворе, если концентрация ионов NH_4^- в растворе $6 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³.

257. Определите молярную концентрацию раствора муравьиной кислоты ($HCOOH$), если $\alpha = 6 \%$, $K_D = 1,86 \cdot 10^{-4}$. Составьте молекулярные уравнения реакций, которые выражаются ионно-молекулярными уравнениями: $Mg^{2+} + CO_3^{2-} = MgCO_3$, $H^+ + OH^- = H_2O$.

258. Рассчитайте ионную силу и активность всех ионов в растворе следующего состава: 0,002 М H_2SO_4 и 0,01 М K_2SO_4 . Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия между водными растворами следующих веществ: $Pb(NO_3)_2$ и KI .

259. Вычислите pH 0,05 М раствора HNO_3 и 0,05 М раствора CH_3COOH . Объясните различия в значениях. Напишите уравнения ступенчатой диссоциации H_3PO_4 и выражения для константы диссоциации по второй ступени.

260. Определите чему равна константа диссоциации бромноватистой кислоты $HBrO$, если в растворе с молярной концентрацией эквивалента, равной 0,03 моль/дм³, степень диссоциации 0,001. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия между водными растворами следующих веществ: $CaCl_2$ и $AgNO_3$, $Zn(OH)_2$ и $NaOH$.

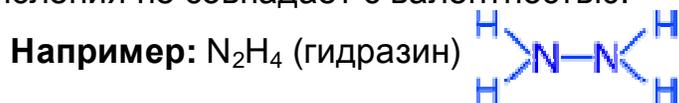
10. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

10.1. Теоретические сведения

Окислительно-восстановительные реакции (ОВР) – реакции, протекающие с изменением степеней окисления элементов.

Степень окисления количественно характеризует состояние атома в соединении. **Степень окисления** – это условный заряд, который приобретает атом в результате передачи электронов, при условии, что при образовании химической связи общая электронная пара смещается к более электроотрицательному атому.

Степень окисления – формальное понятие; в ряде случаев степень окисления не совпадает с валентностью.

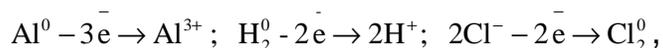


степень окисления азота – **-2**; валентность азота – **III**.

При определении степени окисления атома в соединении исходят из следующих положений:

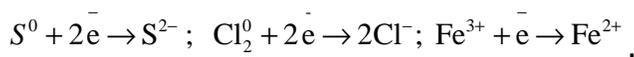
- степень окисления атомов в простых веществах равна нулю (Cu^0 ; и т.д.);
- щелочные и щелочноземельные металлы в соединениях всегда проявляют степень окисления **+1** и **+2** соответственно (и т.д.);
- постоянную степень окисления проявляют металлы: алюминий **+3**, цинк и кадмий **+2** ($Al^{+3}Cl_3$, $Zn^{+2}O$, $Cd^{+2}SO_4$);
- фтор во всех соединениях проявляет степень окисления **-1** (HF^{-1});
- кислород во всех соединениях (кроме фторида кислорода $O^{+2}F_2$, перекиси H_2O_2 и пероксидов K_2O_2) проявляет степень окисления **-2**;
- степень окисления водорода, связанного с атомами более электроотрицательных элементов, равна **+1** ($H^{+1}Cl$), а в гидридах **-1** (CaH_2);
- в молекуле алгебраическая сумма значений степени окисления всех образующих ее атомов равна нулю, а в многоатомном ионе – заряду этого иона.

Процесс потери электронов частицей (атом, молекула или ион) называется **окислением**:



а сама частица, отдающая электроны, – **восстановителем**.

Процесс присоединения электронов частицей (атом, молекула или ион) называется **восстановлением**:



а сама частица, принимающая электроны – **окислителем**.

В ходе реакции восстановитель окисляется, а окислитель восстанавливается.

Число электронов, принимаемых окислителем, всегда равно числу электронов, отдаваемых восстановителем, поэтому система в целом остается электронейтральной, свободных электронов в системе нет.

10.1.1. Окислительно-восстановительные свойства вещества и степени окисления входящих в него атомов

Соединения, содержащие атомы элементов с минимальной степенью окисления, могут служить только *восстановителями*, поскольку они способны лишь отдавать электроны, потому что внешний энергетический уровень у таких атомов завершён восемью электронами. Минимальная степень окисления у атомов металлов равна 0, для неметаллов – $(n-8)$ (где n – номер группы в периодической системе).

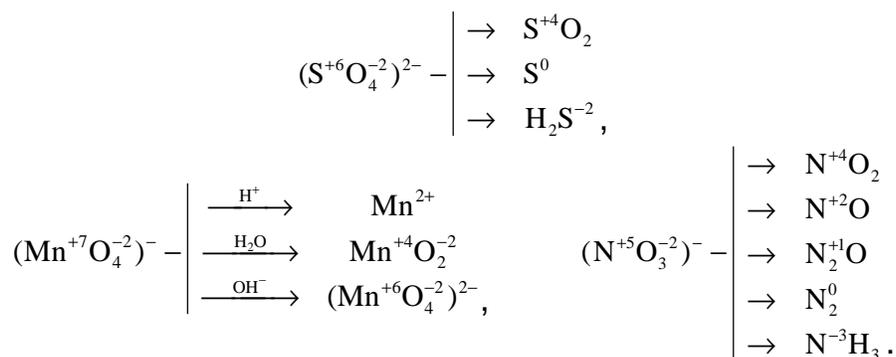
К восстановителям относятся:

- нейтральные атомы металлов $Me^0 - ne \rightarrow Me^{n+}$;
- водород и другие неметаллы (особенно IV–VI групп): $H_2^0 \rightarrow H_2^{+1}O$, $C^0 \rightarrow C^{+2}O$, $C^0 \rightarrow C^{+4}O_2$, $P^0 \rightarrow P_2^{+5}O_5$, $Si^0 \rightarrow Si^{+4}O_2$, $S^0 \rightarrow S^{+4}O_2$;
- анионы бескислородных кислот S^{2-}, Cl^-, Br^-, I^- ;
- ионы металлов с переменной валентностью, находящиеся в низших, менее устойчивых степенях окисления: $Mn^{2+}, Bi^{3+}, Cr^{2+}, Sn^{2+}, Fe^{2+}$.

Соединения, содержащие атомы элементов с максимальной степенью окисления, могут быть только *окислителями* за счёт этих атомов, так как они уже отдали все свои валентные электроны и способны только принимать электроны. Максимальная степень окисления атома элемента равна номеру группы в периодической таблице, к которой относится данный элемент.

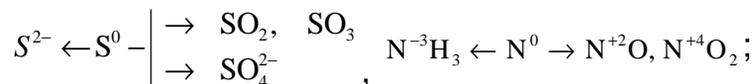
К окислителям относятся:

- неметаллы O_2, F_2 и т. д.
- ионы металлов в максимальной степени окисления $Me^{n+} + ne \rightarrow Me^0$;
- сложные ионы с максимальной степени окисления центрального атома:



Соединения, содержащие атомы элементов с промежуточной степенью окисления, могут быть и окислителями и восстановителями, в зависимости от партнера, с которым взаимодействуют и от условий реакции. Эти вещества обладают окислительно-восстановительной двойственностью:

– простые вещества – неметаллы, электроотрицательность у которых невысокая:



– ионы или молекулы с промежуточной степенью окисления элемента: $Fe^0 \leftarrow Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$, $Mn^0, Mn^{2+} \leftarrow Mn^{+4}O_2 \rightarrow Mn^{+7}O_4^-, Mn^{+6}O_4^{2-}$.

10.1.2. Окислительно-восстановительный потенциал.

Направление окислительно-восстановительной реакции

Окислительную способность веществ характеризует окислительно-восстановительный потенциал E^0 , размерность – вольт. Существуют справочные данные, в которых приведены стандартные окислительно-восстановительные потенциалы $E_{ок/восст.}^0$, измеренные относительно обратимого водородного электрода. За точку отсчета потенциалов принята полуреакция $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$, для которой $E^0 = 0$ В.

В любой окислительно-восстановительной реакции как в исходных веществах, так и в продуктах реакции, имеются сопряженные пары окислитель-восстановитель. Направление окислительно-восстановительной реакции обуславливает тот окислитель, у которого значение электродного потенциала больше.

Окислительно-восстановительные реакции протекают самопроизвольно, если разность стандартных электродных потенциалов окислителя и восстановителя больше нуля ($\Delta E^0 > 0$) или по изменению энергии Гиббса реакции ($\Delta G^0 > 0$).

По известному значению ΔE^0 можно вычислить энергию Гиббса ΔG^0 и константу равновесия K_p окислительно-восстановительной реакции:

$$\Delta G^0 = -nF \cdot \Delta E^0 = -RT \ln K_p, \quad (10.1)$$

где R – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль·град); T – абсолютная температура, К; n – число электронов, участвующих в электродном процессе; F – постоянная Фарадея; $F \approx 96500$ Кл/моль.

10.1.3. Окислительно-восстановительные эквиваленты

Окислители и восстановители в реакциях реагируют друг с другом в эквивалентных количествах.

Молярная масса эквивалента определяется по формуле

$$M_{Э(восст)/окислителя} = \frac{M}{n\bar{e}}, \quad (10.2)$$

где M – молярная масса окислителя или восстановителя; n – число электронов, перемещаемых одной молекулой.

10.1.4. Метод электронного баланса

При уравнивании окислительно-восстановительных реакций в основе процесса подбора коэффициентов лежит закон сохранения материи: равенство числа атомов каждого элемента и равенство чисел отданных и принятых электронов.

Порядок уравнивания

1. Написать реакцию в молекулярной форме (пример):
 $\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

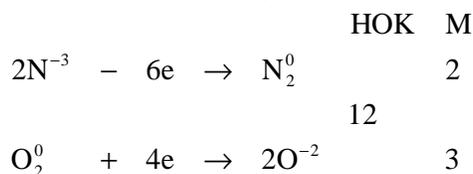
2. Определить степени окисления элементов, выбрать, для каких элементов степени окисления меняются: $\text{N}^{-3}\text{H}_3^{+1} + \text{O}_2^0 \rightarrow \text{N}_2^0 + \text{H}_2^{+1}\text{O}^{-2}$.

3. Составить схемы электронных переходов для элементов изменивших свои степени окисления в ходе реакций и определить окислитель, восстановитель:



NH_3 – восстановитель; O_2^0 – окислитель.

4. Уравнять число отданных и полученных электронов с помощью соответствующих множителей M , найденных с помощью наименьшего общего кратного (НОК) для числа отданных в процессе окисления и принятых в процессе восстановления электронов:



5. Перенести полученные коэффициенты в уравнение реакции перед окислителем и его восстановленной формой и восстановителем и его окисленной формой. Затем уравнивать катионы и анионы, далее уравнивать водород и проверить материальный баланс по кислороду, если баланса нет, следует проверить правильность определения степеней окисления

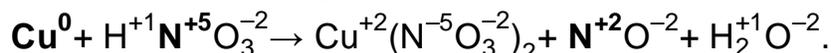
элементов, изменившие свое состояние в левой и правой части уравнения: $4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 = 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$.

10.2. Примеры решения задач

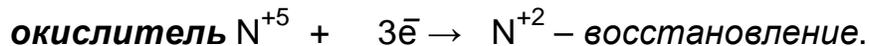
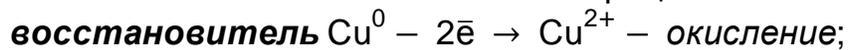
Пример 1. Составить электронные уравнения, подобрать коэффициенты для окислительно-восстановительной реакции:



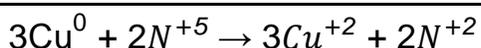
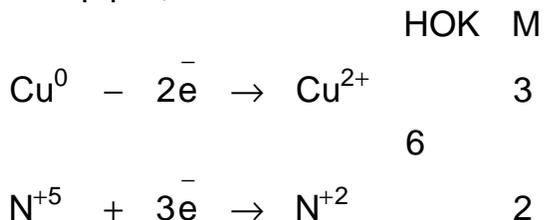
Решение. Коэффициенты определим методом электронного баланса, для этого расставим степени окисления для каждого атома в соединениях, пользуясь правилами на странице:



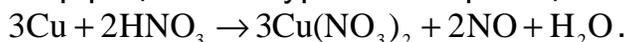
Составим электронные уравнения, т.е. выпишем атомы (в уравнении они выделены жирным шрифтом), изменившие степени окисления и определим окислительно-восстановительные процессы:



Для составления общего уравнения реакции необходимо уравнивать число отданных и принятых электронов, по НОК (см. выше) и сложить полуреакции с учетом коэффициентов



Перенесем коэффициенты в уравнение реакции:



Переход к молекулярному уравнению осуществляется за счет равенства атомов каждого элемента в правой и левой частях уравнения:



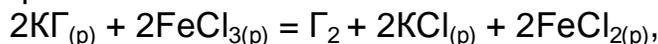
Признаком правильного подбора коэффициентов уравнения является баланс по кислороду левой и правой частей уравнения: $24 = 24$.

Пример 2. Указать, каким является приведенный процесс $\text{FeF}_2 \rightarrow \text{F}_2$ – окислительным или восстановительным, – и рассчитать молярную массу эквивалента восстановителя (окислителя).

Решение. $\text{FeF}_2 \rightarrow \text{F}_2$, $2\text{F}^- - 2\bar{e} \rightarrow \text{F}_2^0$ – процесс окисления, а FeF_2 – восстановитель, по формуле (10.2) определяем молярную массу восстановителя:

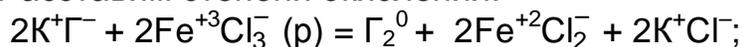
$$M_{\text{э}}(\text{FeF}_2) = \frac{56 + 2 \cdot 19}{2\bar{e}} = 47 \text{ г/моль.}$$

Пример 3. Определить, с каким галогенидом калия возможная реакция в прямом направлении.



где Γ – галогены (F, Cl, Br, I).

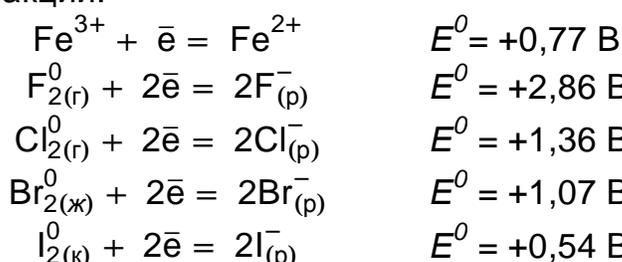
Решение. Расставим степени окисления:



окислитель $\text{Fe}^{3+} + \bar{e} = \text{Fe}^{2+}$ – восстановление;

восстановитель $2\text{G}^- - 2\bar{e} = \Gamma_2^0$ – окисление.

По справочным данным находим значения потенциалов E_{298}^0 для электродных реакций:



вычислим разницу $\Delta E^0 = E_{\text{окислителя}}^0 - E_{\text{восстановителя}}^0$ реакции с участием галогенидов для:

$$\text{KF} \quad \Delta E^0 = 0,77 - 2,86 = -2,09 \text{ В};$$

$$\text{KCl} \quad \Delta E^0 = 0,77 - 1,36 = -0,59 \text{ В};$$

$$\text{KBr} \quad \Delta E^0 = 0,77 - 1,07 = -0,30 \text{ В};$$

$$\text{KI} \quad \Delta E^0 = 0,77 - 0,54 = 0,23 \text{ В.}$$

Полученные результаты означают, что только иодид калия восстанавливает FeCl_3 , так как $\Delta E^0 > 0$.

Окислительные свойства галогенов ослабевают в ряду $\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$.

10.3. Индивидуальные задания

Составить электронные уравнения (табл. 10.1), подобрать коэффициенты для окислительно-восстановительной реакции, рассчитать молярные массы эквивалентов окислителя или восстановителя (см. табл. 10.1 столбец А (о – окислитель, в – восстановитель)) и энергию Гиббса. Определить возможность протекания реакции в прямом направлении.

Таблица 10.1

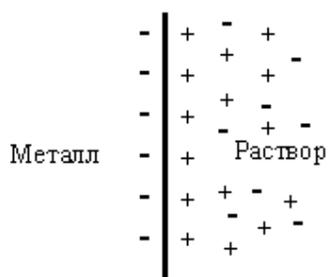
Варианты контрольного задания

Вари-	Уравнения реакций	А	$E_{\text{восст.}}^0$	$E_{\text{окисл.}}^0$
-------	-------------------	---	-----------------------	-----------------------

ант			В	В
261		о	0,77	1,51
262		в	0,357	-1,179
263		о	-1,847	1,09
264		о	0,564	-0,502
265		в	0,17	-1,179
266		в	-0,502	0,536
267		в	0,149	1,065
268		в	0,564	0,06
269		в	-0,48	1,509
270		о	0,60	1,451
271		о	-1,179	-0,89
272		о	-3,045	0,87
273		о	-1,179	0,06
274		в	0,536	-3,04
275		в	0,149	0,48
276		в	0,536	1,776
277		в	0,149	0,48
278		о	-1,55	-0,89
279		о	1,359	1,15
280	→	о	0,564	2,2
281		о	0,771	1,35
282		в	0,01	1,477
283		о	-0,126	0,957
284		в	1,507	1,694
285		в	-0,45	0,65
286		о	-0,037	0,957
287		о	0,536	1,333
288		о	0,799	0,78
289		в	-0,037	0,149
290		о	0,536	0,89

11. ЭЛЕКТРОДНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ. РЯД НАПРЯЖЕНИЯ МЕТАЛЛОВ. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

11.1. Теоретические сведения

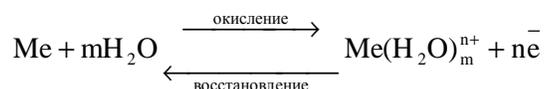


При погружении металла-проводника с электронной проводимостью в раствор электролита-проводника с ионной проводимостью начинается сложное взаимодействие металла с компонентами раствора. Наиболее важным процессом является взаимодействие поверхностных, частично

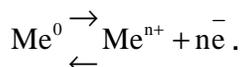
ионизированных атомов металла, находящихся в узлах решетки, с полярными молекулами воды. В результате взаимодействия происходит выход гидратированных ионов в раствор. Металл заряжается отрицательно, а прилегающий слой раствора положительно, возникает двойной электрический слой (рис. 11.1).

Вследствие возникновения на границе металл–раствор двойного электрического слоя, между металлом и раствором возникает разность потенциалов $\Delta\phi$, которая называется электродным потенциалом металла. Со временем отрицательный заряд поверхности металла и положительный заряд раствора увеличивается, и выход гидратированных ионов в раствор уменьшается. Наряду с этим, протекает обратный процесс.

При некотором значении электродного потенциала металла устанавливается равновесие



в упрощенном виде записывается



Этому равновесию отвечает потенциал, называемый **равновесным** электродным потенциалом. Это равновесие подвижно и на него можно воздействовать, изменяя условия. Отвод электронов из металла сместит равновесие вправо, а повышение концентрации ионов металла в растворе смещает равновесие влево.

Абсолютное значение электродного потенциала определить невозможно. Электродные потенциалы любого электрода принято выражать по отношению к нормальному (стандартному) водородному электроду, потенциал которого условно принят **равным нулю** ($E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0 \text{ В}$). Водородный электрод является **эталоном** (*электродом сравнения*), относительно которого ведется отсчет электродного потенциала определяемой химической реакции. Он представляет собой газообразный водород, адсорбированный на металле (губчатой платине) под давлением 101 кПа и погруженный в раствор кислоты с активностью ионов водорода $a_{\text{H}^+} = 1 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ и $T = 298 \text{ К}$ (стандартные условия). Для измерения потенциала отдельного электрода составляют *гальванический элемент*.

Устройство, в котором энергия химической реакции непосредственно превращается в электрическую энергию, называется **гальваническим элементом** (рис. 11.2).

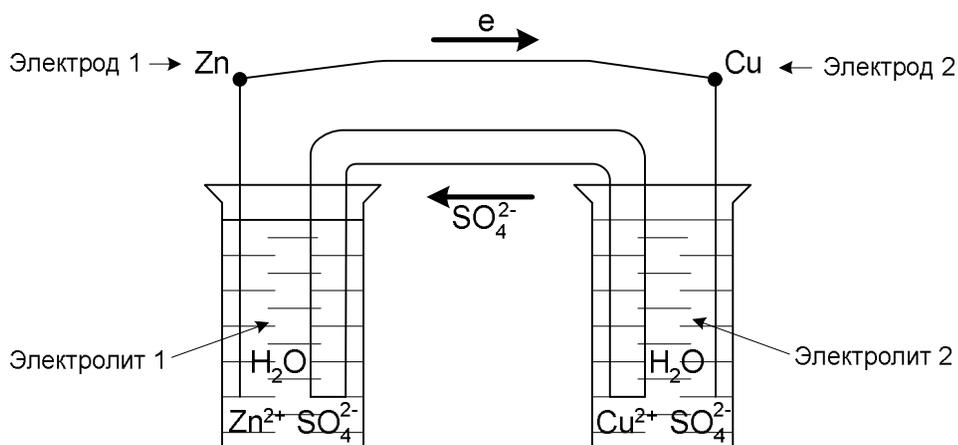


Рис. 11.2. Медно-цинковый гальванический элемент (элемент Даниэля–Якоби)

Для измерения потенциала отдельного электрода составляют *гальванический элемент* из стандартного водородного электрода (*эталоны*) и электрода, потенциал которого хотят измерить.

Таким образом, **потенциалом электрода** называется разность потенциалов гальванического элемента, составленного из измеряемого электрода и электрода сравнения.

Если активность ионов металла в растворе равна единице ($a_{\text{Me}^{n+}} = 1 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$) и $T = 298 \text{ К}$, давление 101 кПа , то ЭДС (электродвижущая сила) такого гальванического элемента (измеренная компенсационным методом) и есть **стандартный электродный потенциал** металла ($E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^0}^0$, В).

Стандартные электродные потенциалы металлов (в вольтах) представлены в ряде стандартных электродных потенциалов, который включает стандартный водородный электрод. Такой ряд получил название ряда стандартных электродных потенциалов металлов или *ряда напряжения* (см. прил. 5).

Пользуясь рядом напряжения, можно сделать следующие выводы:

- каждый металл способен *восстанавливать* из растворов солей все ионы металлов, имеющие большее значение электродных потенциалов;
- величина стандартного электродного потенциала металла характеризует одновременно *восстановительную способность его атомов и окислительную способность его ионов*. Чем меньше алгебраическая величина стандартного электродного потенциала, тем больше *восстановительная способность атома* данного металла и, наоборот, тем меньше *окислительная способность его иона*.

- водород из растворов кислот (искл. HNO_3 (кон), HNO_3 (раз), H_2SO_4 (кон)) может быть вытеснен только металлами, стандартные электродные потенциалы которых имеют знак минус и отличается от 0,000 В не менее, чем на 200 мВ.

Величина электродного потенциала зависит от природы вещества, от активности его ионов в растворе, от температуры и выражается уравнением Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{[ок]}}{a_{[восст]}}, \quad (11.1)$$

где E^0 – стандартный электродный потенциал, В; R – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль·град); T – абсолютная температура, К; n – число электронов, участвующих в электродном процессе; F – постоянная Фарадея, $F \approx 96500$ Кл/моль; $\ln \frac{[ок]}{[восст]}$ – натуральный логарифм отношения активностей окисленной и восстановленной формы вещества.

Из обобщенного уравнения получают формулы для расчета потенциалов различных типов электродов.

В электродах *первого рода*, так называемых металлических электродах, восстановленной формой является металл, а окисленной – ион этого металла. Металлический электрод, представляет собой металл, контактирующий с раствором, содержащим катионы данного металла. Схема электрода имеет вид: **Me** | **Meⁿ⁺**, вертикальная черта, означает границу раздела фаз. Потенциалопределяющими являются катионы металла. Электродная реакция $\text{Me}^0 - n \bar{e} \leftrightarrow \text{Me}^{n+}$.

Эти электроды являются обратимыми по катиону, т.е. электродный потенциал является функцией активности катиона ($a_{\text{Me}^{n+}}$):

$$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^0} = E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^0}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Me}^{n+}}, \quad (11.2)$$

где $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^0}^0$ – стандартный электродный потенциал металла, В;

$a_{\text{Me}^{n+}}$ – активность ионов металла в растворе, моль·дм⁻³.

В приближенных расчетах вместо активностей ионов металла можно пользоваться их концентрациями ($a \approx C$) и, подставляя значения R , $T = 298$ К, F и переходя от натурального логарифма к десятичному логарифму, получим

$$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^0} = E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^0}^0 + \frac{0,059}{n} \lg c_{\text{Me}^{n+}}. \quad (11.3)$$

11.1.1. Гальванические элементы

Примером простейшего гальванического элемента может служить медно-цинковый элемент *Даниэля–Якоби*. Элемент записывается так:



В этом элементе электрическая энергия складывается:

– из окислительного процесса на цинковой пластинке $\text{Zn}^0 - 2\bar{e} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$;

– восстановительного процесса на медной $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}^0$.

Суммарная химическая реакция, протекающая в гальваническом элементе, при помощи которой можно получить электрическую энергию, называется *токообразующей* реакцией (ТОР): $\text{Zn}^0 + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}^0$.

Общую схему гальванического элемента можно записать:

(–) Электрод | электролит 1 || электролит 2 | Электрод (+).

Электрод, на котором протекает процесс окисления материала электрода, имеет знак (–), и его электродный потенциал имеет меньшее значение. Электрод, на котором протекает процесс восстановления ионов из среды, имеет знак (+). Вертикальная черта означает границу раздела фаз, двойная вертикальная черта – диафрагма, пористая перегородка или электролитический ключ.

Окислительно-восстановительная реакция, которая лежит в основе работы гальванического элемента, протекает в направлении, в котором разность равновесных потенциалов положительного и отрицательного электродов элемента имеет положительное значение, а энергия Гиббса $\Delta G < 0$.

Максимальная разность потенциалов электродов, которая может быть получена при работе гальванического элемента называется электродвижущей силой элемента E_{\ominus} .

Связь между химической и электрической энергиями осуществляется уравнением

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot E_{\ominus}. \quad (11.4)$$

Таким образом, при известных значениях энергии Гиббса ΔG можно рассчитать E_{\ominus} , и наоборот.

11.2. Примеры решения задач

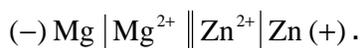
Пример 1. Рассмотрите возможность протекания реакции окисления магния в растворе хлорида хрома с молярной концентрацией ионов хрома Cr^{3+} 1 моль·дм⁻³.

Решение. Реакция протекает, если разность потенциалов $\Delta E = E_{\text{окисл}} - E_{\text{восст}} > 0$.

Находим стандартные электродные потенциалы в прил. 5: $E_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}^0}^0 = -2,36 \text{ В}$, $E_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^0}^0 = -0,74 \text{ В}$. В реакции магний является восстановителем, так как $E_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}^0}^0 < E_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^0}^0$, $\text{Mg}^0 - 2\bar{e} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$, хром окислителем и $\text{Cr}^{3+} + 3\bar{e} \rightarrow \text{Cr}^0$, определяем разность потенциалов: $\Delta E = -0,74 - (-2,36) = 1,62 \text{ В}$, разница больше нуля, значит, реакция возможна: $3\text{Mg} + 2\text{CrCl}_3 = 3\text{MgCl}_2 + 2\text{Cr}$.

Пример 2. Составьте схему гальванического элемента, в котором электродами является магниевая и цинковая пластинки, опущенные в растворы их ионов с концентрацией 1 моль·дм⁻³. Какой металл является отрицательным электродом, какой положительным электродом? Напишите уравнение окислительно-восстановительной реакции, протекающей в этом гальваническом элементе, вычислите максимальную разность потенциалов электродов, которая может быть получена при работе гальванического элемента.

Решение. Магний имеет меньший потенциал ($E_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}^0}^0 = -2,37 \text{ В}$) и является отрицательным электродом, цинк потенциал которого ($E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0}^0 = -0,76 \text{ В}$) является положительным электродом. Схема данного гальванического элемента



Процессы, протекающие на электродах: отрицательный $\text{Mg}^0 - 2\bar{e} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$, положительный $\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Zn}^0$.

Уравнение окислительно-восстановительной реакции, которое лежит в основе работы данного гальванического элемента, можно получить, сложив электронные уравнения электродных процессов: $\text{Mg}^0 + \text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{Zn}^0$.

Для определения $E_{\text{Э}}$ гальванического элемента из потенциала положительного электрода следует вычесть потенциал отрицательного электрода. Так как концентрация ионов в растворе равна 1 моль·дм⁻³, то $E_{\text{Э}}$ есть разность стандартных потенциалов двух электродов:

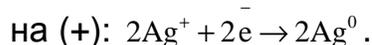
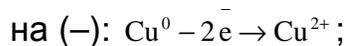
$$E_{\text{Э}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0}^0 - E_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}^0}^0 = -0,76 - (-2,37) = 1,61 \text{ В}.$$

Пример 3. Составьте схемы гальванических элементов, в одном из которых медь является положительным электродом, а в другом – отрицательным. Напишите для каждого элемента уравнения реакций.

Решение. Отрицательным электродом является всегда более активный металл, положительным электродом менее активный. Из электрохимического ряда напряжения металлов выбираем соответствующие металлы: $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34 \text{ В}$, $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В}$, $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = +0,8 \text{ В}$. В качестве ионного проводника выберем растворы солей и раствор соляной кислоты.

Схема первого гальванического элемента, где медь – положительный электрод: $(-) \text{Cu} | \text{Cu}^{2+} || \text{Ag}^+ | \text{Ag} (+)$.

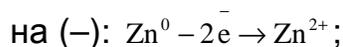
Процессы, протекающие на электродах:



Уравнение ТОР, которая лежит в основе работы данного гальванического элемента: $\text{Cu}^0 + 2\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{Ag}^0$.

Схема второго гальванического элемента, где медь – отрицательный электрод: $(-) \text{Zn} | \text{HCl} | \text{Cu} (+)$.

Процессы, протекающие на электродах:



Уравнение ТОР, которая лежит в основе работы данного гальванического элемента: $\text{Zn}^0 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2^0$.

Пример 4. Составьте схемы гальванических элементов, в основе которых лежит реакция, протекающая по уравнению $\text{Ni} + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 = \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{Pb}$. Напишите уравнения окислительного и восстановительного процессов. Вычислите энергию Гиббса, если концентрация ионов никеля в растворе $0,01 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$, а свинца $0,0001 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$?

Решение. Из уравнения реакции $\text{Ni} + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 = \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{Pb}$ определяем, что никель окисляется: $\text{Ni}^0 - 2\bar{e} \rightarrow \text{Ni}^{2+}$, а свинец восстанавливается: $\text{Pb}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Pb}^0$, следовательно, никель будет отрицательным электродом, свинец – положительным. Если сравнить стандартные электродные потенциалы металлов (см. прил. 5), то $E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^0}^0 < E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^0}^0$, следовательно, ни-

кель по отношению к свинцу будет более активным металлом. В гальваническом элементе *активный металл всегда окисляется* и является отрицательным электродом, на положительном электроде идет *восстановление ионов из среды*. В данном случае средой является раствор соли нитрата свинца, поэтому ионы свинца восстанавливаются на положительном электроде. В качестве электрода можно выбрать металл, по-

тенциал которого меньше, чем у никеля, но чаще выбирают тот металл, ионы которого восстанавливаются.

Схема данного гальванического элемента: $(-) \text{Ni} | \text{Ni}^{2+} || \text{Pb}^{2+} | \text{Pb} (+)$.

Для нахождения энергии Гиббса воспользуемся формулой (11.4).

Для определения $E_{\text{Э}}$ найдем значения электродных потенциалов по формуле (11.3)

$$E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg C_{\text{Ni}^{2+}} = -0,25 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-2} = -0,309 \text{ В};$$

$$E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg C_{\text{Pb}^{2+}} = -0,126 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-4} = -0,244 \text{ В};$$

$$E_{\text{Э}} = E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} - E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0,244 - (-0,309) = 0,065 \text{ В};$$

$$\Delta G = -2 \cdot 96500 \cdot 0,065 = -12545 \text{ кДж/моль}.$$

11.3. Индивидуальные задания

291. а. Составьте схему гальванического элемента, в основе которого лежит токообразующая реакция, протекающая по уравнению $\text{Mg}^0 + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{Cu}^0$. Напишите уравнения электродных процессов.

б. Каковы особенности строения границы раздела двух фаз при наличии в системе ионов и других заряженных частиц?

292. а. Составьте схемы гальванических элементов, в одном из которых цинк является положительным электродом, а в другом – отрицательным. Напишите для каждого элемента уравнения токообразующей реакции.

б. Каковы причины обуславливающие возникновение скачка потенциала на границе фаз?

293. а. Составьте схему гальванического элемента, в котором электродами являются железная и кобальтовая пластинки, опущенные в растворы их ионов с концентрацией ионов: $c_{\text{Fe}^{2+}} = 0,1 \text{ моль/дм}^3$, $c_{\text{Co}^{2+}} = 0,01 \text{ моль/дм}^3$. Какой металл является положительным электродом, какой – отрицательным? Напишите уравнение токообразующей реакции, протекающей в этом гальваническом элементе, вычислите его максимальную разность потенциалов электродов, которая может быть получена при работе гальванического элемента и энергию Гиббса.

б. Что такое гальванический элемент?

294. а. Рассмотрите возможность (невозможность) протекания реакций окисления металлов в растворах солей с концентрацией 1 моль/дм^3 $\text{Mg} + \text{CuSO}_4 \rightarrow$; $\text{Cd} + \text{CrCl}_3 \rightarrow$; $\text{Al} + \text{FeSO}_4 \rightarrow$; $\text{Zn} + \text{AgNO}_3 \rightarrow$. Какая реакция будет протекать наиболее интенсивно? Ответ поясните расчетом. Напишите электронные уравнения.

б. Что называется электродвижущей силой элемента? Может ли ЭДС быть величиной отрицательной?

295. а. Определите, какой из перечисленных металлов – Ag, Zn, Fe, Ni, Mg – способен взаимодействовать с раствором соляной кислоты. В каком случае реакция будет протекать более интенсивно? Ответ поясните расчетом. Запишите все возможные реакции.

б. Что такое стандартный водородный электрод?

296. а. Как изменится масса цинковой пластинки, если находится в растворах хлорида меди, нитрата свинца, сульфата натрия? Ответ пояснить. Составьте электронные молекулярные уравнения соответствующих реакций.

б. Что означает термин «электродный потенциал»?

297. а. Как должна быть составлена гальваническая цепь для осуществления $\text{Ni}^0 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Ni}^{2+} + \text{H}_2^0$? Напишите уравнения электродных процессов.

б. Что означает термин «стандартный электродный потенциал»?

298. а. Вычислите электродный потенциал медной пластинки, погруженной в 0,1 М раствор своей соли.

б. Как схематично изображается гальванический элемент?

299. а. Вычислите потенциал серебряного электрода, опущенного в раствор соли серебра с концентрацией 0,001 моль/дм³. При какой концентрации ионов серебра потенциал электрода будет равен нулю?

б. Какие процессы протекают в гальванических элементах? В чем состоит их особенность?

300. а. Составьте схемы двух гальванических элементов, в одном из которых кадмий является анодом, а в другом – катодом. Напишите уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС (условия стандартные) каждого элемента.

б. В чем отличие электродов I рода от электродов II рода?

301. а. Составьте гальванический элемент, напишите уравнения электродных процессов и вычислите стандартную ЭДС, токообразующая реакция которого выражается уравнением: $\text{Fe}^0 + \text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Ni}^0$.

б. Как изменяется потенциал электрода, обратимого относительно катиона, с ростом концентрации?

302. а. Как изменится масса цинковой пластины (уменьшится, увеличится, останется без изменений), погруженной в водный раствор соли серебра? Ответ обоснуйте.

б. Где практически применяют гальванические элементы?

303. а. Гальванический элемент составлен по схеме: $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+} || \text{Pb}^{2+} | \text{Pb}$. Вычислите стандартную ЭДС этого элемента. Опишите и обозначьте процессы на электродах.

б. Как классифицируют электроды?

304. а. Какие из указанных металлов растворяются в разбавленной соляной кислоте: Pt, Zn, Cu, Ni, Sn? Напишите уравнения реакций и составьте электронные уравнения. В каком случае реакция будет протекать более интенсивно? Ответ поясните расчетом.

б. Как можно увеличить ЭДС гальванического элемента?

305. а. Вычислите потенциал магниевых электродов погруженных в раствор хлорида магния с молярной концентрацией эквивалента 0,001 моль/дм³.

б. Что такое концентрационный гальванический элемент, какие процессы протекают на электродах?

306. а. В каком из указанных гальванических элементов железный электрод является катодом: $\text{Fe} | \text{HCl} | \text{Cu}$; $\text{Mg} | \text{Mg}^{2+} || \text{H}^+ | \text{Fe}$? Какие процессы протекают в элементе? Напишите уравнения электродных процессов.

б. Что такое аккумуляторы? Какие электролиты используются в аккумуляторах?

307. а. Если пластинку цинка опустить в разбавленную соляную кислоту, то начинающееся выделение водорода вскоре почти прекратится. При прикосновении к цинку медной пластинкой на последней начинается бурное выделение водорода. Дайте этому объяснение. Напишите соответствующие уравнения.

б. От чего зависит величина электродного потенциала металла?

308. а. Составьте схему, напишите уравнения электродных процессов элемента, состоящего из серебряной и магниевой пластин, опущенных в раствор, содержащий ионы этих металлов с молярной концентрацией 1 моль/дм³. Рассчитайте ЭДС. Изменится ли ЭДС, если концентрацию ионов уменьшить в 10 раз? Ответ поясните расчетом.

б. Как можно определить электродный потенциал металла?

309. а. В каком из указанных гальванических элементов – $\text{Fe} | \text{HCl} | \text{Cu}$; $\text{Mg} | \text{Mg}^{2+} || \text{H}^+ | \text{Fe}$ – железный электрод является анодом? Какой процесс протекает на этом электроде? Чему равна ЭДС данного элемента. Как можно увеличить ЭДС?

б. Что такое первичные источники тока? Приведите пример.

310. а. В раствор соляной кислоты поместили две цинковые пластинки, одна из которых частично покрыта никелем. В каком случае процесс коррозии происходит интенсивнее? Ответ мотивируйте, составив уравнения соответствующих процессов.

б. Щелочные аккумуляторы, его устройство, процессы, протекающие при работе.

311. а. Вычислите электродные потенциалы цинковой пластинки, погруженной в 0,1 М, 0,001 М растворы своей соли. Составьте гальванический элемент, указав катод и анод. Рассчитайте ЭДС элемента.

б. Кислотный аккумулятор, его устройство и процессы, протекающие при работе.

312. а. Вычислите потенциал кадмиевого электрода, если кадмиевая пластинка погружена в 100 см³ раствора, в котором содержится сульфат кадмия массой 0,208 г.

б. Элемент Вольта, его устройство и принцип действия.

313. а. Вычислите ЭДС и определите ΔG гальванического элемента $\text{Cr} | \text{Cr}^{3+} || \text{Sn}^{2+} | \text{Sn}$, напишите уравнения анодного и катодного процессов.

б. В каких случаях будут протекать окислительно-восстановительные реакции $\text{Pb} + \text{CuSO}_4 \rightarrow$; $\text{Zn} + \text{SnCl}_2 \rightarrow$; $\text{Hg} + \text{HBr}$; $\text{Cu} + \text{NiSO}_4$? Какая реакция протекает наиболее интенсивно? Ответ подтвердить расчетом.

314. а. Вычислите концентрацию ионов Fe^{2+} в растворе хлорида железа при 298 К, если потенциал электрода в указанном растворе $E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0} = -0,477 \text{ В}$.

б. Устройство и назначение водородного электрода.

315. а. Вычислите ΔG^0 элемента $\text{Fe}/\text{HCl}/\text{Cu}$. Укажите, какой из электродов является отрицательным. Напишите уравнения реакций, протекающих на аноде и катоде и покажите движение электроном по цепи.

б. Вычислите потенциал алюминиевого электрода, погруженного в раствор объемом 120 см³, содержащий 0,1 г хлорида алюминия.

316. а. Как должна быть составлена гальваническая цепь для осуществления реакции $2\text{Cr}^0 + 6\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{H}_2^0$? Напишите электронные уравнения, найдите ЭДС данного элемента.

б. Рассчитайте электродные потенциалы цинка в растворе хлорида цинка при концентрациях моль/дм³: а) 0,1; б) 0,01; в) 0,001.

317. а. Из каких электродов следует составить гальванический элемент для получения максимальной ЭДС: а) $\text{Cu} | \text{Cu}^{2+}$ и $\text{Sn}^{2+} | \text{Sn}$; б) $\text{Cr} | \text{Cr}^{3+}$ и $\text{Pb}^{2+} | \text{Pb}$; в) $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+}$ и $\text{Fe}^{2+} | \text{Fe}$?

б. Топливный элемент назначение, устройство.

318. а. Составьте схему, напишите электронные уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС гальванического элемента, электроды которого выполнены из никеливой и кадмиевой пластин, в растворе собственных солей с концентрацией ионов $c_{\text{Cd}^{2+}} = 0,80$ моль/дм³, а $c_{\text{Ni}^{2+}} = 0,01$ моль/дм³.

б. Укажите, где применяются солевые батареи, какие химические процессы протекают на электродах. Приведите схему и запишите реакции.

319. а. При каком условии будет работать гальванический элемент, электроды которого сделаны из одного и того же металла? Составьте схему, напишите электронные уравнения электродных процессов и вы-

числите ЭДС гальванического элемента, в котором цинковые электроды опущены в 0,002 н и 0,01н растворы сульфата цинка.

б. Какие химические процессы протекают на электродах при зарядке и разрядке железоникелевого аккумулятора?

320. а. Железная и серебряная пластины соединены внешним проводником и погружены в раствор серной кислоты. Составьте схему данного гальванического элемента и напишите электронные уравнения процессов, происходящих на электродах.

б. Какие химические процессы протекают на электродах при зарядке и разрядке свинцового аккумулятора? Составьте схему данного гальванического элемента и напишите электронные уравнения процессов, происходящих на электродах.

12. ЭЛЕКТРОЛИЗ

12.1. Теоретические сведения

Электролизом называется процесс разложения расплавов или растворов электролитов под действием постоянного электрического тока.

Электролизер (электролитическая ячейка для электролиза) содержит раствор или расплав электролита, в который погружены два электрода.

Окислительно-восстановительные реакции в электролизере, связанные с отдачей или присоединением электронов, происходят на электродах. Электрод, на котором протекает *процесс восстановления (катод)* в электролизере подключен к отрицательному полюсу, а электрод, на котором протекает *процесс окисления (анод)*, подключен к положительному полюсу внешнего источника тока. Электроны с анода уходят во внешнюю цепь.

В зависимости от природы анода источником этих электронов является или сам анод, который в этом случае является **растворимым**, или анионы из раствора или расплава; в этом случае анод называется **нерастворимым**.

Прохождение электрического тока через ячейку вызывает изменение потенциалов электродов. Отклонение потенциала электрода от его равновесного значения при прохождении тока через этот электрод называется **поляризацией**.

Величину поляризации ΔE определяют по разности между потенциалом при прохождении тока E_i и равновесным потенциалом E_p : $\Delta E = E_i - E_p$.

Поляризация может наблюдаться как на катоде, так и на аноде, поэтому различают *катодную* ΔE_K и *анодную* ΔE_A поляризацию. Вследствие катодной поляризации потенциал катода становится более отрицательным, а из-за анодной поляризации потенциал анода – более положительным.

Электродные процессы при электролизе зависят от природы электролита, от того, находится ли электролит в виде расплава или используется его раствор, и от материала электродов.

12.1.1. Применение электролиза

Электролиз широко используется в различных областях народного хозяйства. В энергетике водород, полученный электролизом, используют для охлаждения генераторов на тепловых и атомных электростанциях. Также электролизом получают кислород, хлор и другие газы.

Электролизом растворов солей получают медь, цинк, кадмий, никель, кобальт, марганец и другие металлы. В этих процессах используют нерастворимые аноды. Электролизом расплавов соединений получают алюминий, магний, натрий, литий, бериллий и кальций, а также сплавы некоторых металлов.

Электролиз используют для *рафинирования* (очистки) таких металлов, как медь, золото, серебро, свинец, олово и др., от примесей. Например, выплавленная из руд медь всегда содержит железо, часто никель и цинк, а иногда серебро и золото. При рафинировании анодом служит чушки такой меди. Катодом лист чистой меди, электролитом подкисленный раствор медного купороса. При замыкании цепи, под действием тока анод растворяется (*окисляется*) и в первую очередь растворяются менее благородные металлы (железо, цинк, никель). На катоде они не восстанавливаются, так как в растворе есть ионы меди, которым легче восстановиться.

Когда поверхностный слой анода очистился от железа, начинает растворяться медь и переносится на катод, более же благородные серебро и золото не переносятся вовсе, пока имеется медь, и падают с анода на дно ванны в виде тонкого ила, откуда по окончании процесса и извлекаются. В некоторых рудах имеется настолько значительное содержание серебра и золота, что их извлечение из ила покрывает все расходы по рафинированию меди. Серебро, золото, платина также очищаются рафинированием.

Электролиз используется для *нанесения металлических покрытий* на металлы и пластмассы, для защиты от коррозии и придания поверхности декоративного вида. При этом катодом служит обрабатываемое изделие, анодом – или металл покрытия, или нерастворимый электрод.

Электрохимическое полирование – анодная обработка металла для создания ровной поверхности. Изделие, имеющее микронеровности на поверхности, является анодом электролизера, катодом служит металл не растворимый в растворе электролита.

Метод электролиза находит широкое применение в *ремонтно-восстановительных работах* различных отраслей промышленности.

12.1.2. Электролиз расплава

При высоких температурах кристаллическая решетка соли разрушается и образуется расплав, в котором ионы могут свободно перемещаться. Рассмотрим электролиз расплава хлористого натрия. Если в расплавленную соль погрузить два графитовых электрода и подключить к полюсам источник тока, то катионы Na^+ будут перемещаться к катоду, а анионы Cl^- – к аноду.

На катоде катионы Na^+ присоединяют к себе электроны (восстанавливаются), образуя металлический натрий: $\text{Na}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{Na}^0$.

Анод выступает по отношению к анионам хлора как окислитель – отбирает у них электроны: $2\text{Cl}^- - 2\bar{e} \rightarrow \text{Cl}_2^0$.

Уравнение электролиза: $2\text{NaCl} \xrightarrow{\text{электролиз}} 2\text{Na} + \text{Cl}_2$.

12.1.3. Электролиз раствора

Электролиз раствора отличается от электролиза расплава тем, что в растворе, помимо ионов соли, есть молекулы, которые могут принимать участие в процессе.

При электролизе растворов руководствуются следующими правилами.

Процессы на катоде зависят от *активности катионов металла*. Так как идет реакция восстановления, то восстанавливаются наиболее сильные окислители (катионы с наиболее положительным потенциалом).

1. В первую очередь, восстанавливаются катионы неактивных металлов, которые в электрохимическом ряду напряжений стоят правее водорода, к ним относятся ионы Cu^{2+} , Ag^+ , Hg^+ , Au^+ – платиновых металлов.

2. Вместо катионов активных металлов, которые стоят левее водорода (от Li^+ до Al^{3+} включительно), будут восстанавливаться молекулы воды $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$, а в кислой среде – ионы водорода $2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2$.

3. Катионы металлов средней активности, которые расположены между алюминием и водородом, будут восстанавливаться одновременно с молекулами воды.

Процессы на аноде

В этом случае надо учитывать, из какого материала сделаны электроды. **Нерастворимые** (инертные) электроды (графит, платина) не участвуют в анодном процессе из-за высокого значения электродного потенциала, в то время как **растворимые** (активные) электроды участвуют в этом процессе.

Нерастворимые (инертные) электроды. На аноде идет реакция окисления, поэтому в первую очередь должны реагировать сильные восстановители.

1. В первую очередь окисляются простые анионы Cl^- , Br^- , I^- , S^- .

2. Вместо кислородосодержащих кислотных анионов CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} на аноде окисляются молекулы воды: $2H_2O - 4e^- \rightarrow O_2 + 4H^+$.

3. В щелочных растворах на аноде окисляются ионы OH^- : $4OH^- - 4e^- = O_2 + 2H_2O$.

Растворимые (активные электроды)

При использовании растворимых анодов (чаще всего это сплавы серебра, меди, цинка, железа и т.д. с примесями), при окислении атомы металлов отдают электроны: $Me^0 - ne^- = Me^{n+}$, образующиеся при этом катионы металлов Me^{n+} переходят в раствор.

Пример. Рассмотрим электролиз раствора хлористого натрия на инертном электроде. В растворе хлористого натрия, кроме ионов Na^+ и Cl^- , имеются молекулы воды, которые могут участвовать в электродном процессе.

На катоде молекулы воды могут присоединять электроны: $2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^-$.

На аноде молекулы воды могут отдавать электроны: $2H_2O - 4e^- = 4H^+ + O_2$.

Итак, при электролизе раствора $NaCl$ могут протекать следующие процессы: *на катоде* – $Na^+ + e^- \rightarrow Na^0$, $E_{Na^+/Na^0}^0 = -2,1 \text{ В}$, $2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^-$.

Поскольку раствор $NaCl$ имеет $pH = 7$, т.е. $[H^+] = 10^{-7}$, то электродный потенциал для процесса восстановления ионов водорода будет отличаться от равновесного: $E_{2H^+/H_2} = -0,059pH = -0,059 \cdot 7 = -0,413 \text{ В}$.

В первую очередь, осуществляется тот процесс, который требует минимальной затраты энергии.

Вода является более сильным окислителем и восстанавливается в первую очередь, *на катоде* при электролизе раствора $NaCl$ протекает следующий процесс – $2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^-$ (с наиболее положительным потенциалом).

На аноде при электролизе раствора $NaCl$ могут протекать следующие процессы: $2Cl^- - 2e^- = Cl_2$; $E_{Cl_2/2Cl^-}^0 = 1,36 \text{ В}$; $H_2O - 2e^- = \frac{1}{2}O_2 + 2H^+$; $E_{O_2/H_2O}^0 = 1,23 - 0,59pH = 0,817 \text{ В}$.

По соотношению потенциалов видно, что ионы хлора являются более сильными восстановителями и, следовательно, будут окисляться в первую очередь.

Суммарный процесс электролиза раствора хлористого натрия выглядит так: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NaCl} \xrightarrow{\text{элек-з}} \text{H}_2 + 2\text{NaOH} + \text{Cl}_2$.

12.1.4. Расчеты при электролизе

Соотношение между количеством электричества q , прошедшим через электролит, и массой вещества, выделившегося при этом на электродах, выражают законы Фарадея.

Первый закон Фарадея: масса вещества m , выделившаяся на электродах, пропорциональна количеству электричества Q , прошедшему через электролит, т.е. $m = k \cdot Q$.

Второй закон Фарадея раскрывает физический смысл k – коэффициента пропорциональности. Установлено, что если через раствор электролита проходит 1 фарадей электричества ($F = 96500$ Кл), то при этом выделяется электрохимический эквивалент вещества, равный отношению молярной массы эквивалента $M_{\text{э}}$ к постоянной Фарадея:

$$k = \frac{M_{\text{э}}}{F}. \quad (12.1)$$

Объединяя оба выражения, получим расчетную формулу

$$m = \frac{M_{\text{э}} \cdot Q}{F}. \quad (12.2)$$

Часто задача формулируется так, что приходится использовать закон Ома:

$$Q = I \cdot t, \quad (12.3)$$

где I – сила тока, А; t – время, с.

При вычислении объемов выделившихся газов уравнение законов Фарадея имеет вид:

$$V = \frac{V_{\text{э}} \cdot I \cdot t}{F}, \quad (12.4)$$

где V – объем выделившегося газа, л; $V_{\text{э}}$ – эквивалентный объем, л/моль.

Исходя из законов Фарадея, можно производить ряд расчетов, связанных с процессом электролиза, например:

- вычислять количества веществ, выделяемых или разлагаемых определенным количеством электричества;

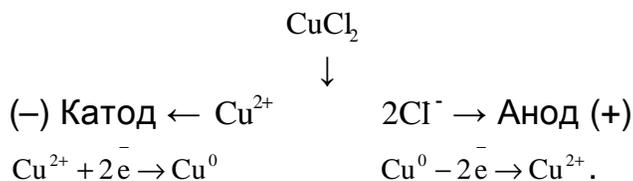
- находить силу тока по количеству выделившегося вещества и времени, затраченному на его выделение;
- устанавливать, сколько времени потребуется для выделения определенного количества вещества при заданной силе тока.

12.2. Примеры решения задач

Пример 1. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих при электролизе раствора CuCl_2 , если электроды угольные (инертные); если электроды медные (активные)?

Решение. В растворе существуют ионы $\text{CuCl}_2 \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{Cl}^-$ и молекулы воды. Ионы меди пойдут к катоду, хлора – к аноду. В случае инертных электродов будут протекать следующие реакции (см. правила для катодных и анодных процессов): *на катоде:* $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}^0$; *на аноде:* $2\text{Cl}^- - 2\bar{e} \rightarrow \text{Cl}_2^0$.

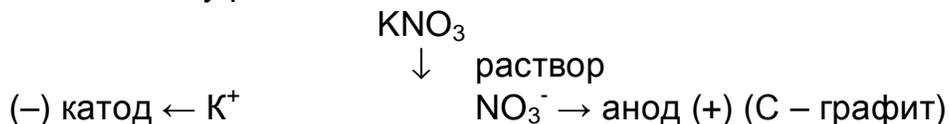
Если в рассмотренном примере электролиза раствора CuCl_2 в качестве анода взять *медную пластинку*, то на катоде выделяется медь, а на аноде, где происходят процессы окисления, вместо разрядки ионов хлора и выделения хлора протекает окисление анода (меди). В этом случае происходит растворение самого анода, и ионы Cu^{2+} переходят в раствор. Электролиз CuCl_2 с активным (растворимым) анодом можно записать так:

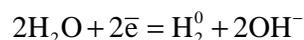


Таким образом, электролиз растворов солей с растворимым анодом сводится к окислению материала анода (его растворению) и сопровождается переносом металла с анода на катод. Это свойство широко используется при рафинировании (очистке) металлов от загрязнений.

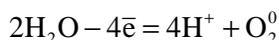
Пример 2. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих при электролизе раствора KNO_3 на угольных электродах.

Решение. При электролизе водного раствора KNO_3 соли активного металла и кислородсодержащей кислоты – ни катионы металла, ни ионы кислотного остатка не разряжаются. На катоде выделяется водород, а на аноде – кислород, и электролиз раствора нитрата калия сводится к электролитическому разложению воды.

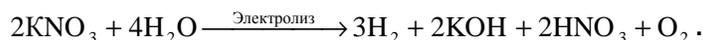




Вторичный процесс



Вторичный процесс



Отметим, что электролиз растворов электролитов проводить энергетически выгоднее, чем расплавов, так как электролиты плавятся при очень высоких температурах.

Пример 3. Сколько граммов меди выделится на катоде при электролизе раствора CuSO_4 в течение 1 ч при силе тока 4 А. Определить выход по току, если на катоде выделилось 4,5 г меди?

Решение. Согласно законам Фарадея [формулы (12.2), (12.3)]

$$m = \frac{M_3 \cdot I \cdot \tau}{F}, \quad (12.5)$$

где M_3 – молярная масса эквивалента, г/моль,

$$m = \frac{63,54 \cdot 4 \cdot 3600}{2 \cdot 96500} = 4,74 \text{ г.}$$

Величина выхода по току B_i показывает отношение количества фактически выделившегося вещества к теоретически возможному, %,

$$B_i = \frac{m_{\text{факт.}}}{m_{\text{теор}}} \cdot 100\%; \quad (12.6)$$

$$B_i = \frac{m_{\text{факт.}}}{m_{\text{теор}}} \cdot 100\% = \frac{4,5}{4,75} \cdot 100\% = 94,7\%.$$

Пример 4. Сколько времени нужно пропускать через раствор кислоты ток силой 10 ампер, чтобы получить 5,6 л водорода (при н. у.)?

Решение. Находим количество электричества, которое должно пройти через раствор, чтобы из него выделилось 5,6 л водорода. Так как 1 г экв. водорода занимает при н. у. объем 11,2 л, то искомое количество электричества [формулы (12.3), (12.4)]:

$$Q = \frac{F \cdot V}{V_3} = \frac{96500 \cdot 5,6}{11,2} = 48250 \text{ кулон.}$$

Определим время прохождения тока:

$$\tau = \frac{Q}{I} = \frac{48250}{10} = 4825 \text{ с} = 1 \text{ ч } 20 \text{ мин } 25 \text{ с.}$$

Пример 5. При пропускании тока через раствор серебряной соли на катоде выделилось за 10 мин 1 г серебра. Определите силу тока.

Решение. 1 г экв. серебра равен 107,9 г. Для выделения 1 г серебра через раствор должно пройти $96500 : 107,9 = 894$ кулона. Отсюда сила тока

$$I = \frac{894}{10 \cdot 60} \approx 1,5 \text{ A.}$$

Пример 6. При пропускании тока через последовательно включенные электролизеры с растворами солей: сульфата меди, хлорида цинка и нитрата серебра на катоде в первом электролизере на катоде выделилось 1,28 г металлической меди. Определите массы металлов выделившихся в других электролизерах.

Решение. Если через последовательно включенные электролизеры пропустить одно и то же количество электричества, то из второго закона Фарадея на электродах выделяется эквивалентное количество вещества:

$$n_{\text{Cu}} = n_{\text{Zn}} = n_{\text{Ag}} = \frac{m_{\text{Cu}}}{M_{\text{э}}(\text{Cu})} = \frac{1,28}{32} = 0,04 \text{ моль};$$

$$m_{\text{Zn}} = n_{\text{Zn}} \cdot M_{\text{э}}(\text{Zn}) = 0,04 \cdot 32,5 = 1,3 \text{ г};$$

$$m_{\text{Ag}} = n_{\text{Ag}} \cdot M_{\text{э}}(\text{Ag}) = 0,04 \cdot 108 = 4,32 \text{ г.}$$

12.3. Индивидуальные задания

321. Какая масса серебра выделится на электроде при прохождении через электролизер 3 фарадеев электричества, если выход серебра по току равен 0,99?

322. Электролиз раствора нитрата серебра проводили при силе тока 3 А в течение 1 ч. Потом силу тока увеличили до 5 А и процесс проводили еще 45 мин. Составьте уравнения электродных процессов и рассчитайте, сколько грамм вещества выделится на катоде?

323. При электролизе раствора нитрата серебра в течение 30 мин при токе силой 3 А на катоде выделилось серебро массой 9,6 г. Определите выход по току (η , %).

324. Сколько будет продолжаться процесс рафинирования меди при силе тока 10 А и массе анода 1 кг?

325. Какая масса серной кислоты образуется в анодном пространстве при электролизе раствора сульфата натрия, если на аноде выделился кислород объемом 1,12 дм³ (н.у.)? Составьте уравнения электродных процессов и рассчитайте массу вещества, выделившегося на катоде.

326. Электролиз раствора сульфата калия проводили в течение 3 ч. Составьте уравнения электродных процессов и рассчитайте силу тока, если на аноде выделилось 11,2 дм³ газа при н.у.

327. Электролиз раствора сульфата цинка проводили в течение 5 ч, при этом на аноде выделился кислород объемом 3 дм³ (н.у.). Составьте уравнения электродных процессов и вычислите силу тока (электроды инертные).

328. При электролизе раствора Na_2SO_4 на аноде выделилось 280 см³ кислорода измеренных при нормальных условиях. Составьте

уравнения электродных процессов и рассчитайте, какое вещество и в каком количестве выделится на катоде.

329. Ионы каких металлов будут разряжаться на катоде при электролизе растворов солей $MgCl_2$, $ZnSO_4$, $NiSO_4$, $CuCl_2$? Напишите соответствующие уравнения. Какие вещества можно получить на аноде?

330. Сколько времени необходимо вести электролиз раствора хлорида кальция при токе 1 А, чтобы на катоде выделилось вещество массой 4 г? Напишите соответствующие уравнения.

331. Электролиз водного раствора сульфата некоторого металла проводили при токе силой 6 А в течение 45 мин, в результате чего на катоде выделился металл массой 5,49 г. Вычислите эквивалентную массу металла.

332. Рассчитайте ток при электролизе раствора в течение 1 ч 40 мин 25 с, если на катоде выделилось $1,4 \text{ дм}^3$ водорода, измеренного при н.у. Приведите примеры солей с таким катодным процессом.

333. Сколько граммов серной кислоты образуется при электролизе водного раствора сульфата натрия с инертными электродами, если выделилось $1,12 \text{ дм}^3$ кислорода, измеренного при нормальных условиях? Опишите схемы процессов. Вычислите массу вещества, выделяющего на другом электроде.

334. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих при электролизе раствора хлорида меди с медным анодом. Масса анода уменьшается на 5,4 г. Определите расход электричества при этом.

335. Как изменится масса серебряного анода, если электролиз раствора нитрата серебра проводили при токе силой 2 А в течение 1 ч 30 мин 21 с? Составьте электронные уравнения процессов, происходящих при электролизе раствора нитрата серебра.

336. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на графитовых электродах при электролизе расплавов и растворов $NaCl$ и KOH . Сколько литров (н.у.) газа выделится на аноде при электролизе гидроксида калия, если электролиз проводить в течение 40 мин при силе тока 0,7 А?

337. При электролизе расплава неизвестного вещества массой 8 г на аноде выделился водород объемом $11,2 \text{ дм}^3$ (н.у.). Что это за вещество? Можно ли провести электролиз его водного раствора?

338. При электролизе водного раствора нитрата серебра масса серебряного анода уменьшилась на 5,4 г. Сколько кулонов электричества израсходовалось на этот процесс? Составьте уравнения катодного и анодного процессов. Каким будет анодный процесс с инертным анодом.

339. Чему равно сила тока, если при электролизе раствора хлорида магния в течение 30 мин на электроде выделился газ объемом $8,4 \text{ дм}^3$, измеренного при нормальных условиях. Вычислите массу вещества, вы-

делившегося на положительном электроде. Опишите процессы на электродах с инертным анодом.

340. В какой последовательности будут восстанавливаться катионы при электролизе водного раствора, содержащего ионы Fe^{2+} , Cr^{3+} , Hg^{2+} , Sn^{2+} , Mn^{2+} при одинаковой эквивалентной концентрации ионов? Ответ обоснуйте.

341. Деталь покрывается никелем при электролизе сульфата никеля. Сила тока 3 А. Вычислите, на сколько граммов изменится масса детали в течение 1,5 ч.

342. При электролизе водных растворов сульфата магния и хлорида меди(II), соединенных последовательно с источником тока, на одном из катодов выделился водород массой 0,25 г. Вычислите массу веществ, выделившихся на других электродах.

343. Электролиз раствора сульфата калия проводили при токе силой 5 А в течение 3 ч. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на электродах. Какая масса воды при этом разложилась и чему равен объем газов (н.у.), выделившихся на катоде и аноде?

344. В течение какого времени необходимо проводить электролиз силой тока 1 А водного раствора сульфата хрома(III), чтобы масса катода возросла на 10 г? Какой объем (н.у.) кислорода выделился на аноде?

345. Вычислите массу водорода и кислорода, образующихся при прохождении тока силой 3 А в течение 1 ч через раствор. Составьте уравнения электродных процессов.

346. При электролизе водных растворов сульфата магния и хлорида меди(II), соединенных последовательно с источником тока, на одном из катодов выделился водород массой 0,25 г. Вычислите массу веществ, выделившихся на других электродах. Составьте уравнения реакций протекающих на инертных электродах.

347. Как изменится масса серебряного анода, если электролиз водного раствора нитрата серебра проводили при токе силой 3 А в течение 30 мин 19 с? Составьте электронные уравнения процессов, происходящих при электролизе водного раствора нитрата серебра.

348. Какая масса серной кислоты образуется в анодном пространстве при электролизе водного раствора сульфата калия, если на аноде выделился кислород объемом 1,12 дм³ (н.у.)? Вычислите массу вещества, выделившегося на катоде. Запишите уравнения реакции всех электродных процессов.

349. При электролизе расплава неизвестного вещества массой 8 г на аноде выделился водород объемом 11,2 дм³ (н.у.). Что это за вещество? Можно ли провести электролиз его водного раствора? Ответ пояснить.

350. Электролиз водного раствора сульфата некоторого металла проводили при токе силой 6 А в течение 45 мин, в результате чего на

катоде выделился металл массой 5,49 г. Вычислите эквивалентную массу металла.

13. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

13.1. Теоретические сведения

Под коррозией (лат. *corrodere* разъедание, разрушение) понимают самопроизвольный процесс разрушения металлов и сплавов в результате взаимодействия их с внешней средой.

Основной причиной коррозии является термодинамическая неустойчивость металлов и сплавов в окружающей среде. Различают *химическую* и *электрохимическую коррозию*.

Химическая коррозия протекает при взаимодействии металлов с окислителями в средах, не проводящих электрический ток. Механизм можно представить одностадийным процессом окисления металла, т.е. непосредственное взаимодействие металла с окислителями. Сущность процессов коррозии этого вида сводится к окислительно-восстановительной реакции, осуществляемой непосредственным переходом электронов металла к окислителю.

Различают газовую коррозию, протекающую в газах при высоких температурах и в отсутствие воды, и коррозию в жидкостях, не проводящих электрический ток – органические растворители, топливо, нефть и т.д.

Электрохимическая коррозия – разрушение металлов в средах с ионной проводимостью (растворы электролитов, влажный воздух, почва) и представляет окислительно-восстановительный процесс. Особым видом электрохимической коррозии следует считать коррозию за счет внешнего электрического тока.

Механизм взаимодействия металла с окислителем включает анодное растворение металла и катодное восстановление окислителя. Процессы электрохимической коррозии подобны процессам, протекающим в гальванических элементах, отличие состоит в том, что отсутствует внешняя цепь, т.е. он является короткозамкнутым.

Электрохимическая коррозия – результат работы огромного количества коррозионных микроэлементов.

На корродирующем металле происходит анодное окисление металла – **анодная реакция**: $Me^0 - n\bar{e} \rightarrow Me^{n+}$.

На участке метала с более высоким значением потенциала – **катодное восстановление окислителя**.

Среди наиболее обычных окислителей для металлов следует выделить ионы водорода, кислород. Окислительно-восстановительные потенциалы

водородного электрода при $T = 298 \text{ K}$ описывается уравнением Нернста и зависят от концентрации ионов водорода [формулы (13.1), (13.2)]:

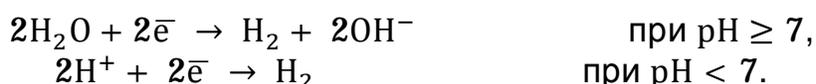
$$E_{2H^+/H_2} = -0,059\text{pH} - 0,0295 \lg p_{H_2} \quad ; \quad (13.1)$$

$$p_{H_2} = 1(101,315 \text{ кПа}); \quad E_{H^+ / \frac{1}{2}H_2} = -0,059\text{pH}$$

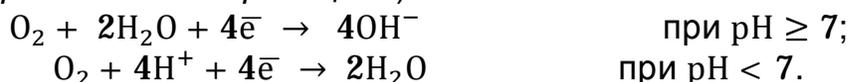
и кислорода электрода

$$E_{O_2/H_2O} = 1,23 - 0,059\text{pH} + 0,0147 \lg p_{O_2} \quad . \quad (13.2)$$

Коррозия с участием ионов водорода и называется коррозия с выделением водорода (или с водородной деполяризацией) и реакция имеет вид:



Коррозия с участием кислорода, коррозия с поглощением кислорода (или с кислородной деполяризацией):



Возможность протекание коррозии определяет ЭДС элемента, если $E_3 > 0$, т.е. $E_{Me^0/Me^{n+}} < E_{\text{окислителя}}$, то коррозия возможна. ЭДС элемента связана с энергией Гиббса формулой

$$\Delta G = -E_3 \cdot n \cdot F \quad , \quad (13.3)$$

где n – число электронов в токообразующей реакции; F – постоянная Фарадея 96500 Кл; E_3 – ЭДС элемента, или разница между потенциалами катодной реакции и анодной.

Случаи возникновения коррозионных гальванических пар:

- *коррозия при контакте двух металлов* (в результате соприкосновения разных металлов в присутствии электролита возникает электрохимическая коррозия);
- *коррозия металла с токопроводящими неметаллическими примесями* (если в металле имеются включения неметаллов, оксидов, нитридов или карбидов, также протекает электрохимическая коррозия);
- *разрушение металлов при неодинаковой аэрации* (при неодинаковом доступе воздуха). Поверхность металла, находящегося во влажном воздухе, бывает покрыта каплями воды из-за конденсации водяного пара. В этом случае возможно возникновение гальванического элемента за счет неодинакового окисления металла. По краям капли (хорошо

аэрируемый участок) за счет взаимодействия с кислородом образуется оксидный слой, пассивирующий металл и выполняющий роль катода. В середине капли доступ воздуха к металлу затруднен, и этот участок (менее окисленный) выполняет функцию анода, т.е. образуется микрогальванический элемент:



По этой причине наблюдается ржавление проволочных тросов изнутри, а не снаружи;

- *разрушение металлов при неодинаковой концентрации электролита* (различные концентрации электролита могут вызвать коррозию, создавая гальваническую пару даже на одном металле);
- *различный уровень механических напряжений в одной и той же детали.*

13.1.1. Способы защиты металлов от коррозии

Среди разнообразных методов защиты металлов от коррозии можно выделить следующее:

- **легирование металлов**, т.е. введение в состав сплава компонентов, снижающих скорость коррозии металла, из-за образования на поверхности прочных защитных пленок, устойчивых к влажной среде и растворам кислот. Для стали такими компонентами являются *Cr, Al, Ni* и др.;

- **нанесение защитных покрытий** – неметаллических (к ним относятся лакокрасочные и полимерные покрытия, масла, смазки, оксидирование, фосфатирование и др.) и металлических. Металлические покрытия по характеру поведения в коррозионной среде делятся на катодные и анодные. *Катодное покрытие* – это защита металла (изделия) менее активным металлом (например, лужение, никелирование для железа). Такие покрытия защищают только механически, пока не нарушена целостность покрытия. При повреждении образуется гальванический элемент, в котором защищаемый элемент является анодом и разрушается. *Анодное покрытие* – это защита металла (изделия) более активным металлом (например, цинкование для железа);

- **электрохимическая защита** – катодная и протекторная защита. *При катодной защите* отрицательный полюс источника тока подключается к защищаемому изделию, которое становится катодом и не разрушается, анодом служит вспомогательный электрод (обычно чугунный или стальной лом) подключаемый к положительному источнику тока. *Протекторная защита* состоит в том, что конструкцию соединяют с протектором – более активным металлом, чем металл защищаемой конструкции (для железа и его сплавов это обычно *Mg, Al, Zn* и т.д.).

В процессе коррозии протектор разрушается, предохраняя от разрушения конструкцию;

- **изменение свойств коррозионной среды** для снижения агрессивности среды уменьшают концентрацию компонентов опасных в коррозионном отношении.

Для защиты от коррозии широко применяют *ингибиторы*. Это вещества, которые пассивируют поверхность металлов и препятствуют развитию коррозионных процессов. Ингибиторами могут быть как неорганические, так и органические вещества.

Например, при добавлении соединений свинца – $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ – свинец осаждается на металлической поверхности, обнаженной от оксидной пленки, и прекращает ее растворение: $\text{Me}^0 + \text{Pb}^{2+} = \text{Pb}^0 + \text{Me}^{2+}$.

Для длительного хранения изделий применяют ингибиторы органического типа. Обычно это соединения, содержащие азот, серу и кислород. Например, диэтиламин, уротропин, формальдегид. Их применение быстро расширяется. Эти ингибиторы адсорбируются на активных участках металлов и пассивируют их;

- **рациональное конструирование** – выбор материала и их сочетание должны обеспечить высокую коррозионную устойчивость, а форма узлов и деталей – доступность для быстрой очистки и смазки.

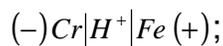
13.2. Примеры решения типовых задач

Пример 1. Железо покрыто хромом, какое это покрытие – катодное или анодное? Расписать коррозионный процесс в кислой среде при нарушении целостности покрытия.

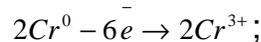
Решение. Железо менее активный металл ($E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0}^0 = -0,44 \text{ В}$), чем

хром ($E_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^0}^0 = -0,74 \text{ В}$), поэтому данное покрытие будет анодным.

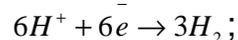
При нарушении целостности покрытия в кислой среде будут происходить следующие процессы:



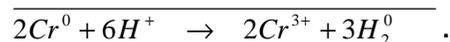
на аноде – окисление хрома



на катоде – восстановление ионов из среды



суммарная реакция:



Пример 2. Как протекает атмосферная коррозия луженого железа? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов.

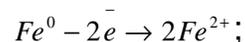
Решение. Лужение – это нанесение тонкого слоя олова на металлическую поверхность для защиты от коррозии или подготовки металла к пайке.

Железо более активный металл ($E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0}^0 = -0,44 \text{ В}$), чем олово

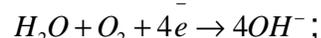
($E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^0}^0 = -0,14 \text{ В}$), поэтому данное покрытие будет катодным. При нарушении целостности покрытия в атмосфере будут происходить следующие процессы:



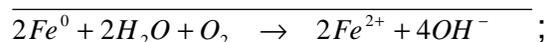
на аноде – окисление железа



на катоде – восстановление



суммарная реакция



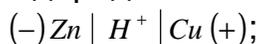
продукты коррозии

Пример 3. Медь не вытесняет водород из разбавленных кислот. Почему? Однако если к медной пластинке, опущенной в кислоту, прикоснуться цинковой, то на меди начинается бурное выделение водорода. Дайте этому объяснение, составив уравнения анодного и катодного процессов.

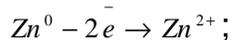
Решение. Медь не взаимодействует с растворами кислот, так как ее стандартный электродный потенциал ($E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0}^0 = +0,34 \text{ В}$), больше чем стандартный потенциал водородного электрода ($E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0 \text{ В}$), поэтому

медь по отношению к водороду является менее активным металлом и не может вытеснить водород из раствора кислот.

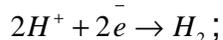
При контакте меди с цинком создается коррозионная гальваническая пара (контактная коррозия), что приводит к увеличению скорости коррозии и к бурному выделению водорода:



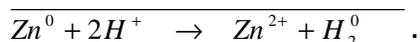
на аноде



на катоде



суммарная реакция:



Пример 4. Может ли протекать электрохимическая коррозия свинца в водном растворе при pH 5 и при контакте с воздухом. Дайте этому объяснение, составив уравнения анодного и катодного процессов.

Решение. Из прил. 5 $E_{\text{Pb}^0/\text{Pb}^{2+}}^0 = -0,126 \text{ В}$. По формуле определяем потенциалы окислителей при стандартных условиях.

$$E_{\text{H}_2^0/2\text{H}^+} = -0,059 \cdot 5 = -0,295 \text{ В};$$

$$E_{\text{OH}^-/\text{O}_2}^0 = 1,227 - 0,059 \cdot 5 = 0,923 \text{ В}.$$

Рассчитываем ЭДС предполагаемых элементов:

$E_3 = -0,295 - (-0,126) = -0,169 \text{ В}$, коррозия с выделением водорода не возможна, так как $E_3 < 0$.

$E_3 = 0,923 - (-0,126) = 1,049 \text{ В}$, коррозия с поглощением кислорода возможна, так как $E_3 > 0$.

Составим уравнения катодного и анодного процессов:

на аноде – окисление свинца $\text{Pb}^0 - 2\bar{e} \rightarrow \text{Pb}^{2+}$;

на катоде – восстановление $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ при $\text{pH} < 7$.

13.3. Индивидуальные задания

351. Как происходит атмосферная коррозия луженого железа и луженой меди при нарушении покрытия? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов.

352. В чем заключается сущность протекторной защиты металлов от коррозии? Приведите пример протекторной защиты никеля в электролите, содержащий растворенный кислород. Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов.

353. Почему химически чистое железо является более стойким против коррозии, чем техническое? Рассмотрите коррозию технического железа во влажном воздухе и в кислой среде. Составьте уравнения анодного и катодного процессов.

354. Какое покрытие, на металле называется анодным и какое катодным? Перечислите несколько металлов, которые могут служить анодным и катодным покрытием железа. Распишите коррозионные процессы для анодного и катодного покрытия.

355. В обычных условиях во влажном воздухе оцинкованное железо при нарушении покрытия не ржавеет, тогда как при температуре 70°C оно покрывается ржавчиной. Чем это можно объяснить? Как протекает коррозия оцинкованного железа в первом и во втором случаях.

356. К какому типу покрытий относится олово на стали и на меди? Какие процессы будут протекать, при атмосферной коррозии луженой стали и луженой меди?

357. Как влияет pH среды на скорость коррозии железа и цинка? Почему? Возможна ли электрохимическая коррозия этих металлов в тандартных условиях при pH 8? Составьте возможные уравнения анодного и катодного процессов.

358. Железное изделие покрыли цинком. Какое это покрытие – анодное или катодное? Почему? Какие продукты коррозии образуются при нарушении покрытия во влажном воздухе и соляной кислоте?

359. Чем процесс коррозии хромированной стальной детали будет отличаться от процесса коррозии никелированной? Почему? Составьте электронные уравнения всех процессов.

360. Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов с кислородной и водородной деполяризацией при коррозии пары алюминий – железо. Какие продукты коррозии образуются в первом и во втором случаях?

361. В чем заключается сущность протекторной защиты металлов от коррозии? Приведите пример протекторной защиты железа в электролите, содержащем растворенный кислород.

362. В чем суть катодной защиты стальных труб от коррозии?

363. Какие факторы влияют на скорость химической коррозии? Приведите примеры. Составьте уравнение процесса.

364. Как теоретически доказать невозможность коррозии металлов? Приведите пример для расчета возможности или невозможности химической коррозии.

365. Почему коррозия в морской воде протекает интенсивнее, чем в речной воде? Приведите схему протекторной защиты стальной детали в морской воде и запишите возможные уравнения процессов.

366. Железное изделие покрыли оловом. Какое это покрытие – анодное или катодное? Почему? Какие продукты коррозии образуются при нарушении покрытия во влажном воздухе и в соляной кислоте.

367. Объясните, почему в атмосферных условиях цинк корродирует, а золото нет. Объяснение подтвердите расчетами. Запишите возможные уравнения процессов.

368. Что такое электрохимическая защита металлов? Напишите уравнения реакций процессов, протекающих при электрохимической защите стальных труб.

369. Олово спаяно серебром. Какой из металлов будет окисляться при электрохимической коррозии, если процесс протекает в кислой среде? Ответ обоснуйте. Составьте уравнения катодного и анодного процессов.

370. Будет ли корродировать серебро в деаэрированном (без содержания кислорода) растворе при pH 1?

371. Магний корродирует в морской воде (pH 8) при контакте с воздухом. Составьте уравнения катодного и анодного процессов.

372. Какой металл целесообразней выбрать для протекторной защиты от коррозии свинцовой оболочки кабеля: цинк, магний или хром? Почему? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов коррозии во влажном воздухе. Какой состав продуктов коррозии?

373. Если на стальной предмет нанести каплю воды, то коррозии подвергается средняя часть смоченного металла, а не внешняя. Объясните причину этого явления. Какой участок металла под каплей

является анодным, а какой – катодным? Составьте уравнения соответствующих процессов.

374. В состав сплава входит магний и марганец. Какой из компонентов сплава будет разрушаться при электрохимической коррозии? Ответ подтвердите уравнениями анодного и катодного процесса коррозии: а) в кислой среде; б) в нейтральной среде, насыщенной кислородом.

375. Приведите примеры двух металлов, пригодных для протекторной защиты железа. Для обоих случаев напишите уравнение электрохимической коррозии в кислой среде.

376. Может ли протекать коррозия стальной детали, покрытой кобальтом в растворе: а) при рН 4; б) при рН 9 в стандартных условиях? Составьте уравнения соответствующих процессов. Что изменится в процессе коррозии, если сплошность покрытия нарушена?

377. Составьте уравнения катодного и анодного процессов электрохимической коррозии с кислородной и водородной деполяризации при коррозии пары магний-железо.

378. Стальное изделие покрыто цинком. Какой из металлов будет окисляться при коррозии, если эта пара находится в нейтральной среде с рН 7? Определите ЭДС гальванического элемента для стандартного состояния.

379. Две железные пластинки, частично покрытые одна оловом, другая медью, находятся во влажном воздухе. На какой из этих пластинок быстрее образуется ржавчина? Почему? Каков состав продуктов коррозии?

380. Приведите примеры катодных и анодных покрытий для кобальта. Как будет протекать атмосферная коррозия при нарушении целостности этих покрытий?

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Цель и задачи учебного пособия выполнены. Дан весь необходимый материал в соответствии с программой курса «Химия». Рассмотрены основные положения строения атома, вещества. Сделан акцент на кинетические признаки реакций и их возможности протекания в стандартных условиях. Изучение тем связанных с окислительно-восстановительными процессами позволит студентам понять механизм с коррозионных процессов и возможности воздействия на него.

Из всего сказанного можно сделать вывод, что данное пособие поможет студентам заочного обучения при самостоятельном изучении одной из базовых дисциплин.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Основной

1. Коровин, Н.В. Общая химия [Текст] : учебник для техн. направлений и спецвузов / Н.В. Коровин. – М. : Высш. шк., 2009. – 558 с.
2. Глинка, Н.Л. Общая химия [Текст] : учебник для вузов / Н.Л. Глинка. – Л. : Химия, 2007. – 650 с.
3. Глинка, Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии [Текст] : учеб. пособие для вузов / Н.Л. Глинка ; под ред. В.А. Рабиновича, Х.М. Рубиной. – М. : Интеграл-Пресс, 2007. – 240 с.
4. Дробашева, Т.И. Общая химия [Электронный ресурс] : учебник / Т.И. Дробашева. – Электрон. дан. и прогр. (диск). – М. : ИД «Равновесие», 2007.

Дополнительный

5. Задачи и упражнения по общей химии [Текст] : учеб. пособие / под ред. Н.В. Коровина. – М. : Высш. шк., 2003. – 255 с.
6. Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия [Текст] / Н.С. Ахметов. – М. : Высш. шк., 2002. – 743 с.
7. Термодинамические свойства индивидуальных веществ [Текст] : в 4 т. Т. 3 : справ. изд. / отв. ред. В.П. Глушко. – М. : Наука, 1981. – 540 с.

ОБРАЗЦЫ ТИТУЛЬНЫХ ЛИСТОВ

Министерство транспорта Российской Федерации
Федеральное агентство железнодорожного транспорта
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Дальневосточный государственный университет путей сообщения»

Кафедра «Нефтегазовое дело, химия и экология»

КОНТРОЛЬНАЯ РАБОТА
по химии

Вариант _____

Выполнил студент ИИФО: Ф.И.О.
Шифр:

Проверил: преподаватель: Ф.И.О.

Хабаровск
20__г.

Министерство транспорта Российской Федерации
Федеральное агентство железнодорожного транспорта
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Дальневосточный государственный университет путей сообщения»

Кафедра «Нефтегазовое дело, химия и экология»

Отчет

к практической работе по химии

Тема « _____ »

Выполнил студент ИИФО: Ф.И.О.

Шифр:

Дата:

Проверил: преподаватель: Ф.И.О.

Хабаровск

20__г.

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ

периоды	ГРУППЫ ЭЛЕМЕНТОВ													
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII						
1	H 1 Водород 1,008											He 2 Гелий 4,00		
2	Li 3 Литий 6,94	Be 4 Бериллий 9,01	B 5 Бор 10,81	C 6 Углерод 12,01	N 7 Азот 14,1	O 8 Кислород 16,00	F 9 Фтор 19,00	Ne 10 Неон 20,18						
3	Na 11 Натрий 22,99	Mg 12 Магний 24,31	Al 13 Алюминий 26,98	Si 14 Кремний 28,09	P 15 Фосфор 30,97	S 16 Сера 32,06	Cl 17 Хлор 35,45	Ar 18 Аргон 39,95						
4	K 19 Калий 39,10	Ca 20 Кальций 40,08	21 Sc Скандий 44,96	22 Ti Титан 47,90	23 V Ванадий 50,94	24 Cr Хром 52,00	25 Mn Марганец 54,94	26 Fe Железо 55,85	27 Co Кобальт 58,93	28 Ni Никель 58,70				
	29 Cu Медь 63,54	30 Zn Цинк 65,37	Ga 31 Галлий 69,72	Ge 32 Германий 72,61	As 33 Мышьяк 74,92	Se 34 Селен 78,96	Br 35 Бром 79,90	Kr 36 Криптон 83,80						
5	Rb 37 Рубидий 85,47	Sr 38 Стронций 87,62	39 Y Иттрий 88,90	40 Zr Цирконий 91,22	41 Nb Ниобий 92,91	42 Mo Молибден 95,94	43 Tc Технеций 99	44 Ru Рутений 101,07	45 Rh Родий 101,07	46 Pd Палладий 106,42				
	47 Ag Серебро 107,9	48 Cd Кадмий 112,41	In 49 Индий 114,82	Sn 50 Олово 118,71	Sb 51 Сурьма 121,76	Te 52 Теллур 127,60	J 53 Йод 126,90	Xe 54 Ксенон 131,30						
6	CS 55 Цезий 132,9	Ba 56 Барий 137,33	57 * La Лантан 138,90	72 Hf Гафний 178,49	73 Ta Тантал 180,94	74 W Вольфрам 183,84	75 Re Рений 186,20	76 Os Осмиум 190,23	77 Ir Иридий 192,22	78 Pt Платина 195,08				
	79 Au Золото 197,0	80 Hg Ртуть 200,59	Tl 1 Таллий 204,38	Pb 82 Свинец 208,98	Bi 83 Висмут 208,98	Po 84 Полоний 210	At 85 Астат 210	Rn 86 Радон 222,02						
7	Fr 87 Франций 223	Ra 88 Радий 226,03	89 ** Ac Актиний 227,03	104 Rf Резерфордий 261,11	105 Db Дубний 262,11	106 Sg Сиборгий 263,12	107 Bh Борий 262,12	108 Hs Хассий 265	109 Mt Мейтнерий 266	110 Ds 271				
	111 Rg 272	112 Uub 285	Uut 113 284	Uuq 114 289	Uup 115 288	Uuh 116 292	Uus 117 310?	Uuo 118 314?						
*Ланта НОИДЫ	Ce58 Церий 140,12	Pr 59 Прозеодим 140,9	Nd 60 Неодим 144,24	Pm 61 Прометий 145	Sm 62 Самарий 150,4	Eu 63 Европий 151,96	Gd 64 Гадолиний 157,9	Tb 65 Тербий 158,92	Dy 66 Диспрозий 162,5	Ho 67 Гольмий 164,93	Er 68 Эрбий 167,26	Tm 69 Тулий 168,93	Yb 70 Иттербий 173,04	Lu 71 Лютеций 174,97
**Акти НОИДЫ	Th90 Торий 232,04	Pa 91 Протактиний 231	U 92 Уран 238,03	Np 93 Нептуний 237	Pu 94 Плутоний 244	Am 95 Америций 243	Cm 96 Кюрий 247	Bk 97 Берклий 247	Cf 98 Калифорний 251	Es 99 Эйнштейний 254	Fm100 Фермий 257	Md101 Менделевий 258	No102 Нобелий 259	Lr103 Лоуренсий 260

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ ВЕЩЕСТВ

Вещество	ΔH^0_{298} , кДж/моль	S^0_{298} , Дж/(моль·К)	ΔG^0_{298} , кДж/моль
Al _(т)	0	28,33	0
Al ₂ O _{3(т)}	-1675,69	50,92	-1582,27
Al(OH) _{3(т)}	-1276,1	83,8	-1157,0
BaO _(т)	-553,6	70,3	-528,0
Ba(OH) _{2(т)}	-946,1	103,8	-886,2
BaCO _{3(т)}	-1211,0	112,1	-1244,41
C _(алмаз)	0	2,4	0
C _(графит)	0	5,7	0
CH _{4(г)}	-74,9	186,2	-50,8
C ₂ H _{2(г)}	226,8	200,8	209,2
C ₂ H _{4(г)}	52,3	219,4	68,1
C ₂ H _{6(г)}	-89,7	229,5	-32,9
C ₆ H _{6(ж)}	82,9	269,2	129,7
C ₂ H ₅ OH _(ж)	-277,6	160,7	-174,8
CO _(г)	-110,5	197,5	-137,1
CO _{2(г)}	-393,5	213,7	-394,4
Ca _(т)	0	41,63	0
CaCO _{3(т)}	-1207,0	88,7	-1127,7
CaO _(т)	-635,5	39,7	-604,2
Ca(OH) _{2(т)}	-986,6	76,1	-896,8
Cl _{2(г)}	0	222,9	0
Cu _(т)	0	33,3	0
CuO _(т)	-162,0	42,6	-129,9
Cu(OH) _{2(т)}	-444,0	70,2	-359,8
Fe _(т)	0	27,15	0
FeO _(т)	-264,8	60,8	-244,3
Fe ₂ O _{3(т)}	-822,2	87,4	-740,3
Fe ₃ O _{4(т)}	-1117,1	146,2	-1014,2
FeCl _{3(т)}	-401,8	119,4	-302,0
Fe(OH) _{3(т)}	-841,0	96,6	-694,6
F _{2(г)}	0	202,9	0
H _{2(г)}	0	130,52	0
HBr _(г)	-36,3	198,6	-53,3
HCN _(г)	135,0	113,1	125,5
HCl _(г)	-91,8	186,8	-94,79
HF _(г)	-270,7	178,7	-272,8
HJ _(г)	26,6	206,5	1,8
H ₂ O _(г)	-241,8	188,7	-228,6
H ₂ O _(ж)	-285,8	70,1	-237,3
H ₂ S _(г)	-21,0	205,7	-33,8
H ₂ SO _{4(ж)}	-813,99	156,90	-690,14
J _{2(т)}	0	116,7	0
J _{2(г)}	0	260,6	0

Окончание прил. 3

Вещество	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/(моль·К)	ΔG_{298}^0 , кДж/моль
K	0	64,3	0
KOH	-424,7	59,4	-380,2
Mg _(т)	0	32,5	0
MgO _(т)	-601,8	26,9	-569,6
Mg(OH) _{2(т)}	-924,66	63,18	-833,75
MgSO _{4(т)}	-1287,42	91,55	-1173,25
MgCO _{3(т)}	-1113	65,7	-1029,3
N _{2(г)}	0	191,5	0
NH _{3(г)}	-46,2	192,6	-16,7
NH ₄ Cl _(т)	-315,39	94,5	-204,0
NH ₄ NO _{3(т)}	-365,4	151	-183,8
NO _(г)	90,3	210,6	86,6
NO _{2(г)}	33,5	240,2	51,5
Na _(т)	0	51,4	0
NaOH _(т)	-426,3	64,2	-380,7
Ni _(т)	0	29,8	0
NiO _(т)	-239,7	38,0	-211,6
O _{2(г)}	0	205,0	0
O _{3(г)}	0	238,8	0
OF _{2(г)}	25,1	247,0	42,5
P (белый)	0	44,3	0
P (красный)	0	22,8	0
P ₂ O _{3(т)}	-820	173,5	-
P ₂ O _{5(т)}	-1492	114,5	-1348,8
Pb _(т)	0	64,9	0
PbO _(т)	-219,3	66,1	-189,1
PbO _{2(т)}	-276,6	74,9	-218,3
PCl _{3(г)}	-287,02	311,71	-267,98
PCl _{5(г)}	-374,89	364,47	-305,10
S (ромб.)	0	31,8	0
SO _{2(г)}	-296,9	248,1	-300,2
SO _{3(г)}	-395,8	256,7	-371,2
Si _(т)	0	18,7	0
SiCl _{4(ж)}	-687,8	239,7	-
SiH _{4(г)}	34,7	204,6	57,2
SiO _{2(т)}	-910,9	41,8	-856,7
SnO _(т)	-286,0	56,5	-256,9
SnO _{2(т)}	-580,8	52,3	-519,3
SrCO _{3(т)}	-1227,0	97,2	-1255,97
Ti _(т)	0	30,6	0
TiCl _{4(ж)}	-804,2	252,4	-737,4
TiO _{2(т)}	-943,9	50,3	-888,6
TiH _(г)	204,62	215,1	140,52
WO _{3(т)}	-842,7	75,9	-763,9
Zn _(т)	0	41,6	0
ZnO _(т)	-350,6	43,6	-320,7

ПРИЛОЖЕНИЕ 4

ТАБЛИЦА РАСТВОРИМОСТИ КИСЛОТ, СОЛЕЙ И ОСНОВАНИЙ В ВОДЕ

Ионы	H^+	NH_4^+	K^+	Na^+	Ag^+	Hg^+	Hg^{2+}	Ba^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Zn^{2+}	Mn^{2+}	Sn^{2+}	Pb^{2+}	Cu^{2+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Al^{3+}	Cr^{3+}	Bi^{3+}	Cr^{2+}	Ni^{2+}
OH^-					–	–	–		М	М	Н	Н	Н	М	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
F^-						Н	М	М	Н	Н	М	М		Н	Н	М				Н		
Cl^-					Н	Н							–	М					–	–		
Br^-					Н	Н								М						–		
I^-					Н	Н	Н						М	Н	–		–			–		
NO_3^-													–									
S^{2-}					Н	Н	Н		М		Н	Н	Н	Н	Н	Н	–	–	–	Н	Н	Н
SO_3^{2-}					Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	–	Н	Н	Н	–	–	–	Н	–	Н
SO_4^{2-}					М	М		Н	М					Н								
CO_3^{2-}	М				М	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	–	Н	Н	Н	Н	–	–	Н	–	Н
SiO_3^{2-}	Н	–			Н	–	–	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	–	Н	Н
PO_4^{3-}					Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
$HCOO^-$						М																
CH_3COO^-						М												М				
$C_{17}H_{35}COO^-$	Н				Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н



Обозначения: м – малорастворимые; н – нерастворимые; – – не существуют; – – растворимые.

ПРИЛОЖЕНИЕ 5

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЯД НАПРЯЖЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

Электрод	Электродный процесс	Значение $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^0}^0$, В
Li^0/Li^+	$\text{Li}^+ + \bar{e} = \text{Li}^0$	-3,045
Rb^0/Rb^+	$\text{Rb}^+ + \bar{e} = \text{Rb}^0$	-2,925
K^0/K^+	$\text{K}^+ + \bar{e} = \text{K}^0$	-2,924
Cs^0/Cs^+	$\text{Cs}^+ + \bar{e} = \text{Cs}^0$	-2,923
$\text{Ca}^0/\text{Ca}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ca}^0$	-2,866
Na^0/Na^+	$\text{Na}^+ + \bar{e} = \text{Na}^0$	-2,714
$\text{Mg}^0/\text{Mg}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Mg}^0$	-2,363
$\text{Al}^0/\text{Al}^{3+}$	$\text{Al}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Al}^0$	-1,663
$\text{Ti}^0/\text{Ti}^{2+}$	$\text{Ti}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ti}^0$	-1,630
$\text{Mn}^0/\text{Mn}^{2+}$	$\text{Mn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Mn}^0$	-1,179
$\text{Zn}^0/\text{Zn}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Zn}^0$	-0,763
$\text{Cr}^0/\text{Cr}^{3+}$	$\text{Cr}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Cr}^0$	-0,744
$\text{Fe}^0/\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Fe}^0$	-0,440
$\text{Cd}^0/\text{Cd}^{2+}$	$\text{Cd}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cd}^0$	-0,403
$\text{Co}^0/\text{Co}^{2+}$	$\text{Co}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Co}^0$	-0,277
$\text{Ni}^0/\text{Ni}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ni}^0$	-0,250
$\text{Sn}^0/\text{Sn}^{2+}$	$\text{Sn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Sn}^0$	-0,136
$\text{Pb}^0/\text{Pb}^{2+}$	$\text{Pb}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Pb}^0$	-0,126
$\text{Fe}^0/\text{Fe}^{3+}$	$\text{Fe}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Fe}^0$	-0,037
$\text{H}_2^0/2\text{H}^+$	$2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2^0$	0
$\text{Bi}^0/\text{Bi}^{3+}$	$\text{Bi}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Bi}^0$	0,215
$\text{Cu}^0/\text{Cu}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cu}^0$	0,337
Cu^0/Cu^+	$\text{Cu}^+ + \bar{e} = \text{Cu}^0$	0,520
Ag^0/Ag^+	$\text{Ag}^+ + \bar{e} = \text{Ag}^0$	0,799
$\text{Hg}^0/\text{Hg}^{2+}$	$\text{Hg}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Hg}^0$	0,850
$\text{Pt}^0/\text{Pt}^{2+}$	$\text{Pt}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Pt}^0$	1,188
$\text{Au}^0/\text{Au}^{3+}$	$\text{Au}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Au}^0$	1,498
Au^0/Au^+	$\text{Au}^+ + \bar{e} = \text{Au}^0$	1,692

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО НАПИСАНИЮ И ОФОРМЛЕНИЮ КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЫ И ОТЧЕТОВ.....	4
КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ.....	5
ВАРИАНТЫ КОНТРОЛЬНЫХ ЗАДАНИЙ	10
1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ	13
1.1. Теоретические сведения	13
1.2. Примеры решения задач	17
1.3. Индивидуальные задания	19
2. СТРОЕНИЕ АТОМА	23
2.1. Теоретические сведения	23
2.2. Примеры решения задач	28
2.3. Индивидуальные задания	30
3. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН. ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА	32
3.1. Теоретические сведения	32
3.2. Примеры решения задач	39
3.3. Индивидуальные задания	39
4. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ.....	42
4.1. Теоретические сведения	42
4.2. Примеры решения задач	49
4.3. Индивидуальные задания	49
5. СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВО ТВЕРДОГО ВЕЩЕСТВА.....	51
5.1. Теоретические сведения	51
5.2. Индивидуальные задания	54
6. ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ. НАПРАВЛЕНИЕ ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ	57
6.1. Теоретические сведения	57
6.2. Примеры решения задач	61
6.3. Индивидуальные задания	64
7. КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ.....	67
7.1. Теоретические сведения	67
7.2. Примеры решения задач	72
7.3. Индивидуальные задания	73
8. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРОВ.....	76
8.1. Теоретические сведения	76
8.2. Примеры решения задач	78
8.3. Индивидуальные задания	79

9. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ. РЕАКЦИИ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ	81
9.1. Теоретические сведения	81
9.2. Примеры решения задач	86
9.3. Индивидуальные задания	87
10. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ	89
10.1. Теоретические сведения	89
10.2. Примеры решения задач	94
10.3. Индивидуальные задания	95
11. ЭЛЕКТРОДНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ. РЯД НАПРЯЖЕНИЯ МЕТАЛЛОВ. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ	96
11.1. Теоретические сведения	96
11.2. Примеры решения задач	100
11.3. Индивидуальные задания	103
12. ЭЛЕКТРОЛИЗ	107
12.1. Теоретические сведения	107
12.2. Примеры решения задач	112
12.3. Индивидуальные задания	114
13. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ	117
13.1. Теоретические сведения	117
13.2. Примеры решения типовых задач	120
13.3. Индивидуальные задания	122
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	124
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	126
ПРИЛОЖЕНИЕ 1. ОБРАЗЦЫ ТИТУЛЬНЫХ ЛИСТОВ	
ПРИЛОЖЕНИЕ 2. ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ	129
ПРИЛОЖЕНИЕ 3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ ВЕЩЕСТВ	130
ПРИЛОЖЕНИЕ 4. ТАБЛИЦА РАСТВОРИМОСТИ КИСЛОТ, СОЛЕЙ И ОСНОВАНИЙ В ВОДЕ	132
ПРИЛОЖЕНИЕ 5. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЯД НАПРЯЖЕНИЯ МЕТАЛЛОВ	134

Учебное издание

Муромцева Елена Владимировна

ХИМИЯ

Учебное пособие

Редактор *А.А. Иванова*

Технический редактор *С.С. Заикина*

План 2016 г. Поз. 9.28. Подписано в печать 17.03.2016.

Уч.-изд. л. 8,5. Усл. печ. л. 7,9. Зак. 23. Тираж 200 экз. Цена 235 руб.

Издательство ДВГУПС

680021, г. Хабаровск, ул. Серышева, 47.