

Министерство сельского хозяйства Российской Федерации
ФГБОУ ВО «Красноярский государственный аграрный университет»

О.В. Демина, И.И. Головнева

ХИМИЯ

Рекомендовано учебно-методическим советом федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Красноярский государственный аграрный университет» для внутривузовского использования в качестве учебного пособия для студентов, обучающихся по направлению подготовки 35.03.06 «Агроинженерия»

Электронное издание

Красноярск 2019

ББК 24.1я73
Д30

Рецензенты:

*Т.В. Рязанова, д-р техн. наук, профессор каф. химической технологии
древесины и биотехнологий СибГУ им. М.Ф. Решетнева*

В.П. Киселев, д-р техн. наук, профессор кафедры химии СФУ

Д 30 Демина, О.В.

Химия: учеб. пособие [Электронный ресурс] / О.В. Демина,
И.И. Головнева; Краснояр. гос. аграр. ун-т. – Красноярск, 2019. –
257 с.

Изложены современные представления о строении атомов, химической связи, общих закономерностях химических процессов, растворах, электрохимических процессах. Рассмотрены вопросы химии металлов, понятие о полимерах.

Предназначено для выполнения контрольных работ и индивидуальных занятий студентов, обучающихся по направлению подготовки 35.03.06 «Агроинженерия».

ББК 24.1я73

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
Часть 1. КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ И ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ.....	6
1. МОЛЬ. ЭКВИВАЛЕНТЫ И МОЛЯРНЫЕ МАССЫ ЭКВИВАЛЕНТОВ ПРОСТЫХ И СЛОЖНЫХ ВЕЩЕСТВ.....	6
1.1. Краткие теоретические сведения.....	6
1.2. Примеры решения типовых задач.....	13
2. СТРОЕНИЕ АТОМА.....	18
2.1. Краткие теоретические сведения.....	18
2.2. Примеры решения типовых задач.....	24
3. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ.....	29
3.1. Краткие теоретические сведения.....	29
3.2. Примеры решения типовых задач.....	37
4. ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ И НАПРАВЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ.....	40
4.1. Краткие теоретические сведения.....	40
4.2. Примеры решения типовых задач.....	46
5. СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ.....	49
5.1. Краткие теоретические сведения.....	49
5.2. Примеры решения типовых задач.....	54
6. РАСТВОРЫ.....	60
6.1. Краткие теоретические сведения.....	60
6.2. Примеры решения типовых задач.....	69
7. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ.....	76
7.1. Краткие теоретические сведения.....	76
7.2. Примеры решения типовых задач.....	80
8. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ.....	83
8.1. Краткие теоретические сведения.....	83
8.2. Примеры решения типовых задач.....	90
8.3. Химические источники тока.....	93
9. ЭЛЕКТРОЛИЗ.....	98
9.1. Краткие теоретические сведения.....	98
9.2. Примеры решения типовых задач.....	101
10. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ.....	104
10.1. Краткие теоретические сведения.....	104
10.2. Примеры решения типовых задач.....	108
11. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ.....	112
11.1. Краткие теоретические сведения.....	112

11.2. Примеры решения типовых задач.....	116
12. ИДЕНТИФИКАЦИЯ ВЕЩЕСТВ.....	118
12.1. Краткие теоретические сведения.....	118
12.2. Примеры решения типовых задач.....	127
13. ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ.....	128
13.1. Краткие теоретические сведения.....	128
13.2. Примеры решения типовых задач.....	137
Часть 2. ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ.....	141
1. Скорость химических реакций.....	143
2. Химическое равновесие.....	146
3. Электролитическая диссоциация.....	150
4. Окислительно-восстановительные реакции.....	152
5. Гальванические элементы. Электролиз.....	155
6. Коррозия металлов. Защита металлов от коррозии.....	159
7. Жесткость воды.....	162
8. Ацидиметрическое титрование. Определение содержания щелочи в растворе.....	165
Часть 3. ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ И КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЫ.....	167
1. Моль. Эквиваленты и молярные массы эквивалентов простых и сложных веществ. Закон эквивалентов.....	169
2. Строение атома.....	175
3. Химическая связь и строение молекул. Конденсированное состояние вещества.....	181
4. Энергетика химических процессов (термохимические расчеты)	185
5. Химическая кинетика и равновесие.....	190
6. Растворы неэлектролитов.....	197
7. Растворы электролитов.....	203
8. Окислительно-восстановительные реакции.....	209
9. Электродные потенциалы. Гальванические элементы.....	217
10. Электролиз.....	224
11. Коррозия металлов.....	228
12. Общие свойства металлов.....	234
13. Элементы V группы.....	244
14. Химическая идентификация.....	246
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	249
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	251
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	252

ВВЕДЕНИЕ

Наличие у студентов базовых знаний по таким общеобразовательным дисциплинам, как химия, физика, математика, исключительно важно. При изучении этих предметов без самостоятельной работы по выполнению упражнений и решению задач обойтись невозможно. Письменные самостоятельные задания – существенный компонент изучения курса. Они помогут проработать теоретический материал, систематизировать и применить его к решению практических примеров и задач.

Неумение решать задачи, субъективно ощущаемое теми, кто имеет пробелы в знании школьного курса или осваивает курс химии после большого перерыва в учебе, значительно ограничивает результативность занятий.

В то же время это неумение и следующий за ним отказ от попыток решать задачи приводит к тому, что некоторые знания и навыки вообще не формируются при таких занятиях даже при самых больших затратах времени. В частности, в ходе решения задач происходит усвоение на уровне перехода от формальных (заученных) определений к пониманию их физического смысла.

Развивается логическое мышление на химическом материале, позволяющее увязать полученные знания в систему. Появляются навыки в использовании справочных данных, табличных величин. Выполнение расчетов приводит к формированию навыков вычисления величин на требуемом уровне точности, к использованию вычислительной техники, к навыкам расчетов и количественной оценки.

Для выработки умений решения задач по химии необходимо начать с изучения теоретического материала курса, далее выполнять упражнения и решать задачи, которые содержат основные понятия, фундаментальные химические категории, расчеты по химическим формулам, а также задачи с использованием основных химических законов.

Часть 1. КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ И ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

1. МОЛЬ. ЭКВИВАЛЕНТЫ И МОЛЯРНЫЕ МАССЫ ЭКВИВАЛЕНТОВ ПРОСТЫХ И СЛОЖНЫХ ВЕЩЕСТВ

1.1. Краткие теоретические сведения

Повторим основные понятия химии.

Атом – электронейтральная микросистема, состоящая из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов.

Химический элемент – совокупность атомов с одинаковым зарядом ядра.

Молекула – наименьшая частица вещества, определяющая его свойства и способная к самостоятельному существованию.

Масса атома (абсолютная, m) выражается в килограммах, граммах:

$$m(\text{H}) = 1,67 \cdot 10^{-27} \text{ кг, или } 1,67 \cdot 10^{-24} \text{ г;}$$

$$m(\text{O}) = 2,67 \cdot 10^{-26} \text{ кг, или } 2,67 \cdot 10^{-23} \text{ г.}$$

Пользоваться в расчетах такими цифрами неудобно, поэтому используются не абсолютные, а относительные единицы массы.

Атомная единица массы (а.е.м.) – $1/12$ массы атома изотопа углерода ^{12}C :

$$1 \text{ а.е.м.} = \frac{1}{12} m(\text{C}) = \frac{2,0 \cdot 10^{-26}}{12} = 1,667 \cdot 10^{-27} \text{ кг.}$$

Относительная атомная масса (A_r) – величина, равная отношению абсолютной массы атома к атомной единице массы (а.е.м.):

$$A_r(\text{X}) = \frac{m(\text{X})}{\text{а.е.м.}}; \quad A_r(\text{O}_2) = \frac{2,67 \cdot 10^{-26} \text{ кг}}{1,667 \cdot 10^{-27} \text{ кг}} = 16.$$

Относительная молекулярная масса (M_r) – величина, равная отношению массы молекулы к атомной единице массы:

$$M_r(\text{X}) = \frac{m(\text{X})}{\text{а.е.м.}}; \quad M_r(\text{H}_2\text{O}) = \frac{3,00 \cdot 10^{-26} \text{ кг}}{1,667 \cdot 10^{-27} \text{ кг}} = 18.$$

Таким образом, относительная атомная и молекулярная массы показывают, во сколько раз масса атома данного элемента и масса молекулы данного вещества больше одной а.е.м.

Моль (ν) – количество вещества, содержащее столько структурных элементов (атомов, молекул, ионов, электронов и др.), сколько атомов содержится в углероде ^{12}C с массой 0,012 кг.

Число частиц в моле любого вещества называется постоянной Авогадро и обозначается N_A : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль.

Молярная масса (M) вещества X равна отношению массы (m) вещества к соответствующему количеству вещества (ν):

$$M(X) = \frac{m(X)}{\nu(X)}.$$

Молярная масса устанавливает связь между количеством вещества и его массой и обозначается кг/моль или г/моль:

$$M(\text{NaOH}) = \frac{40 \text{ г}}{1 \text{ моль}} = \frac{20 \text{ г}}{0,5 \text{ моль}} = \frac{4 \text{ г}}{0,1 \text{ моль}} = 40 \text{ г/моль}.$$

Молярная масса численно равна относительной молекулярной массе. Например, $M_r(\text{H}_2\text{O}) = 18$, $M(\text{H}_2\text{O}) = 18$ г/моль.

Молярный объем (V_m) – отношение объема газообразного вещества к количеству вещества в этом объеме при любых условиях:

$$V_m = \frac{V}{\nu(X)}.$$

При нормальных условиях (н.у.) объем 1 моль любого газа равен 22,4 л и называется *молярным объемом газа* при нормальных условиях.

Эквивалентом называется реальная или условная частица вещества X , которая в кислотно-основной реакции равноценна по химическому действию одному иону водорода или в окислительно-восстановительных реакциях одному электрону.

Фактор эквивалентности $f(X)$ – число, показывающее, какая доля реальной частицы вещества X эквивалентна одному иону водорода в обменных реакциях или одному электрону в окислительно-восстановительных реакциях:

$$f(X) = \frac{1}{z}.$$

Число эквивалентности z – переменная величина, зависящая от состава вещества или конкретной химической реакции, в которую вступает данное вещество.

Число эквивалентности для атома A в соединении соответствует его степени окисления (с.о.), $z = (\text{с.о.})$, тогда $f(A) = \frac{1}{\text{с.о.}}$.

Число эквивалентности кислоты соответствует ее основности в данной реакции, т. е. числу ионов водорода (n_{H^+}), замещенных в ре-

акции, тогда $f(\text{кислоты}) = \frac{1}{n_{H^+}}$. Таким же образом определяется число эквивалентности для кислой соли.

Число эквивалентности основания соответствует его кислотности в данной реакции, т. е. числу гидроксид-ионов (n_{OH^-}), замещен-

ных металлом в реакции, тогда $f(\text{основания}) = \frac{1}{n_{OH^-}}$.

Число эквивалентности соли и оксида равно произведению валентности металла (n) на число атомов металла (m), тогда $f(\text{соли и$

оксида) = $\frac{1}{n \cdot m}$.

Молярная масса эквивалента ($M_{\text{ЭКВ.}}$) вещества X – масса вещества количеством 1 моль эквивалентов, равная произведению фактора эквивалентности на молярную массу вещества:

$$M_{\text{ЭКВ.}} = f \cdot M = \frac{1}{z} \cdot M.$$

Например,

$$M_{\text{ЭКВ.}}(\text{Al}) = \frac{A}{B} = \frac{27}{3} = 9 \text{ г/моль};$$

$$M_{\text{ЭКВ.}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{M}{B \cdot n} = \frac{98}{1 \cdot 2} = 49 \text{ г/моль};$$

$$M_{\text{экв}}(\text{NaOH}) = \frac{M}{B \cdot n} = \frac{40}{1 \cdot 1} = 40 \text{ г/моль};$$

$$M_{\text{экв}}[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3] = \frac{M}{B \cdot n} = \frac{342}{3 \cdot 2} = 57 \text{ г/моль},$$

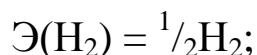
где A – атомная масса элемента; M – молярная масса данного вещества; B – валентность атома элемента.

Другими словами, молярная масса эквивалента кислоты (основания) равна отношению молярной массы кислоты (основания), деленной на число атомов водорода, замещенных в реакции на металл (соответственно на число гидроксогрупп основания, вступивших в реакцию).

Молярный объем эквивалента ($V_{\text{экв.}}$) – объем вещества количеством 1 моль эквивалентов.

Остановимся на понятии объема моля эквивалентов газа. Как известно, моль любого газа при нормальных условиях ($T = 273 \text{ К}$, $p = 101,3 \text{ кПа}$ или 760 мм. рт. ст.) занимает объем, равный $22,4 \text{ л}$. Исходя из этой величины, можно рассчитать объем одного моля эквивалентов газа при нормальных условиях.

Например, для водорода



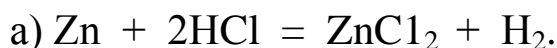
моль эквивалентов водорода в два раза меньше его моля (молекул), и поэтому объем одного моля эквивалентов водорода также в два раза меньше его молярного объема:

$$V_{\text{экв}(\text{H}_2)} = 22,4 \text{ л} : 2 = 11,2 \text{ л}.$$

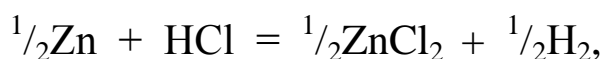
Для кислорода: $\text{Э}(\text{O}_2) = \frac{1}{4}\text{O}_2$, отсюда объем одного моля эквивалентов кислорода в четыре раза меньше его молярного объема:

$$V_{\text{экв}(\text{O}_2)} = 22,4 \text{ л} : 4 = 5,6 \text{ л}.$$

Рассмотрим несколько примеров определения формулы эквивалента:

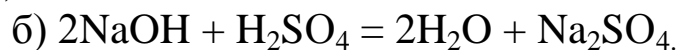


В данной окислительно-восстановительной реакции участвуют два электрона. На один электрон приходится

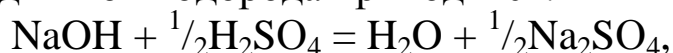


т. е. одному электрону соответствуют $\frac{1}{2}$ атома Zn, одна молекула HCl, $\frac{1}{2}$ молекулы ZnCl₂ и $\frac{1}{2}$ молекулы H₂.

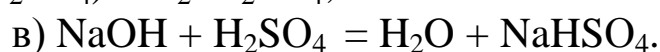
Отсюда $\mathcal{E}(\text{Zn}) = \frac{1}{2}\text{Zn}$; $\mathcal{E}(\text{HCl}) = \text{HCl}$; $\mathcal{E}(\text{ZnCl}_2) = \frac{1}{2}\text{ZnCl}_2$; $\mathcal{E}(\text{H}_2) = \frac{1}{2}\text{H}_2$;



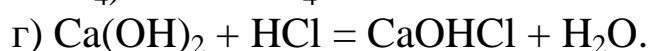
В данной ионообменной реакции участвуют два иона водорода. На один ион водорода приходится:



поэтому $\mathcal{E}(\text{NaOH}) = \text{NaOH}$; $\mathcal{E}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$, $\mathcal{E}(\text{H}_2\text{O}) = \text{H}_2\text{O}$; $\mathcal{E}(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2}\text{Na}_2\text{SO}_4$;



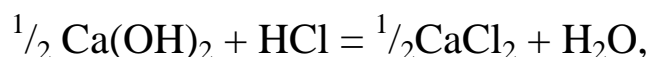
В данной ионообменной реакции участвует один ион водорода, поэтому $\mathcal{E}(\text{NaOH}) = \text{NaOH}$; $\mathcal{E}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \text{H}_2\text{SO}_4$, $\mathcal{E}(\text{H}_2\text{O}) = \text{H}_2\text{O}$; $\mathcal{E}(\text{NaHSO}_4) = \text{NaHSO}_4$.



В реакции (г) участвует один ион водорода, поэтому $\mathcal{E}(\text{Ca}(\text{OH})_2) = \text{Ca}(\text{OH})_2$; $\mathcal{E}(\text{HCl}) = \text{HCl}$; $\mathcal{E}(\text{CaOHCl}) = \text{CaOHCl}$; $\mathcal{E}(\text{H}_2\text{O}) = \text{H}_2\text{O}$.



В реакции (д) участвуют два иона водорода. На один ион водорода приходится



отсюда $\mathcal{E}(\text{Ca}(\text{OH})_2) = \frac{1}{2}\text{Ca}(\text{OH})_2$; $\mathcal{E}(\text{HCl}) = \text{HCl}$; $\mathcal{E}(\text{CaCl}_2) = \frac{1}{2}\text{CaCl}_2$; $\mathcal{E}(\text{H}_2\text{O}) = \text{H}_2\text{O}$.

Молярные массы эквивалентов веществ для реакции (а) равны

$M_{\text{ЭКВ}}(\text{Zn}) = \frac{1}{2}M(\text{Zn}) = \frac{1}{2} \cdot 65 = 32,5$ г/моль; $M_{\text{ЭКВ}}(\text{HCl}) = M(\text{HCl}) = 36,5$ г/моль.

В реакциях (б) и (в) соответственно:

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

$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98$$
 г/моль.

В реакциях (г) и (д) соответственно

$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{Ca}(\text{OH})_2) = M(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 74$$
 г/моль;

$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{Ca}(\text{OH})_2) = \frac{1}{2}M(\text{Ca}(\text{OH})_2) = \frac{1}{2} \cdot 74 = 37$$
 г/моль.

Все вещества реагируют друг с другом в эквивалентных количествах. *Массы (объемы) участвующих в реакции веществ пропорциональны молярным массам (объемам) их эквивалентов* (закон эквивалентов). Для реакции $A + B = D$ закон эквивалентов будет иметь вид:

$$\frac{m_A}{m_B} = \frac{M_{\text{экв}(A)}}{M_{\text{экв}(B)}} \quad \text{или} \quad \frac{m_A}{V_B} = \frac{M_{\text{экв}(A)}}{V_{\text{экв}(B)}} \quad \text{и} \quad \frac{V_A}{V_B} = \frac{V_{\text{экв}(A)}}{V_{\text{экв}(B)}}.$$

Поделив массу каждого вещества на молярную массу его эквивалентов, получаем

$$\frac{m_A}{M_{\text{экв}(A)}} = \frac{m_B}{M_{\text{экв}(B)}},$$

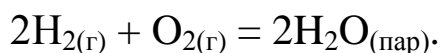
т. е. количества молей эквивалентов, участвующих в реакции веществ, равны между собой.

В прошлом веке наиболее полно были изучены химические реакции между газообразными веществами. Газовые законы являются также стехиометрическими.

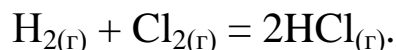
Закон простых объемных отношений (Гей-Люссак, 1808 г.).

При одинаковых физических условиях (давлении и температуре) объемы реагирующих газов и газообразных продуктов реакции относятся между собой как небольшие целые числа (коэффициенты химических уравнений).

Например, при взаимодействии двух объемов водорода и одного объема кислорода образуются два объема водяного пара:



Или 1 л водорода соединяется с 1 л хлора, образуя 2 л хлороводорода (объем отношения 1:1:2):



На этом законе основаны методы часто применяемого газового анализа.

Закон Авогадро (Амедео Авогадро, 1811 г.).

Для объяснения простых соотношений между объемами реагирующих газов итальянский ученый высказал гипотезу, которая впоследствии была подтверждена опытными данными и стала называться

ся законом Авогадро. В равных объемах любых газов при одинаковых физических условиях (давлении и температуре) содержится одинаковое число молекул.

Выводы из закона позволяют проводить расчеты реакций, в которых участвуют газы.

1. Если массы любых, но равных объемов различных газов, содержат равное число молекул, то они относятся друг к другу как молекулярные массы этих газов.

2. Если равные объемы различных газов содержат одинаковое число молекул, то и давление этих газов одинаково.

3. Массы различных газов, равные или пропорциональные их молекулярным массам, при одинаковых условиях занимают одинаковые или пропорциональные объемы. 1 моль любого газа при н.у. занимает $22,414 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$.

4. Отношение массы одного газа к массе такого же объема другого газа, взятых при одинаковых условиях, называется относительной плотностью – D.

Закон Клапейрона (объединенный газовый закон).

$$\frac{PV}{T} = \text{const.}, \text{ т. е. } \frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_0 V_0}{T_0}.$$

Нормальные условия: $T_0 = 273,15 \text{ К}$ (0°C), $P_0 = 101325 \text{ Па} = 760 \text{ мм. рт. ст} = 1 \text{ ат}$, $V_0 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 = 1 \text{ л}$.

Для любого газа количеством 1 моль отношение $\frac{P_0 V_0}{T_0}$ одинаково и называется универсальной газовой постоянной – R:

$$R = \frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{1,01325 \cdot 10^5 \cdot 22,414 \cdot 10^{-3}}{273,15} = 8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \text{ (в системе СИ).}$$

Для любого количества вещества (ν):

$$PV = \nu RT \text{ (уравнение Менделеева–Клапейрона).}$$

Уравнение Менделеева – Клапейрона (уравнение состояния идеального газа) связывает массу (m , кг) и температуру (T), давление (P , Па) и объем (V , м^3) газа с его мольной массой (M , кг/моль):

$$PV = \frac{m}{M} \cdot RT.$$

Зная массу любого объема газа при какой-то конкретной температуре и давлении, можно вычислить его молекулярную массу, определив численно равную ей мольную массу вещества по уравнению Менделеева – Клапейрона:

$$M = \frac{mRT}{pV}.$$

Например, вычислить молекулярную массу бензола, зная, что масса 600 мл его паров при 87 °С и давлении 83,2 кПа равна 1,30 г.

Выразив данные задачи в единицах СИ ($p = 8,32 \cdot 10^4$ Па; $V = 6 \cdot 10^{-4}$ м³; $m = 1,30 \cdot 10^{-3}$ кг; $T = 360$ К) и подставив их в уравнение Менделеева – Клапейрона, найдем

$$M = \frac{1,30 \cdot 10^{-3} \cdot 8,31 \cdot 360}{8,32 \cdot 10^4 \cdot 6 \cdot 10^{-4}} = 78,0 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль} = 78,0 \text{ г/моль}.$$

Молекулярная масса бензола равна 78,0.

1.2. Примеры решения типовых задач

1. Какое количество вещества оксида меди(II) содержится в 120 г его массы?

Решение. Относительная молекулярная масса $M_r(\text{CuO}) = 64 + 16 = 80$, следовательно, молярная масса $M(\text{CuO}) = 80$ г/моль.

Находим количество вещества по формуле

$$\nu = \frac{m}{M} = \frac{120 \text{ г}}{80 \text{ г/моль}} = 1,5 \text{ моль}.$$

2. Молярная масса эквивалента металла равна 56 г/моль. Сколько мл кислорода (н.у.) образуется при разложении 1,28 г оксида этого металла?

Решение. Определяем молярную массу эквивалентов оксида металла. Оксид металла – это соединение металла с кислородом. Поэтому молярная масса эквивалентов оксида представляет собой сумму:

$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{оксида}) = M_{\text{ЭКВ}}(\text{металла}) + M_{\text{ЭКВ}}(\text{кислорода}) = 56 + 8 = 64 \text{ г/моль}.$$

Зная, что 1 моль эквивалентов кислорода при н.у. занимает объемом 5,6 л, по закону эквивалентов рассчитываем объем образовавшегося кислорода:

64 г оксида металла образуют 5600 мл O_2 ,

1,28 г оксида металла образуют x мл O_2 ,

$$x = \frac{1,28 \cdot 5600}{64} = 112 \text{ мл.}$$

3. Сколько атомов содержится в 5 моль фосфора?

Решение. Фосфор количеством вещества 1 моль содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ атомов, следовательно, фосфор количеством вещества 5 моль содержит $5 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 3,0 \cdot 10^{24}$ атомов.

4. Масса азота объемом 1 л при нормальных условиях равна 1,25 г. Определите относительную молекулярную массу азота.

Решение. Находим массу 22,4 л (1 моль) азота:

1 л N_2 – 1,25 г,

22,4 л N_2 – x г.

$$x = \frac{22,4 \text{ л} \cdot 1,25 \text{ г}}{1 \text{ л}} = 28 \text{ г.}$$

Молярная масса азота составляет

$$M = \frac{m}{\nu} = \frac{28}{1 \text{ моль}} = 28 \text{ г/моль.}$$

5. 0,075 г металла вытесняет из раствора никелевой соли 0,183 г никеля, а из раствора кислоты – 70 мл водорода, измеренного при нормальных условиях. Определите молярные массы эквивалентов металла и никеля.

Решение. Задачу решают по закону эквивалентов: «Массы (объемы) реагирующих друг с другом веществ пропорциональны молярным массам эквивалентов (объемам)»:

$$m_1 : m_2 = M_{\text{экв.1}} : M_{\text{экв.2}}.$$

В условии задачи количество выделившегося водорода дано в объемных единицах. Поэтому в выражении закона эквивалентов мас-

са и молярная масса эквивалента газа заменяются объемом и молярным объемом эквивалента:

$$\frac{m(\text{Me})}{V(\text{H}_2)} = \frac{M_{\text{экв.}}(\text{Me})}{V_{\text{экв.}}(\text{H}_2)}.$$

Молярный объем эквивалента водорода (объем, занимаемый молярной массой эквивалента газа при нормальных условиях): $22,4 : 2 = 11,2$ л/моль.

Рассчитываем молярную массу эквивалента металла:

$$\begin{aligned} \frac{0,075}{0,07} &= \frac{M_{\text{экв.}}(\text{Me})}{11,2}; \\ M_{\text{экв.}}(\text{Me}) &= \frac{0,075 \cdot 11,2}{0,07} = 12 \text{ г/моль}. \end{aligned}$$

Зная молярную массу эквивалента металла, по закону эквивалентов можно определить молярную массу эквивалента никеля:

$$\begin{aligned} \frac{m(\text{Me})}{m(\text{Ni})} &= \frac{M_{\text{экв.}}(\text{Me})}{M_{\text{экв.}}(\text{Ni})}; \\ \frac{0,075}{0,183} &= \frac{12}{M_{\text{экв.}}(\text{Ni})}; \\ M_{\text{экв.}}(\text{Ni}) &= \frac{0,183 \cdot 12}{0,075} = 29,28 \text{ г/моль}. \end{aligned}$$

6. При сгорании трехвалентного металла в количестве 23,48 г было получено 44,40 г его оксида. Какой металл был сожжен? Определите массу оксида.

Решение. Чтобы определить, какой металл был сожжен, рассчитаем его молярную массу эквивалента по закону эквивалентов:

$$\frac{m(\text{Me})}{M_{\text{экв.}}(\text{Me})} = \frac{m(\text{O}_2)}{M_{\text{экв.}}(\text{O}_2)}, \quad M_{\text{экв.}}(\text{Me}) = \frac{23,48 \cdot 8}{20,92} = 9 \text{ г/моль}.$$

Молярная масса эквивалента кислорода равна 8 г/моль, а массу соединившегося с металлом кислорода определяем из соотношения:

$$m(\text{Me}_2\text{O}_3) = m(\text{Me}) + m(\text{O}_2), \quad m(\text{O}_2) = 44,40 - 23,48 = 20,92 \text{ г.}$$

Из формулы $A(\text{Me}) = M_{\text{эКВ.}}(\text{Me}) \cdot n$ рассчитываем атомную массу металла:

$$A_{\text{Me}} = 9 \cdot 3 = 27 \text{ г.}$$

По Периодической системе Д.И. Менделеева определяем, что металл с атомной массой 27 – алюминий. Формула оксида алюминия Al_2O_3 . Его молярная масса эквивалента:

$$\begin{aligned} M_{\text{эКВ.}}(\text{Al}_2\text{O}_3) &= M_{\text{эКВ.}}(\text{Al}) + M_{\text{эКВ.}}(\text{O}_2); \\ M_{\text{эКВ.}}(\text{Al}_2\text{O}_3) &= 9 + 8 = 17 \text{ г/моль.} \end{aligned}$$

7. Определите молярные массы эквивалентов кислот и гидроксидов в реакциях:

- 1) $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$;
- 2) $2\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$;
- 3) $\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{NaCl} = \text{AlCl}_3 + 3\text{NaOH}$;
- 4) $\text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{NaCl} = \text{ZnOHCl} + \text{NaOH}$.

Решение. Молярные массы эквивалентов сложных веществ могут иметь различные значения (в зависимости от реакции, в которую они вступают).

Молярная масса эквивалента кислоты (гидроксида) равна ее молекулярной массе, деленной на количество атомов водорода (для гидроксида на количество OH^- групп), замещенных в данной реакции другими атомами или ионами.

В первой реакции в молекуле серной кислоты 2 атома водорода замещаются на металл, во второй – 1 атом водорода фосфорной кислоты замещается на металл, поэтому

$$M_{\text{эКВ.}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{M(\text{H}_2\text{SO}_4)}{2} = \frac{98}{2};$$

$$M_{\text{эКВ.}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 49 \text{ г/моль.}$$

$$M_{\text{эКВ.}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{M(\text{H}_3\text{PO}_4)}{1} = \frac{98}{1};$$

$$M_{\text{эКВ.}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 98 \text{ г/моль.}$$

Соответственно в 3-й и 4-й реакциях в гидроксидах замещаются на хлорид-ионы три и одна гидроксогруппы соответственно, и их молярные массы эквивалентов равны:

$$M_{\text{экв.}}[\text{Al}(\text{OH})_3] = \frac{M[\text{Al}(\text{OH})_3]}{3} = \frac{78}{3} = 26 \text{ г/моль};$$

$$M_{\text{экв.}}[\text{Zn}(\text{OH})_2] = \frac{M[\text{Zn}(\text{OH})_2]}{1} = \frac{99,4}{1} = 99,4 \text{ г/моль}.$$

8. На реакцию с 13,61 г дигидрофосфата калия израсходовано 5,61 г гидроксида калия. Вычислите молярную массу эквивалента дигидрофосфата калия и напишите уравнения реакции.

Решение. Молярную массу эквивалента дигидрофосфата калия можно рассчитать по закону эквивалентов:

$$\frac{m(\text{KH}_2\text{PO}_4)}{m(\text{KOH})} = \frac{M_{\text{экв.}}(\text{KH}_2\text{PO}_4)}{M_{\text{экв.}}(\text{KOH})};$$

$$M_{\text{экв.}}(\text{KH}_2\text{PO}_4) = \frac{m(\text{KH}_2\text{PO}_4) \cdot M_{\text{экв.}}(\text{KOH})}{m(\text{KOH})}.$$

Молярная масса эквивалента гидроксида калия рассчитывается из соотношения (пример 7):

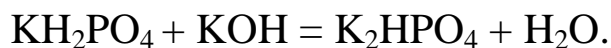
$$M_{\text{экв.}}(\text{KOH}) = \frac{M(\text{KOH})}{n} = \frac{56,1}{1} = 56,1 \text{ г/моль};$$

$$M_{\text{экв.}}(\text{KH}_2\text{PO}_4) = \frac{13,61 \cdot 56,1}{5,61} = 136,1 \text{ г/моль}.$$

Чтобы написать уравнения реакции, необходимо рассчитать число молей дигидрофосфата калия, вступивших в реакцию. Для этого разделим молекулярную массу дигидрофосфата калия на его молярную массу эквивалента:

$$\frac{M(\text{KH}_2\text{PO}_4)}{M_{\text{экв.}}(\text{KH}_2\text{PO}_4)} = \frac{136,1}{136,1} = 1 \text{ моль}.$$

Уравнение реакции имеет вид



9. В оксиде пятивалентного элемента его содержание составляет 43,67 %. Назовите элемент и напишите формулу оксида.

Решение. Из условия задачи следует, что 100 г оксида содержат 43,67 г элемента и $100 - 43,67 = 56,33$ г кислорода. Молярная масса эквивалента кислорода равна 8 г/моль. По закону эквивалентов массы взаимодействующих веществ пропорциональны молярным массам эквивалентов, поэтому молярная масса эквивалента искомого элемента равна

$$M_{\text{экв.}}(\text{Э}) = \frac{m(\text{Э}) \cdot M_{\text{экв.}}(\text{O}_2)}{m(\text{O}_2)} = \frac{43,67 \cdot 8}{56,33} = 6,20 \text{ г/моль}.$$

Так как элемент пятивалентен, то его молярная масса равна

$$M(\text{Э}) = M_{\text{экв.}}(\text{Э}) \cdot n = 6,20 \cdot 5 = 31,0 \text{ г/моль}.$$

В Периодической системе элементов это фосфор, формула оксида фосфора (V) – P_2O_5 .

2. СТРОЕНИЕ АТОМА

2.1. Краткие теоретические сведения

В середине XIX века большинство ученых признали реальное существование атомов и лишь в конце этого века были сделаны открытия, показавшие сложность строения атомов. Первыми обнаруженными в атоме частицами были электроны (1897 г.).

Дальнейшее развитие теории строения атома связано с квантовой механикой. Было установлено, что *фотон света обладает двойственной, корпускулярно-волновой природой*. В 1924 г. Луи де Бройль, используя уравнение А. Эйнштейна и М. Планка, предположил наличие корпускулярно-волновой двойственности у электрона, что было отражено в уравнении де Бройля

$$\lambda = \frac{h}{mv}.$$

Двойственная природа электрона в 1927 г. была подтверждена экспериментально учеными США, Англии и СССР независимо друг от друга. Было обнаружено, что электроны обладают не только массой и зарядом, но также дифракцией и интерференцией.

В 1926 г. Э. Шредингер получил уравнение, связывающее энергию электрона с его волновым движением, с пространственными координатами волновой функции ψ . В квантово-механической форме волновое уравнение Шредингера для атома водорода имеет вид:

$$H\psi = E\psi ,$$

где H – функция Гамильтона, характеризующая определенный способ выражения общей энергии системы; E – полная энергия электрона для любого заданного значения волновой функции ψ .

Волновые функции ψ , являющиеся решением волнового уравнения Шредингера, получили названия *орбиталей*, которые описывают пространственное распределение электронной плотности вокруг ядра. Различают несколько видов орбиталей: s-, p-, d-, f-...

Атом – квантовая система, т. е. система микрочастиц, поведение которых описывается законами квантовой механики. Согласно этим законам, энергетическое состояние электрона в атоме описывается при помощи четырех квантовых чисел.

Главное квантовое число (n) характеризует энергию электрона на квантовом уровне и удаленность его от ядра. Оно принимает целочисленные значения от единицы до бесконечности: $n = 1, 2, 3, \dots \infty$.

Состояние электрона, характеризующееся определенным значением главного квантового числа, принято называть энергетическим уровнем электрона в атоме. Каждый энергетический уровень соответствует номеру периода в Периодической таблице Д.И. Менделеева.

Чем больше значение главного квантового числа, тем больше энергия электрона на энергетическом уровне, и тем дальше он расположен от ядра.

Орбитальное квантовое число (l). В многоэлектронных атомах энергия электрона зависит и от главного, и от орбитального (l) квантовых чисел. Поэтому состояния электрона с разными значениями l называют энергетическими подуровнями электрона в атоме.

Энергия электрона на энергетическом подуровне и форма электронного облака определяется орбитальным квантовым числом l .

Орбитальное квантовое число принимает целочисленные значения от 0 до $(n - 1)$: $l = 0, 1, 2, \dots (n - 1)$.

При $n = 1$ $l = 0$, т. е. один подуровень;
при $n = 2$ $l = 0; 1$, т. е. два подуровня;
при $n = 3$ $l = 0, 1, 2$, т. е. три подуровня и т. д.

Таким образом, данному значению n соответствует такое же количество значений орбитального квантового числа. *Номер энергетического уровня (n) равен количеству подуровней в нем.*

Подуровням присвоены буквенные обозначения в соответствии со значениями орбитальных квантовых чисел.

Обычно говорят об s -, p -, d -, f -подуровнях, s -, p -, d -, f -электронных облаках и соответственно об s -, p -, d -, f -электронах. Граничная поверхность s -электрона представляет собой сферу, у p -облаков – форма гантелей, или объемных восьмерок, расположенных вдоль каждой из координатных осей, у d -электронов четыре облака имеют форму четырехлепестковых розеток, а пятое имеет форму объемной восьмерки с пояском по центру. При записи цифрой указывается главное квантовое число, а затем буквой – орбитальное квантовое число. Например, $2p$ означает, что у электрона $n = 2$, $l = 1$; $3d$ означает, что $n = 3$, $l = 2$.

Ориентация электронного облака в пространстве не может быть произвольной и зависит от величины и знака *магнитного квантового числа m_l* , которое принимает значения $m_l = -l, 0, +l$ и определяет количество ориентаций электронных облаков в пространстве, а также энергию электрона в каждой ориентации.

Например, если $l = 0$ (s -орбиталь), то $m_l = 0$, т. е. имеется одна ориентация s -облака; если $l = 1$ (p -орбиталь), то $m_l = -1, 0, 1$, т. е. возможны три ориентации p -облаков; если $l = 2$ (d -орбиталь), то $m_l = -2, -1, 0, 1, 2$, т. е. возможны пять ориентаций d -облаков.

Спиновое квантовое число (m_s). При исследовании атомных спектров, а именно эффекта Зеемана (расщепление линий в спектрах под действием магнитного поля), было введено понятие собственного момента количества движения электрона, которое характеризует вращение его вокруг собственной оси в двух противоположных направлениях и сопровождается появлением собственного магнитного поля. Это понятие экспериментально подтвердили в 1925 г. английские ученые С. Гоудсмит и Г. Уленбек.

Спиновое квантовое число (спин) – это собственный угловой момент вращения электрона и принимает значения $m_s = \pm 1/2$. Графически спин электрона обозначается стрелкой вверх \uparrow или вниз \downarrow .

Распределение электронов в атоме по энергетическим уровням и подуровням определяется следующими положениями:

1. Принципом запрета В. Паули (1924 г.), который гласит, что *в атоме не может быть двух электронов, у которых все четыре квантовых числа были бы одинаковы, или в атоме не может быть даже двух электронов в одинаковом энергетическом состоянии.*

Следовательно, в атоме все электроны разные, независимо от их количества. Это значит, что каждая атомная орбиталь с определенными значениями квантовых чисел n , l , m_l может быть занята не более чем двумя электронами, спины которых противоположны по знаку.

Следствия из принципа Паули:

1) *максимальное число электронов на энергетическом уровне равно удвоенному значению квадрата главного квантового числа $2n^2$;*

2) *максимальное число электронов на энергетическом подуровне равно $2(2l + 1)$, где l – орбитальное квантовое число.*

2. Правилем Гунда (Хунда), предложено в 1927 г. ученым Ф. Гундом. Согласно этому правилу определяется порядок заполнения орбиталей. *Орбитали в пределах энергетического подуровня сначала заполняются все по одному электрону, затем их занимают вторые электроны.*

Орбиталь обычно обозначают в виде квадрата \square , внутри которого изображают стрелками электроны с разными значениями спинового квантового числа ($\uparrow\downarrow$). Число орбиталей на подуровне равно количеству значений магнитного квантового числа.

3. Правилами В.М. Клечковского.

Первое правило гласит: *при увеличении заряда ядра атома последовательное заполнение электронных орбиталей происходит от орбиталей с меньшим значением суммы главного и орбитального квантовых чисел ($n + l$) к орбиталям с большим значением этой суммы.* Осложнений не возникает до подуровня 3d у элементов IV периода. Для 3d подуровня $n = 3$, $l = 2$, тогда $(n + l) = 5$; для 4s подуровня $n = 4$, $l = 0$, тогда $(n + l) = 4$. Поэтому будет заполняться сначала 4s- а затем 3d-подуровень.

В этом случае порядок заполнения определяет *второе правило Клечковского: при одинаковых значениях ($n + l$) заполнение орбиталей происходит последовательно в направлении возрастания главного квантового числа.* Таким образом, после 4s-подуровня начинает заполняться подуровень 3d. Заполнение 3d-подуровня завершается у

атома цинка. Эти элементы называют d-элементами, или переходными элементами.

Распределение электронов в атоме по энергетическим уровням и подуровням (электронная формула) осуществляется в следующей последовательности:

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

Атомное ядро. Изотопы. Известно, что радиус атома составляет примерно 10^{-8} см, радиус ядра – 10^{-13} см. Сопоставим на примере атома водорода, имеющего только один электрон, массы атома водорода (m_H) и электрона (m_e):

$$\frac{m_e}{m_H} = \frac{0,9109 \cdot 10^{-27} \text{ г}}{1,6730 \cdot 10^{-24} \text{ г}} = \frac{1}{1837}.$$

Отсюда видно, что *практически вся масса атома сосредоточена в ядре*, которое почти в 100000 раз меньше размера атома.

Ядро атома состоит из протонов (p) и нейтронов (n), которые рассматриваются как два различных состояния ядерной частицы нуклона.

Протон – элементарная частица в составе атомного ядра массой $1,67 \cdot 10^{-24}$ г, имеющая положительный заряд $1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл. Протон был открыт в 1920 г. английским физиком Э. Резерфордом.

Нейтрон – элементарная частица в составе атомного ядра массой $1,67 \cdot 10^{-24}$ г. Не заряжена. Нейтрон был открыт в 1932 г. английским физиком Дж. Чедвиком.

Так как практически вся масса атома сосредоточена в ядре, можно считать, что массовое число (округленная относительная атомная масса) A равно сумме протонов и нейтронов. Число нейтронов в ядре равно разности между массовым числом и числом протонов. В свою очередь, число протонов равно числу электронов и равно заряду ядра атома или его порядковому номеру в Периодической системе элементов.

Изотопы – разновидности атомов, имеющих одинаковые заряды ядер, но разные атомные массы (за счет разного числа нейтронов в ядре), например, ^{24}Mg и ^{25}Mg , ^{35}Cl и ^{37}Cl .

Важнейшая задача химии заключается в изучении свойств элементов, в выявлении общих закономерностей их химического взаи-

модействия. Самое крупное научное обобщение в решении этой проблемы сделал Д.И. Менделеев, открывший в 1869 г. Периодический закон и его табличное выражение – Периодическую систему элементов. Вследствие этого величайшего открытия стало возможным химическое предвидение, предсказание свойств новых химических элементов и соединений.

Формулировка Периодического закона, высказанная Д.И. Менделеевым, звучит так: *свойства простых тел, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от атомных весов элементов.*

Оказалось, что периодичность изменения свойств элементов и их соединений зависит от повторяющейся сходной структуры электронной оболочки их атомов. Химические и некоторые физические свойства являются функцией электронного строения атома, особенно его внешних слоев.

Периодический закон и Периодическая система элементов непрерывно развиваются и уточняются. Доказательством этому служит современная формулировка Периодического закона: *свойства элементов, а также формы и свойства их соединений, находятся в периодической зависимости от заряда ядер их атомов.* Таким образом, положительный заряд ядра (а не атомный вес по Менделееву) оказался более точным аргументом, от которого зависят свойства элементов и их соединений.

Свойства элементов находятся в периодической зависимости от изменения их радиусов по периодам и группам в таблице Д.И. Менделеева. По периодам с ростом заряда ядра радиус атома r , нм (нанометры) уменьшается, что объясняется увеличением взаимного притяжения электронов и ядер.

По группам с ростом заряда ядра радиусы атомов увеличиваются, так как растет количество энергетических уровней.

В периодах слева направо наблюдается ослабление металлических свойств и усиление неметаллических, так как увеличивается количество электронов на внешнем энергетическом уровне. Конечный элемент периода представляет собой инертный (благородный) газ. Каждый последующий период начинается с активного щелочного металла, т. е. *по мере роста атомной массы элементов изменение химических свойств имеет периодический характер.*

Металлы легко отдают внешние электроны, а неметаллы их присоединяют. *Энергия, затрачиваемая на отрыв электронов от атома*

или иона, называется энергией ионизации (I , эВ). Ее определяют бомбардировкой атомов или ионов пучком электронов, ускоренных в электрическом поле. Наименьшее напряжение поля, при котором скорость электронов, бомбардирующих атом, достаточна для его ионизации, называется *потенциалом ионизации данного элемента*.

С увеличением заряда ядра в пределах группы потенциал ионизации уменьшается. Это связано с возрастанием радиусов атомов и увеличением числа электронных слоев, экранирующих ядро, за счет чего уменьшается его связь с внешними электронами.

По периоду заряд ядра растет, радиус уменьшается, поэтому потенциал ионизации увеличивается, а металлические свойства ослабевают.

Когда элементы присоединяют электроны, что сопровождается выделением энергии, говорят о сродстве к электрону (E). Оно характерно для неметаллов, а у металлов близко к нулю или отрицательно. Сродство к электрону, так же, как и энергию ионизации, измеряют в электронвольтах (эВ). По группе снизу вверх сродство к электрону возрастает, так как уменьшается радиус атома. Самое большое сродство к электрону имеет атом фтора ($Z = 9$), самое минимальное у атома франция ($Z = 87$).

Для оценки способности атома данного элемента оттягивать в молекуле на себя общую электронную плотность введено понятие относительной электроотрицательности (ОЭО), которая возрастает по периодам слева направо и по группам снизу вверх.

2.2. Примеры решения типовых задач

1. Определите количество протонов и нейтронов в ядре атома платины.

Решение. Символ ядра атома обозначается символом соответствующего элемента. Слева вверху над символом указывается массовое число (A), слева внизу – заряд ядра атома (Z), численно равный порядковому номеру элемента.

Согласно современным представлениям, ядро атома состоит из положительно заряженных протонов (p), не обладающих электрическим зарядом нейтронов (n). Массовое число атома и есть сумма протонов и нейтронов. Число протонов равно порядковому номеру элемента (т. е. его положительному заряду ядра), тогда количество нейтронов находим по разности между массовым числом и порядковым

номером элемента: $A - Z = N$. Для платины с зарядом ядра 78 число протонов равно 78, а число нейтронов рассчитываем по разности атомной массы и заряда ядра атома:

$$195 - 78 = 117;$$
$${}_{78}^{195}\text{Pt} (78 \text{ p}, 117 \text{ n}).$$

2. Электрон в атоме характеризуется набором квантовых чисел: $n = 3$, $l = 1$, $m_l = 0$. Какая форма записи отражает энергетическое состояние электрона?

Решение. Квантовая химия атомов и молекул состояние каждого электрона описывает волновой функцией ψ , называемой атомной орбиталью и характеризуемой набором квантовых чисел. Волновая функция ψ выводится из уравнения Шредингера, а квантовые числа входят в это уравнения в виде целочисленных параметров. Квантовые числа принимают следующие значения:

$$n = 1, 2, 3, 4, \dots, 7; \quad l = 0, 1, 2, 3, \dots, (n - 1);$$
$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l; \quad m_s = \pm 1/2.$$

Главное квантовое число n характеризует энергию электрона на энергетическом уровне и размер электронного облака, орбитали. При $n = 3$ электрон находится на третьем энергетическом уровне. При записи электронной формулы главное квантовое число пишется цифрой.

Орбитальное квантовое число l характеризует энергию электрона на энергетическом подуровне, определяет значение орбитального момента количества движения электрона и форму электронного облака. Орбитальное квантовое число при записи электронной формулы пишется буквой. При $l = 0$, s-подуровень; $l = 1$, p-подуровень; $l = 2$, d-подуровень; $l = 3$, f-подуровень. Соответственно электроны этих подуровней называются s-, p-, d-, f-электронами. По условию задачи $l = 1$ это p-электрон.

Магнитное квантовое число m_l определяет пространственную ориентацию атомной орбитали в магнитном поле и принимает при данном $l - (2l + 1)$ значений. S-состоянию ($l = 0$) отвечает всегда только одна орбиталь, p-состоянию ($l = 1$) – три орбитали с одинаковой энергией, d-состоянию ($l = 2$) – пять орбиталей, f-состоянию ($l = 3$) – семь орбиталей с одинаковой энергией. В условии задачи

$l = 1$, этому состоянию отвечают три орбитали – p_x , p_y , p_z – соответственно координатным осям.

Итак, запись, отражающая энергетическое состояние электрона при $n = 3$, $l = 1$, $m_l = 0$, будет иметь вид $3p_z$.

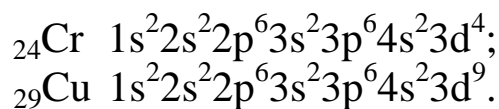
3. Какой энергетический подуровень и почему заполняется электронами раньше: $5s$, или $4d$; $6s$, или $5p$?

Решение. Заполнение электронами энергетических уровней и подуровней подчиняется принципу «минимума энергии», т. е. вначале заполняются орбитали с меньшей энергией. Энергетическое состояние электрона характеризуется главным и орбитальным квантовыми числами, и заполнение орбиталей происходит в последовательности увеличения их суммы ($n + l$). Для $5s$ -орбитали эта сумма равна $5 + 0 = 5$, а для $4d$ -орбитали – $4 + 2 = 6$. Поэтому $5s$ -орбиталь заполняется электронами раньше.

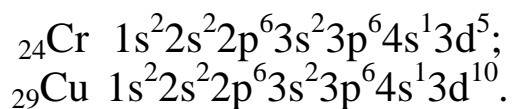
Если сумма главного и орбитального квантовых чисел для двух орбиталей одинакова, то раньше заполняется та, у которой меньше значение главного квантового числа. Так, для $6s$ - и $5p$ -орбиталей эти суммы одинаковы ($6 + 0 = 6$ и $5 + 1 = 6$), поэтому вначале заполняется $5p$ -орбиталь, а потом $6s$.

4. Напишите электронные формулы атомов хрома и меди. Объясните расположение одного s -электрона на четвертом энергетическом уровне.

Решение. У элементов четвертого периода ${}_{24}\text{Cr}$ и ${}_{29}\text{Cu}$, атомы которых имеют четыре энергетических уровня, следовало бы ожидать, что их электронные формулы имеют вид:



Однако в действительности расположение электронов на внешних уровнях другое вследствие «провала» одного из электронов $4s$ -подуровня на $3d$ -подуровень и получения энергетически более выгодного расположения электронов:



5. Дайте характеристику элемента хлора и его соединений (с кислородом и водородом) на основании его положения в Периодической системе элементов.

Решение. Хлор расположен в VII группе главной подгруппы. Хлор – неметалл, на последнем энергетическом уровне семь электронов, высшая степень окисления в кислородных соединениях равна семи. Высший оксид имеет формулу Cl_2O_7 – кислотного характера, его гидроксид является кислотой HClO_4 . Водородное соединение отвечает формуле HCl . Исходя из наличия свободных d-орбиталей на третьем энергетическом уровне, может проявлять в возбужденном состоянии степени окисления 3, 5, 7.

6. Составьте электронные формулы атомов элементов № 20 и № 53. На каких энергетических уровнях и подуровнях находятся валентные электроны?

Решение. Порядковый номер элемента, равный заряду ядра атома, указывает число электронов в структуре атома. Заполнение электронами энергетических уровней и подуровней происходит согласно принципу «минимума энергии».

Цифрой указывается значение главного квантового числа n – энергетический уровень, буквой – значение орбитального квантового числа l – энергетический подуровень. Индекс справа вверху показывает число электронов на данном подуровне. Суммарное число индексов должно совпадать с числом электронов в атоме, то есть с его порядковым номером. При записи электронной формулы используют только главное и орбитальное квантовые числа.

Электронные формулы атомов элементов № 20 и № 53 имеют вид:

№ 20 (${}_{20}\text{Ca}$) – $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2$;

№ 53 (${}_{53}\text{I}$) – $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2, 3d^{10}, 4p^6, 5s^2, 4d^{10}, 5p^5$.

Валентные электроны в атоме расположены на последнем энергетическом уровне и на заполняющемся подуровне. У Ca это $4s^2$, у I – $5s^2 5p^5$. Поскольку у Ca заполняется электронами последним s-подуровень, то он относится к семейству s-элементов, а I – к семейству p-элементов.

7. Определите, каким элементам соответствуют приведенные электронные структуры:

а) $4s^2 3d^6$;

б) $6s^2 5d^1 4f^7$;

в) $5s^2 4d^{10} 5p^2$?

Решение. В электронной формуле главное квантовое число n (пишется цифрой) определяет энергетический уровень и совпадает с номером периода в Периодической таблице Д.И. Менделеева. Число валентных электронов равно номеру группы, в котором находится элемент.

В примере а) $n = 4$, следовательно, элемент находится в четвертом периоде. Число валентных электронов (показатель степени в электронной формуле) равно $2 + 6 = 8$, т. е. элемент расположен в восьмой группе – это железо.

В примере б) $n = 6$ элемент шестого периода заполняется электронами f -подуровень ($7\bar{e}$) при частично заполненном d -подуровне ($1\bar{e}$). Один электрон на d -подуровне имеет лантан № 57, за ним в таблице расположены лантаноиды (№ 58–71, f -элементы) и семь электронов на f -подуровне у гадолиния.

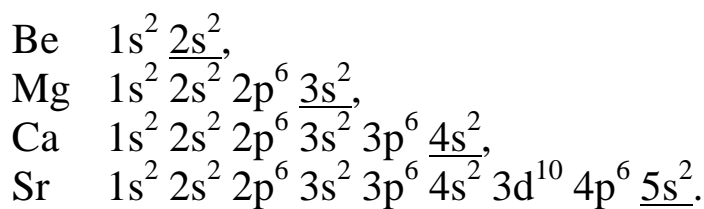
В примере в) $n = 5$ элемент пятого периода. Валентные электроны $2 + 2 = 4$, т. е. это элемент четвертой группы – олово.

8. Заряды ядер элементов в Периодической системе непрерывно увеличиваются, а свойства простых веществ повторяются периодически. Как это объяснить?

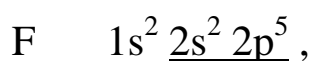
Решение. Д.И. Менделеев заметил, что свойства элементов периодически повторяются с возрастанием значений их массовых чисел. Дальнейшее изучение строения атома показало, что свойства веществ зависят от заряда ядра атомов, и элементы можно систематизировать, основываясь на их электронной структуре. Свойства простых веществ и их соединений зависят от периодически повторяющейся электронной структуры атомов, и «электронные аналоги» являются также и «химическими аналогами».

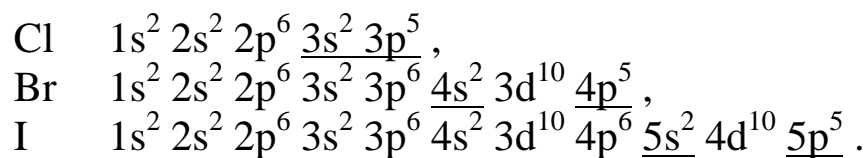
Распишем электронные формулы атомов элементов главных подгрупп второй и седьмой групп.

Элементы второй группы имеют общую электронную формулу валентных электронов ns^2 . Распишем их электронные формулы:



У элементов седьмой группы общая электронная формула валентных электронов $ns^2 np^5$, а полные электронные формулы имеют вид:





Итак, электронные структуры атомов периодически повторяются у элементов одной группы, поэтому периодически повторяются и их свойства, так как они зависят в основном от электронного строения валентных электронов.

3. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ

3.1. Краткие теоретические сведения

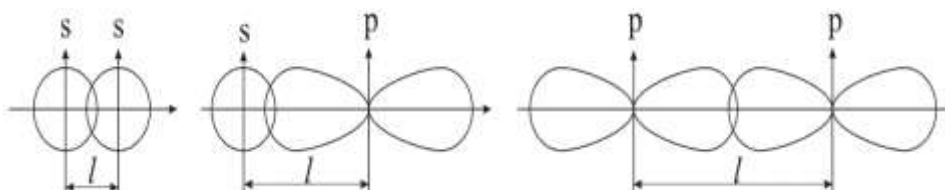
Атомы, соединяясь между собой, образуют простые и сложные вещества. Учение о химической связи – одна из основных проблем химии. Не зная природы химической связи, нельзя понять причины многообразия химических соединений, представить механизм их образования. От природы, характера сил, действующих между атомами, зависят и свойства соединений.

В настоящее время существует множество методов описания и объяснения химической связи. Природа любой связи едина, она имеет электрическое происхождение, так как при образовании любой связи обязательно принимают участие электроны.

В природе все вещества находятся в виде молекул, а не в виде атомов, так как энергия молекул ниже, чем энергия исходных атомов. Поэтому можно сказать, что химическая связь является формой выигрыша энергии.

Основными параметрами связи являются ее энергия, длина химической связи, валентный угол.

Длина связи – расстояние между центрами ядер взаимодействующих атомов в молекуле. Она определяется экспериментально, измеряется в ангстремах (Å) или в нанометрах (нм). Ориентировочно оценить длину связи можно, исходя из атомных или ионных радиусов. Примеры определения длины (l) связи:



Энергия, которая выделяется при образовании молекулы AB из атомов A и B , называется энергией связи ($E_{\text{св}}$) и затрачивается для отрыва атомов друг от друга ($E_{\text{разр}}$). Измеряется в кДж/моль.

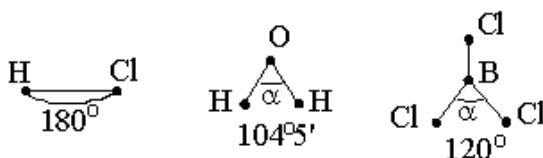


Мерой прочности химической связи является количество энергии, затраченной на ее разрыв:

$$AB = A + B - E_{\text{разр}}; \quad E_{\text{св}} = - E_{\text{разр}}$$

Длина связи и ее энергия – взаимозависимые величины. Чем связь длиннее, тем она менее прочна и наоборот.

Валентный угол (α) – угол между линиями связи в молекуле. Например, в молекулах HCl , H_2O , BCl_3 :

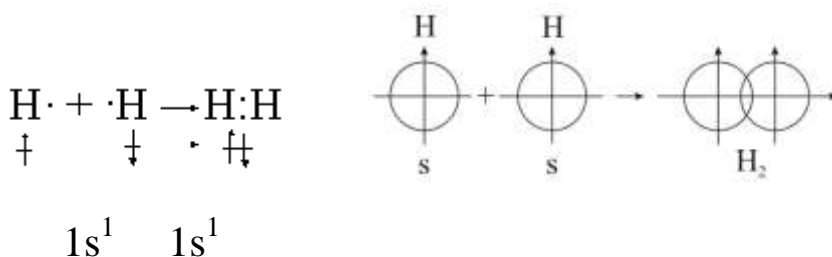


Валентный угол взаимосвязан с пространственной геометрической структурой молекул, характером связи в молекуле.

Ковалентная связь между атомами осуществляется за счет образования общих электронных пар. В раскрытии природы химической связи наибольшее распространение получили два квантово-механических способа расчета систем из ядер и электронов:

- 1) спиновая теория валентности, или метод валентных связей (ВС);
- 2) метод молекулярных орбиталей (ММО).

Американский ученый Льюис предложил изображать химическую связь в виде валентных схем (ВС):



В основе метода валентных связей (ВС) лежат два положения:

- 1) ковалентная связь осуществляется двумя неспаренными электронами с противоположными спинами, которые образуют общую

электронную пару, одновременно принадлежащую двум атомам как одинаковых элементов, так и разных (одноэлектронный механизм);

2) ковалентная связь тем прочнее, чем больше степень перекрывания электронных облаков, которая зависит от размеров электронных облаков, формы орбиталей и способа их перекрывания.

Ковалентная связь образуется не только путем образования общих электронных пар (*одноэлектронный механизм образования связи*), когда каждый атом отдает по 1, 2, 3 или более неспаренных электронов. Возможен и другой механизм образования связи – *двухэлектронный*, или *донорно-акцепторный*, когда один атом предоставляет для образования связи неподеленную электронную пару (донор), а другой атом принимает ее, предоставляя свободную орбиталь (акцептор).

Донорно-акцепторный механизм наиболее часто осуществляется при образовании комплексных соединений.

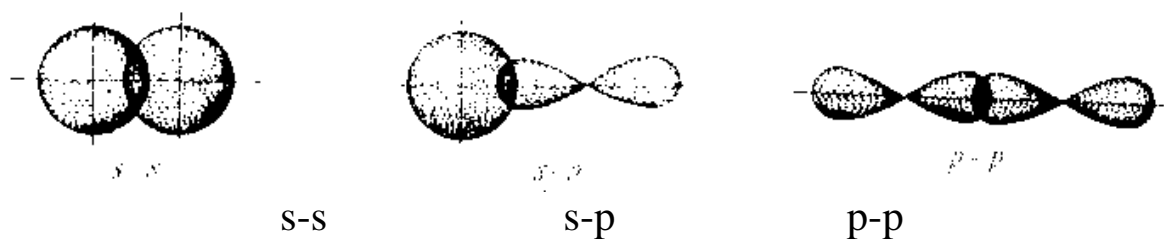
Насыщаемость – это способность атома образовывать ограниченное число ковалентных связей. Свойство насыщаемости, или *ковалентность* элемента, определяется наличием в атоме валентных орбиталей и числом валентных электронов (неспаренных). Число валентных неспаренных электронов может быть увеличено при возбуждении атомов.

Ковалентность атома углерода в невозбужденном состоянии равна 2 ($C 2s^2 2p^2$), а в возбужденном – 4 ($C^* 2s^1 2p^3$). Максимальная ковалентность углерода равна 4. Существует молекула CH_4 (метан), так как атом углерода может предоставить именно четыре неспаренных электрона на образование общих электронных пар.

Направленность – это важнейшее свойство связи, определяющее геометрию молекул, их пространственную структуру. Причина направленности ковалентной связи заключается в том, что перекрывание орбиталей, образующих химическую связь, происходит в направлении их наибольшей плотности. Так как форма атомных орбиталей и их плотность разные, то связь имеет разное направление.

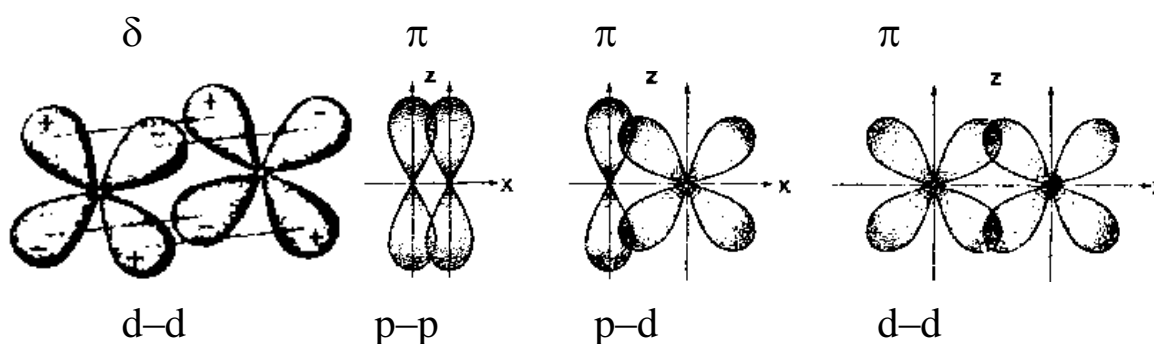
В зависимости от расположения области перекрывания электронных облаков при образовании химической связи различают три вида направленности ковалентной связи, а именно σ -, π -, δ -связи.

1. Область перекрывания электронных облаков лежит вдоль линии, связывающей центры взаимодействующих атомов – это σ -связь, самая прочная и самая распространенная. Там, где имеется одинарная связь, это всегда σ -связь.



2. Область перекрывания электронных облаков лежит в плоскости, перпендикулярной линии, соединяющей центры взаимодействующих атомов и есть две области перекрывания – это π -связь. Она длиннее σ -связи и менее прочна.

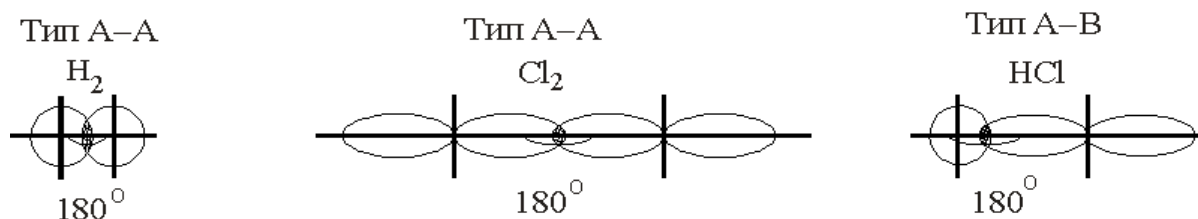
3. Для d-электронных облаков характерно образование δ -связи, которая образуется при перекрывании облаков перпендикулярно плоскости расположения их в пространстве, т. е. перекрываются все четыре лепестка d-облаков. δ -связь осуществляется при кратности связи больше трех. Это очень слабая ковалентная связь.



В зависимости от количества атомов, образующих молекулу, и расположения в пространстве линий связей, существуют молекулы самой разной формы. Рассмотрим некоторые из них:

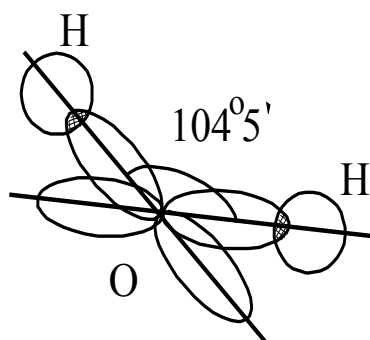
• **линейные молекулы**

Наиболее простая форма образования связи в двухатомных молекулах AA или AB, когда оба атома одновалентны (валентный угол 180°). В этих случаях электронная плотность симметрично распределена или оттянута к более электроотрицательному атому;

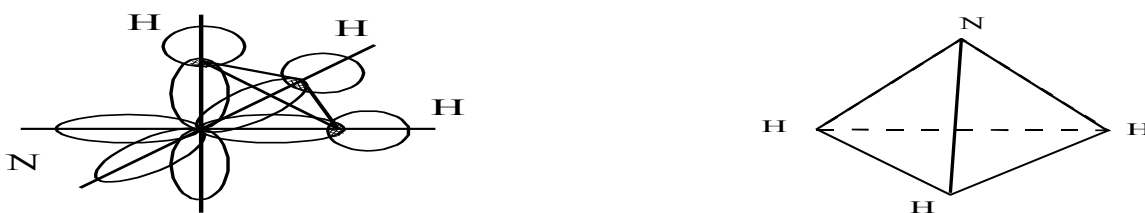


- **угловые молекулы.** Молекулы типа A_2B , например H_2O . У атома кислорода валентными являются 2 неспаренных р-электрона ($O 2s^2 2p^4$). Два р-облака обычно располагаются в пространстве под углом 90° .

Но в молекуле воды валентный угол составляет $104^\circ 5'$. Это объясняется полярностью связи $O-H$, т. е. общее электронное облако оттянуто к более электроотрицательному атому кислорода. На атомах водорода появляется положительный заряд, и они начинают отталкиваться, увеличивая валентный угол;



- **пирамидальные молекулы.** Молекулы типа A_3B , например, NH_3 , PH_3 . Связь в этих молекулах осуществляется тремя неспаренными р-электронными облаками, расположенными под углом 120° по трем координатным осям. Форма молекулы – трехгранная пирамида, построенная на треугольном основании.



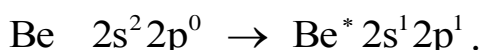
Сложнее происходит образование химической связи у элементов второго периода бериллия, бора, углерода. Здесь участие в образовании связи принимают и s-, и р-электроны. И хотя исходные электронные облака имеют различную форму и энергию, полученные в молекуле связи оказываются равноценными и по длине, и по энергии. Ответ на этот вопрос дает теория гибридизации, разработанная Слейтером и Полингом.

Согласно этой теории, химическая связь образуется за счет перекрывания не чистых, а так называемых «гибридных», смешанных орбиталей. Иначе говоря, при гибридизации первоначальная форма и

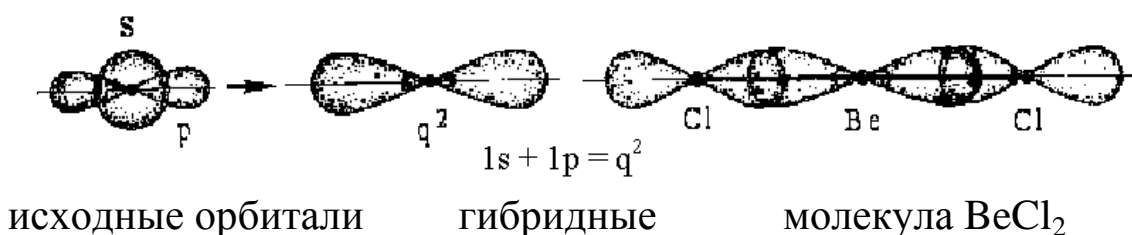
энергия орбиталей изменяются и образуются новые орбитали одинаковой формы и энергии, из одного s-облака и одного p-облака образуются два sp-гибридных облака.



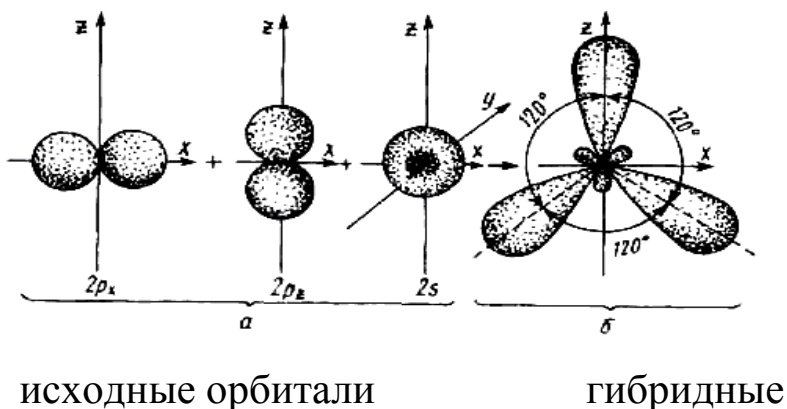
sp-гибридизация. Рассмотрим sp-гибридизацию на примере образования молекулы BeCl_2 .



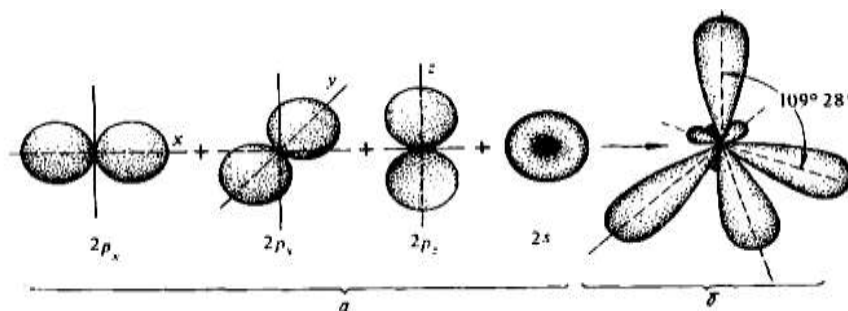
Для образования химической связи атом бериллия Be должен перейти в возбужденное состояние Be^* . Образующийся возбужденный атом Be^* имеет два неспаренных электрона s и p, которые образуют две гибридные sp-орбитали. Атомы хлора $\text{Cl } 3s^2 3p^5$ отдают для образования связи по одному неспаренному p-электрону. В результате их взаимодействия образуется линейная молекула BeCl_2 .



sp²-гибридизация. Комбинация трех орбиталей $1s + 2p = q^3$. Гибридные облака, образующиеся из одного s-облака и двух p-облаков, их три, располагаются в пространстве под углом 120° , образуется плоская треугольная молекула, например, BCl_3 .



sp³-гибридизация. Комбинация четырех орбиталей $1s + 3p = q^4$. Четыре гибридные орбитали располагаются в пространстве под углом $109^{\circ}28'$. Такие молекулы имеют тетраэдрическую форму, например, CH_4 .



исходные орбитали гибридные

Если двухатомная молекула состоит из одинаковых атомов, например, H_2 , Cl_2 , O_2 , то электронное облако, осуществляющее связь, равномерно и симметрично распределено между ядрами, такая связь называется ковалентной *неполярной*.

Если же связь осуществляется между атомами разных элементов (HCl , H_2O , NH_3), то общая электронная пара смещается к одному из атомов, имеющему большую электроотрицательность, и возникает асимметрия в распределении зарядов, такая связь называется ковалентной *полярной*.

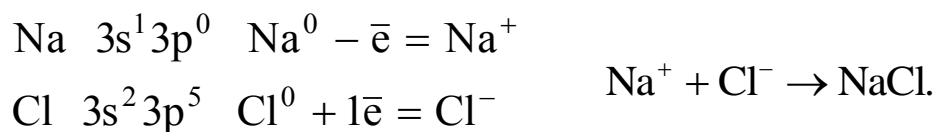
Величину полярности связи и молекул оценивают при помощи дипольных моментов (μ), которые равны произведению длины диполя (l), т. е. расстоянию между центрами положительного и отрицательного заряда в молекуле, на эффективный заряд: $\mu = l \cdot \delta$.

Дипольный момент величина векторная, измеряется в единицах Дебаях (Д) и лежит в пределах от 1 до 11 Д. У неполярных молекул длина диполя $l = 0$, поэтому дипольный момент у них $\mu = 0$. У полярной ковалентной связи $\mu > 0$ и достигает 3,5 Д (молекулы HCl , H_2O , NH_3 . . .). У очень полярной ковалентной связи (или ионной связи) дипольный момент составляет от 3,5 до 11 Д. Чем больше значение дипольного момента, тем полярнее связь и соответственно молекула.

Ионная связь. Химическая связь, осуществляемая путем электростатического притяжения разноименно заряженных ионов, называется электровалентной, или *ионной связью*. Соединения с такой связью называются *ионными*.

Ионную связь можно считать предельным случаем полярной ковалентной связи, когда общая электронная пара полностью оттягивается к более электроотрицательному атому, образуя отрица-

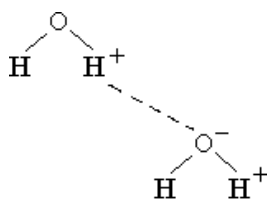
тельный ион. Атом, отдающий электрон, превращается в положительный ион (катион), а присоединяющий электрон в отрицательный ион (анион), например:



Ионная связь, в отличие от ковалентной, *ненаправленная и ненасыщаемая*. Ионы можно представить в виде заряженных сфер, силовые поля которых равномерно распространяются в пространстве. Поэтому ион может притягивать к себе ион противоположного знака в любом направлении – отсюда ненаправленность связи. Взаимодействие друг с другом двух ионов не компенсирует силовые поля полностью, остается способность притягивать ионы и в других направлениях – отсюда ненасыщаемость.

Водородная связь. Водородная связь образуется между положительно поляризованным атомом водорода одной молекулы и отрицательно поляризованным атомом (O, F, N, реже S, Cl и др.) другой молекулы. Водородная связь может быть как межмолекулярной, так и внутримолекулярной. Водородная связь обозначается пунктирной линией. Энергия водородной связи невелика, 17–26 кДж/моль, но, тем не менее, эта связь играет очень важную роль, особенно в биохимии.

Ионы водорода (протоны) молекулы воды взаимодействуют с неподеленной парой электронов кислорода другой молекулы воды так, что получается система:



При этом за счет оттягивания атома водорода одной молекулы атомом кислорода другой молекулы длина связи O – H увеличивается. Объем молекулы H₂O тоже увеличивается, а плотность твердой воды (льда) уменьшается. Поэтому, благодаря наличию водородной связи, лед не тонет в воде, а плавает по ее поверхности.

Многие физические свойства веществ с водородной связью (H₂O, HF) отличаются от общего хода изменения их в ряду аналогов.

Так, летучесть ассоциированных жидкостей мала, а вязкость, теплота парообразования, температура кипения аномально высоки.

Металлическая связь. Металлические структуры обладают некоторыми очень характерными свойствами: очень большие координационные числа 8, 12; высокая электро- и теплопроводность, металлический блеск, непрозрачность для всех видов радиоволн и другое.

Атомы большинства металлов Периодической системы элементов на внешнем энергетическом уровне содержат небольшое число электронов. Валентные электроны в металлах подвижны, легко перемещаются.

Атомы в кристаллических решетках металлов упакованы плотно, находятся близко друг к другу, что ведет к перекрыванию орбиталей внешнего энергетического уровня, созданию единой зоны проводимости. Валентные электроны из-за низкой величины энергии ионизации практически связаны не с отдельными ядрами, а делокализованы и легко обобществляются.

Таким образом, связь, образующаяся в результате электростатического притяжения между положительными ионами металлов и обобществленными валентными электронами, называется металлической.

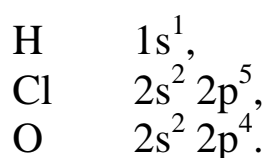
Металлическая связь имеет некоторое сходство с ковалентной, она также основана на обобществлении валентных электронов. Но ковалентная связь – двухэлектронная двухцентровая, а в металлах – многоэлектронная, многоцентровая. Поэтому кристаллы с ковалентной связью хрупки, ломки, а металлы пластичны, так как возможно взаимное смещение ионов и электронов без нарушения связи.

3.2. Примеры решения типовых задач

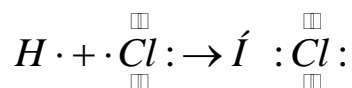
1. Исходя из теории ковалентной связи, изобразите в виде валентных схем строение молекул HCl , H_2O .

Решение. Согласно методу валентных связей (метод ВС), ковалентная связь образуется путем перекрывания электронных облаков неспаренных электронов. Эта связь двухэлектронная, двухцентровая.

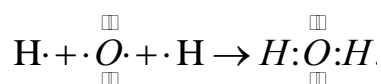
Выпишем валентные электроны атомов, образующих указанные молекулы, и распределим их по орбиталям:



При образовании молекулы HCl происходит перекрывание неспаренных s-электрона атома водорода и p-электрона атома хлора:



В молекуле воды перекрываются два неспаренных p-электрона атома кислорода и два s-электрона атомов водорода:



Во всех случаях у атомов при обобществлении электронов происходит достройка внешнего энергетического уровня до устойчивой двухэлектронной (гелиевой) конфигурации у атомов водорода, или восьмиэлектронной (неоновой) у атомов кислорода и хлора.

2. Почему энергия двойной связи C = C (613,2 кДж) не равна удвоенному значению энергии одинарной связи C – C (348,6 кДж)?

Решение. Энергия связи в значительной мере зависит от способа перекрывания электронных облаков при образовании связи. Если область перекрывания лежит на линии связи – это σ -связь. Если область перекрывания электронных облаков перпендикулярна линии связи, то это π -связь, σ - и π -связи неравноценны по энергии, прочнее σ -связь. Соединяющиеся атомы не могут образовывать между собой более одной σ -связи. Поэтому одинарная связь C–C – это одна σ -связь с энергией 348,6 кДж, π -связь двойной связи C=C равна 264,6 кДж, поэтому энергия двойной связи C=C не равна удвоенному значению одинарной связи C–C.

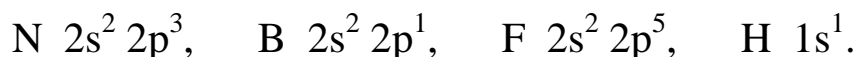
3. Как изменяется полярность связи и прочность молекул в ряду HF, HCl, HBr, HI?

Решение. Если ковалентная связь образована при взаимодействии разных атомов, то электронное облако связи всегда смещается к атому с большей относительной электроотрицательностью, и связь будет полярной, то есть полярность связи зависит от электроотрицательности атомов. Чем больше разность относительных электроотрицательностей, тем полярнее связь. Элементы F, Cl, Br, I находятся в одной группе Периодической системы Д.И. Менделеева. В группе электроотрицательность сверху вниз падает, значит, самый электроотрицательный элемент – фтор, поэтому связь в молекуле HF будет самой полярной.

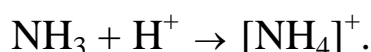
Приведенные в условии задачи молекулы двухатомны, и прочность их определяется прочностью связи водород-галоген. Прочность же связи при прочих равных условиях зависит от длины связи, то есть от радиуса атома галогена. По группе сверху вниз радиусы атомов увеличиваются, длина связи галогена с водородом растет, а прочность связи соответственно падает, так как чем длиннее связь, тем она менее прочна. Уменьшается и прочность молекул.

4. Какие химические связи имеются в ионах $[\text{NH}_4]^+$, $[\text{BF}_4]^-$?

Решение. Напишем валентные электроны взаимодействующих атомов:

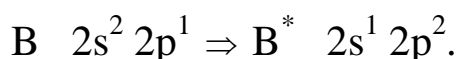


При образовании молекулы аммиака атом азота не исчерпал все валентные возможности, так как у него осталась свободной еще одна пара электронов. При взаимодействии с ионом водорода H^+ , имеющего незанятую $1s$ -орбиталь, образуется еще одна ковалентная связь:

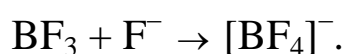


Такой механизм образования химической связи, когда атом-комплексообразователь (азот) предоставляет для образования связи пару электронов, а атом-лиганд – (водород) свободную орбиталь, называется дативным.

Для образования молекулы BF_3 атом бора переходит в возбужденное состояние с тремя неспаренными электронами:



Три образующихся гибридных облака (sp^2 -гибридизация) перекрываются с тремя p -облаками трех атомов фтора, и получается молекула BF_3 . Но у атома бора остается свободная орбиталь, а у иона фтора имеются свободные электронные пары ($\text{F}^0 + 1e^- = \text{F}^-$). Поэтому в ионе $[\text{BF}_4]^-$ четвертая ковалентная связь образуется по донорно-акцепторному механизму:



Атом бора – комплексообразователь – дает для связи пустую орбиталь (акцептор), а ион фтора – лиганд – дает пару электронов (донор).

Итак, в ионах $[\text{NH}_4]^+$ и $[\text{BF}_4]^-$ четыре ковалентные связи образованы разными способами:

- а) одноэлектронный 1:1;
- б) дативный 2:0;
- в) донорно-акцепторный 0:2.

Первая цифра указывает число электронов комплексообразователя, вторая – лиганда. Все четыре связи одинаковы по энергии, длине и другим параметрам, т. е. это не новый тип связи, а разные механизмы образования одной ковалентной связи.

4. ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ И НАПРАВЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

4.1. Краткие теоретические сведения

Выделение или поглощение энергии в ходе реакции зависит от соотношения количества энергии, затраченной на разрыв химических связей в исходных веществах и энергии, выделяющейся при образовании новых химических связей в продуктах реакции.

Изучением превращения энергии в химических реакциях и способностью химических систем совершать полезную работу занимается термохимия. Термохимия используется для предсказания принципиальной возможности протекания химической реакции; вычисления количества энергии, выделенной или затраченной для проведения реакции; изучения равновесия химической системы.

Системой называется тело или группа тел, отделенных от окружающей среды воображаемой или реальной границей раздела. В зависимости от способности системы к обмену энергией и веществом с окружающей средой различают три типа систем.

В изолированной системе отсутствует обмен энергией и веществом. В открытой системе возможен обмен и энергией и веществом. В закрытой системе возможен обмен энергией и невозможен обмен веществом.

Состояние системы определяется термодинамическими параметрами состояния – давлением, концентрацией, температурой, объемом и характеристическими функциями состояния – внутренней энергией U , энтальпией H , энтропией S и энергией Гиббса G . Характеристические функции состояния зависят только от начального и ко-

нечного состояния системы, но не от пути и способа, которыми это состояние достигнуто.

Энергетический эффект химической реакции возникает за счет изменения в системе внутренней энергии U . Внутренняя энергия U – это общий запас энергии системы, состоящий из кинетической энергии движения составляющих ее частиц (молекул, атомов, ионов, электронов и др.) и потенциальной энергии их взаимодействия, за исключением кинетической энергии системы как целого и потенциальной энергии системы в полях внешних сил.

Известны две формы передачи энергии от одной системы к другой. Упорядоченную форму передачи энергии называют работой (A), неупорядоченную – теплотой (Q). Эти функции называют функциями перехода, так как их значения зависят от пути, по которому система перешла из одного состояния в другое.

Количество работы, которое можно получить от системы в самых благоприятных условиях протекания процесса, ограничено (работа является количественной мерой направленного движения частиц, перемещения вещества от одной системы к другой под действием сил), в то время как ограничений по количеству теплоты (теплота – количественная мера хаотического движения частиц данной системы или тела) в пределах общей суммы энергообмена не существует.

Обычно в ходе химической реакции теплота или поглощается, при этом внутренняя энергия системы возрастает ($\Delta U > 0$, эндотермические реакции), или выделяется в окружающую среду, в этих случаях внутренняя энергия системы уменьшается ($\Delta U < 0$, экзотермические реакции).

В любом процессе соблюдается закон сохранения энергии – запас внутренней энергии системы остается постоянным, если отсутствует тепловой обмен с окружающей средой (первый закон термодинамики). Для закрытых систем, уравнение первого закона термодинамики имеет следующий вид:

$$Q = \Delta U + A.$$

Химические реакции обычно протекают при постоянном давлении (например, в открытой колбе) или при постоянном объеме (например, в автоклаве), т. е. являются соответственно изобарными или изохорными процессами.

В изохорном процессе ($V = \text{const}$) поглощенная системой теплота идет полностью на увеличение запаса внутренней энергии, поскольку работа расширения при постоянном объеме равна нулю:

$$A = P \cdot \Delta V = 0; Q_v = \Delta U.$$

В изобарном процессе ($P = \text{const}$) совершается работа против внешнего (атмосферного) давления. Теплота, поглощенная в ходе реакции (Q_p), расходуется на увеличение внутренней энергии ΔU и совершение работы:

$$A = P \cdot \Delta V; Q_p = \Delta U + P \cdot \Delta V \text{ или } Q_p = (U_2 - U_1) + P (V_2 - V_1).$$

Раскроем скобки и сгруппируем члены с одинаковыми индексами:

$$Q_p = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1).$$

Сумму $U + PV$ называют энтальпией системы и обозначают буквой H . Энтальпия (теплосодержание системы) является мерой энергии, накапливаемой веществом при его образовании или нагреве:

$$H = U + PV.$$

Следовательно, $Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$, т. е. теплота, поглощенная системой при постоянном давлении, расходуется на приращение энтальпии системы.

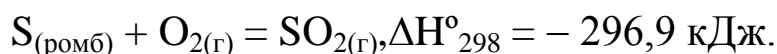
При эндотермических реакциях энтальпия системы увеличивается и $\Delta H > 0$ ($H_2 > H_1$), а при экзотермических реакциях энтальпия системы уменьшается и $\Delta H < 0$ ($H_2 < H_1$).

Таким образом, в изохорном процессе тепловой эффект реакции равен изменению внутренней энергии системы, а в изобарном процессе – изменению энтальпии системы. В термохимии принято, что в том случае, когда в результате реакции теплота выделяется, $\Delta Q > 0$, т. е.

$$Q_v = -\Delta U; Q_p = -\Delta H.$$

Для того чтобы можно было сравнивать тепловые эффекты различных процессов, расчеты обычно относят к 1 молю вещества и условиям, принятым за стандартные: давление 101,3 кПа (1 атм.) и любая температура, чаще всего 298 К (25 °С). Стандартные энергетические эффекты принято обозначать ΔH°_{298} , ΔU°_{298} (кратко ΔH° , ΔU°).

В термохимических расчетах используют термохимические уравнения. В них указывают тепловой эффект реакции, а также фазовое состояние и полиморфную модификацию компонентов реакции: г – газовое, ж – жидкое, к – кристаллическое, т – твердое, р – растворенное и др. Термохимическое уравнение горения ромбической серы в стандартных условиях имеет вид:



Термохимические расчеты проводят, используя стандартные энтальпии (теплоты) образования веществ. Стандартная энтальпия образования $\Delta H^\circ_{\text{обр}}$ – это тепловой эффект реакции образования 1 моля сложного вещества из простых, находящихся в стандартном состоянии. Из определения следует, что стандартные энтальпии образования простых веществ, устойчивых в стандартных условиях (газообразные кислород, водород, жидкий бром, ромбическая сера, графит и др.), приняты равными нулю. Тепловой эффект приведенной выше реакции является энтальпией образования SO_2 ; $\Delta H^\circ(SO_2) = -296,9$ кДж/моль. Стандартные энтальпии образования некоторых веществ приведены в приложении.

В основе термохимических расчетов лежит закон Г.И. Гесса (1840 г.): *тепловой эффект реакции не зависит от пути ее протекания, а зависит лишь от природы и физического состояния реагентов и продуктов реакции. Для расчета тепловых эффектов химических реакций используют следствие из закона Гесса: тепловой эффект реакции равен разности между суммой энтальпий образования продуктов реакции и суммой энтальпий образования исходных веществ с учетом числа молей, участвующих в реакции веществ, т. е.*

$$\Delta H^\circ_{\text{х.р.}} = \sum n \Delta H^\circ_{\text{обр. (продуктов)}} - \sum n \Delta H^\circ_{\text{обр. (исходных веществ)}}.$$

Например, для реакции $aA + bB = cC + dD$ тепловой эффект химической реакции рассчитывается по уравнению

$$\Delta H^\circ_{\text{х.р.}} = [c\Delta H^\circ(C) + d\Delta H^\circ(D)] - [a\Delta H^\circ(A) + b\Delta H^\circ(B)].$$

Реакцию, идущую без воздействия внешних факторов, называют самопроизвольной. Направление, в котором самопроизвольно протекает химическая реакция, определяется совместным действием двух факторов:

- 1) тенденцией к переходу системы в состояние с наименьшей внутренней энергией;
- 2) тенденцией к достижению наиболее вероятного состояния, то есть состояния наибольшего беспорядка.

Мерой первой из этих тенденций для изобарных процессов служит уменьшение энтальпии системы ($\Delta H < 0$). Еще в прошлом веке Бертло и Томсен утверждали, что самопроизвольно могут протекать экзотермические реакции, которые сопровождаются выделением теплоты, то есть уменьшением энтальпии.

Однако некоторые самопроизвольные процессы являются эндотермическими. Например, растворение солей в воде, плавление льда, испарение воды. Следовательно, уменьшение энтальпии не единственный фактор, определяющий возможность протекания реакции.

Все приведенные выше самопроизвольные процессы сопровождаются переходом из упорядоченного состояния частиц в менее упорядоченное. Степень беспорядка, или неупорядоченности, в системе характеризуется функцией состояния системы, называемой энтропией. Энтропия является мерой вероятности состояния системы, ее величина пропорциональна логарифму термодинамической вероятности:

$$S = k \ln W,$$

где $k = \frac{R}{N_A} = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К; W – термодинамическая вероятность состояния системы, т. е. число равновероятных микросостояний, отвечающих данному макросостоянию. Макросостояние характеризуется определенными значениями параметров системы (температуры, давления, объема и т. д.); микросостояние характеризуется опреде-

ленным состоянием каждой частицы, входящей в состав системы (местоположение частицы и ее скорость). Энтропия имеет размерность энергии, деленной на температуру, обычно ее относят к 1 молю вещества (молярная энтропия) и выражают в Дж/моль·К.

В изолированной системе самопроизвольно протекают только те процессы, которые сопровождаются увеличением энтропии, – это одна из формулировок второго начала термодинамики, определяющего направление самопроизвольного протекания процесса.

Энтропия возрастает при плавлении, растворении, кипении, диссоциации молекул и т. п. Напротив, все процессы, в результате которых упорядоченность системы возрастает (конденсация, полимеризация, сжатие, уменьшение числа частиц), сопровождаются уменьшением энтропии.

Рассчитывают изменение стандартной энтропии по уравнению

$$\Delta S^{\circ}_{\text{х.р.}} = \sum n S^{\circ}_{\text{обр. (продуктов)}} - \sum n S^{\circ}_{\text{обр. (исходных веществ)}}.$$

Оба фактора изменения энтальпии и энтропии важны в оценке возможности совершения физического и химического превращения. Эти две величины объединены в уравнение

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S,$$

где ΔG – свободная энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал).

Энергию Гиббса образования относят к 1 молю вещества и обычно выражают в кДж/моль, при этом ΔG° образования простого вещества принимают равной нулю. Изменение свободной энергии Гиббса равно полезной максимальной работе, которую совершает система в изобарно-изотермическом процессе.

Все самопроизвольные физические и химические превращения идут в направлении уменьшения энергии Гиббса. Они могут сопровождаться увеличением или уменьшением энтальпии и энтропии, но энергия Гиббса при этом всегда уменьшается. Реакции, в которых $\Delta G < 0$ идут самопроизвольно в прямом направлении. Если $\Delta G > 0$, то самопроизвольно протекает обратная реакция, а при значении $\Delta G = 0$ система находится в состоянии равновесия.

Для нахождения изменения стандартной энергии Гиббса в реакции должны быть известны изменения стандартных энтальпии и энтропии, а также температура:

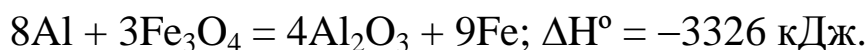
$$\Delta G^{\circ}_{\text{х.р.}} = \Delta H^{\circ}_{\text{х.р.}} - T \cdot \Delta S^{\circ}_{\text{х.р.}}$$

Как и в случае с $\Delta H_{\text{х.р.}}$ и $\Delta S_{\text{х.р.}}$, изменение стандартной энергии Гиббса химической реакции можно рассчитать по уравнению

$$\Delta G^{\circ}_{\text{х.р.}} = \sum n \Delta G^{\circ}_{\text{обр. (продуктов)}} - \sum n \Delta G^{\circ}_{\text{обр. (исходных веществ)}}$$

4.2. Примеры решения типовых задач

1. Вычислите энтальпию (теплоту) образования оксида железа (II, III), исходя из уравнения



Энтальпия образования оксида алюминия равна -1669 кДж/моль.

Решение. В основе термохимических расчетов лежит следствие из закона Гесса:

$$\Delta H^{\circ}_{\text{х.р.}} = \sum n \cdot \Delta H^{\circ}_{\text{продуктов}} - \sum n \cdot \Delta H^{\circ}_{\text{исходных веществ}}$$

Распишем тепловой эффект реакции восстановления железа (II,III), используя это следствие:

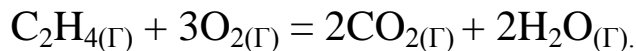
$$\Delta H^{\circ}_{\text{х.р.}} = [(9 \cdot \Delta H^{\circ}(\text{Fe}) + 4 \cdot \Delta H^{\circ}(\text{Al}_2\text{O}_3))] - [(8 \cdot \Delta H^{\circ}(\text{Al}) + \cdot \Delta H^{\circ}(\text{Fe}_3\text{O}_4)].$$

Поскольку энтальпии образования простых веществ равны нулю, а тепловой эффект реакции и энтальпия образования оксида алюминия даны в условии задачи, то можно рассчитать энтальпию образования оксида железа (II, III):

$$-3326 = [9 \cdot 0 + 4 \cdot (-1669)] - (2 \cdot 0 + 3 \Delta H^{\circ}(\text{Fe}_3\text{O}_4)),$$

$$\Delta H^\circ(\text{Fe}_3\text{O}_4) = \frac{4 \cdot (-1669) + 3326}{3} = -1116,7 \text{ кДж/моль.}$$

2. Вычислите изменение энтропии в реакции горения этана:



Решение. Термодинамическая функция энтропия (S) характеризует возможные состояния вещества и их непрерывные изменения. Чем больше таких изменений, тем больше беспорядок в системе, количественной характеристикой которого и служит энтропия.

Энтропия, как и энтальпия, является функцией состояния, т. е. подчиняется закону Гесса и следствию из него:

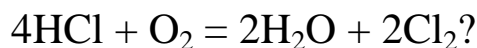
$$\Delta S^\circ_{\text{х.р.}} = \sum n S^\circ_{\text{продукт.}} - \sum n S^\circ_{\text{исход. веществ.}}$$

По условию задачи нужно вычислить ΔS° реакции горения этана. Для этого из таблицы выпишем энтропии образования веществ и подставим их в уравнение:

Вещество	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{Г})$	$\text{O}_2(\text{Г})$	$\text{CO}_2(\text{Г})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{Г})$
S° , Дж/моль·К	219,45	205,03	213,65	188,72

$$\begin{aligned} \Delta S^\circ_{\text{х.р.}} &= [2S^\circ(\text{H}_2\text{O}) + 2S^\circ(\text{CO}_2)] - [S^\circ(\text{C}_2\text{H}_4) + 3S^\circ(\text{O}_2)] = \\ &= (2 \cdot 188,72 + 2 \cdot 213,65) - (219,45 + 3 \cdot 205,03) = -29,80 \text{ Дж/К.} \end{aligned}$$

3. Возможна ли в стандартных условиях реакция



Решение. Для реакций, протекающих при постоянном давлении и температуре, введена термодинамическая функция ΔG – энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал), определяющая влияние энтальпии и энтропии на ход реакции. Энергия Гиббса является функцией состояния системы, расчет ее ведут по формуле

$$\Delta G_{\text{х.р.}}^{\circ} = \Delta H_{\text{х.р.}}^{\circ} - T \Delta S_{\text{х.р.}}^{\circ}$$

По знаку и величине энергии Гиббса можно судить о направлении реакции. Если $\Delta G^{\circ} < 0$, возможно самопроизвольное протекание реакции в прямом направлении.

Чтобы ответить на вопрос, поставленный в условии задачи, необходимо рассчитать энергию Гиббса реакции горения хлороводорода. Выпишем из справочных таблиц необходимые данные:

Вещество	HCl (Г)	O ₂ (Г)	Cl ₂ (Г)	H ₂ O (Г)
ΔH° , кДж/моль	-92,31	0	0	-241,83
S° , Дж/моль·К	-186,68	205,03	222,95	188,72

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{х.р.}}^{\circ} &= [2\Delta H^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) + 2\Delta H^{\circ}(\text{Cl}_2)] - [4\Delta H^{\circ}(\text{HCl}) + \Delta H^{\circ}(\text{O}_2)] = \\ &= [(2 \cdot (-241,83) + 2 \cdot 0) - [4 \cdot (-92,31) + 0]] = -112 \text{ кДж}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{х.р.}}^{\circ} &= [2S^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) + 2S^{\circ}(\text{Cl}_2)] - [4S^{\circ}(\text{HCl}) + 3S^{\circ}(\text{O}_2)] = \\ &= (2 \cdot 188,72 + 2 \cdot 222,95) - (4 \cdot 186,68 + 205,03) = -130 \text{ Дж/К} = \\ &= -0,13 \text{ кДж/К}, \end{aligned}$$

$$\Delta G_{\text{х.р.}}^{\circ} = \Delta H_{\text{х.р.}}^{\circ} - T \Delta S_{\text{х.р.}}^{\circ}$$

$$\Delta G_{\text{х.р.}}^{\circ} = (-112) - 298 \cdot (-0,13) = -73,26 \text{ кДж}.$$

Энергия Гиббса химической реакции меньше нуля, следовательно, в стандартных условиях эта реакция возможна.

4. При какой температуре наступит равновесие в системе $\text{BaO}_{(\text{кр.})} + 0,5 \text{ O}_{2(\text{Г})} \rightleftharpoons \text{BaO}_{2(\text{кр.})}$, если $\Delta H_{\text{х.р.}}^{\circ} = -81,51 \text{ кДж}$, а $\Delta S_{\text{х.р.}}^{\circ} = -0,11 \text{ кДж/К}$?

Решение. В состоянии равновесия энергия Гиббса равна нулю, $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$, если $\Delta G = 0$, то $\Delta H = T \Delta S$. Из этого равенства можно рассчитать температуру, при которой наступит равновесие в системе:

$$T_{\text{р}} = \frac{\Delta H^{\circ}}{\Delta S^{\circ}}; T_{\text{р}} = \frac{-81,51}{-0,11} = 741,9 \text{ К, или } 468,9 \text{ }^{\circ}\text{C}.$$

5. СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

5.1. Краткие теоретические сведения

С помощью химической термодинамики можно определить направление любой химической реакции при заданных условиях. Термодинамика, однако, ничего не может сказать о том, осуществима ли данная реакция на практике и за какое время она закончится.

Раздел химии, посвященный изучению скорости химических реакций, механизмов их протекания и факторов, влияющих на скорость реакции, называется *химической кинетикой*.

Вещества, образующие систему, могут находиться в твердом, жидком или газообразном агрегатных состояниях. Система, между частями которой нет поверхности раздела, а свойства одинаковы в любых точках, называется *гомогенной*. Если части системы разграничены поверхностями раздела, на которых происходит скачкообразное изменение некоторых свойств, то такие системы относят к *гетерогенным*. Любая гетерогенная система состоит из нескольких фаз. *Фаза* – гомогенная часть гетерогенной системы, ограниченная от других частей поверхностью раздела и может быть образована одним или несколькими составляющими фазу веществами.

Реакционным пространством гомогенных реакций является объем, занимаемый реагентами. В этом случае при неизменном объеме системы *скорость гомогенной реакции равна изменению концентрации исходных веществ или продуктов реакции в единицу времени*.

$$\bar{V} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta \tau} \text{ – средняя скорость реакции;}$$

$$V = \pm \frac{dC}{d\tau} \text{ – истинная (мгновенная) скорость реакции,}$$

где C – концентрация вещества, моль/л; ΔC – изменение концентрации веществ, моль/л; τ – промежуток времени; dC – бесконечно малое изменение концентрации; $d\tau$ – бесконечно малый промежуток времени.

Знак плюс в уравнении скорости необходим в том случае, если C – концентрация продуктов реакции ($dC/d\tau > 0$ и $V > 0$), и минус, если скорость определяется по изменению концентрации исходных веществ

($dC/d\tau < 0$ и $V > 0$). При таком выборе знаков скорость реакции – величина всегда положительная.

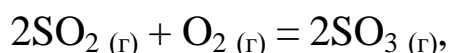
Скорость реакции зависит от природы и концентрации реагирующих веществ, температуры, присутствия катализатора и других факторов.

При протекании химической реакции необходимым (но недостаточным) условием взаимодействия веществ является столкновение частиц между собой. При одной и той же температуре число столкновений растет с увеличением числа реагирующих частиц в единице объема, то есть с возрастанием концентрации реагентов.

Зависимость *скорости* химической реакции *от концентрации* определяется законом действующих масс (1864–1867 гг. Гульдберг и Вааге): *скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в степени, равные стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.*

Скорость реакции выражается в различных единицах: моль·л⁻¹·с⁻¹, моль·см⁻³·с⁻¹, Па·с⁻¹ и др.

Так, для гомогенной реакции



$$V_1 = k_1 [\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2] - \text{скорость прямой реакции};$$

$$V_2 = k_2 [\text{SO}_3]^2 - \text{скорость обратной реакции},$$

где k_1, k_2 – константы скорости реакции, равные скорости реакции при концентрации веществ 1 моль/л.

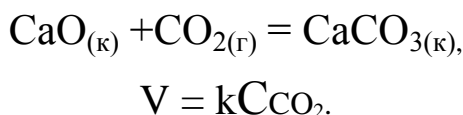
Константа скорости зависит от природы реагирующих веществ, температуры, способа выражения концентрации, но не зависит от величины концентрации реагирующих веществ. Гетерогенные реакции идут на поверхности раздела фаз, и их скорость зависит от величины этой поверхности (S). Например, скорость гетерогенной реакции с участием твердого вещества и реагента, находящегося в газообразном состоянии или в растворе, описывается уравнением

$$V = kCS,$$

где C – концентрация реагента.

Обычно при записи кинетического уравнения символ S опускают. Таким образом, *первой особенностью гетерогенных реакций является влияние на скорость процессов площади реакционной поверхности.*

Если реакция идет на поверхности твердого вещества, то понятие «концентрация твердого вещества» в данном случае не имеет физического смысла. Конечно же, скорость реакции зависит от степени дисперсности (раздробленности) этого вещества, но это не находит отражения в законе действия масс. Отсюда следует вторая особенность гетерогенных реакций, которая заключается в том, что *концентрации твердых веществ не включаются в кинетические уравнения, так как они постоянны*, например:



Скорость химической реакции с ростом *температуры* почти всегда увеличивается, так как при этом возрастает энергия сталкивающихся частиц и повышается вероятность того, что при столкновении произойдет химическое превращение. Для количественного описания температурных эффектов в химической кинетике используются два основных соотношения – правило Вант-Гоффа и уравнение Аррениуса.

Правило Вант-Гоффа: при повышении температуры на каждые десять градусов скорость реакции возрастает примерно в 2–4 раза:

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

где T_1 , T_2 – начальная и конечная температура; γ – температурный коэффициент, принимающий значения от 2 до 4.

В широком интервале температур достаточно точным является уравнение Аррениуса:

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}},$$

или в логарифмической форме

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT},$$

где k – константа скорости; A – предэкспоненциальный множитель, отражающий частоту столкновений и ориентацию реагирующих час-

тиц; e – основание натурального логарифма; T – температура; E_a – энергия активации (*минимальная энергия по сравнению со средней, которую надо сообщить молекулам, чтобы они стали активными*); R – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/моль · К.

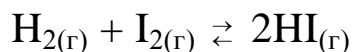
Сильную зависимость скорости химической реакции от температуры нельзя объяснить просто увеличением числа столкновений молекул между собой с ростом температуры. Причина заключается в резком возрастании с ростом температуры числа активных молекул и числа «успешных столкновений», т. е. столкновений, которые заканчиваются образованием продуктов реакции. При повышении температуры существенно увеличивается доля молекул с энергией равной или выше, чем энергия активации реакции E_a (активные молекулы образуются из обычных при поглощении энергии), что приводит к существенному увеличению скорости реакции. Энергия активации входит в уравнение Аррениуса в качестве показателя степени, *поэтому даже небольшое уменьшение энергии активации приводит к значительному возрастанию скорости реакции.*

Катализатор – это вещество, ускоряющее химические реакции, но не испытывающее в результате химические превращения. *Катализ* – явление изменения скорости реакции в присутствии катализаторов. Если компоненты реакции и катализатор находятся в одной фазе, катализ называется *гомогенным*, если в разных фазах – *гетерогенным*.

Главная причина ускоряющего действия катализатора в гомогенных реакциях состоит в том, что он снижает энергию активации реакции за счет образования промежуточных соединений с исходными веществами и тем самым изменяет путь реакции. При снижении энергии активации реакции в случае положительного катализа значительно возрастает число активных молекул, и вследствие этого резко возрастает скорость реакции. В случае отрицательного катализа возрастает энергия активации, уменьшается число активных молекул, падает скорость реакции.

Для гетерогенного катализа с участием твердых катализаторов существует адсорбционная теория. На поверхности катализатора имеются активные центры, атомы которых обладают ненасыщенными валентностями, благодаря этому образуются неустойчивые поверхностные промежуточные соединения с веществом жидкой или газообразной фазы. Скорость такой каталитической реакции определяется скоростью реакции в адсорбционном слое.

Химическое равновесие. Под химическим равновесием понимают такое состояние обратимой реакции, при котором скорости прямой и обратной реакции равны между собой ($V_1 = V_2$ – кинетическое условие химического равновесия, $\Delta G = 0$ – термодинамическое условие равновесия). Для обратимой реакции



в состоянии равновесия выполняется соотношение

$$k_1[\text{H}_2][\text{I}_2] = k_2[\text{HI}]^2, \quad K_p = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]},$$

где $[\text{H}_2]$, $[\text{I}_2]$, $[\text{HI}]$ – концентрации веществ в момент равновесия; K_p – константа химического равновесия. Она зависит от температуры, природы реагирующих веществ, но не зависит от их концентрации.

Химическое равновесие неизменно при постоянстве внешних параметров (давления, концентрации, температуры – *это интенсивные параметры системы*). Изменение этих условий приводит к нарушению равновесия. Но через некоторое время снова наступает равенство скоростей прямой и обратной реакций и устанавливается новое состояние равновесия (*уже при других значениях параметров*). Значение константы равновесия при этом остается неизменным. Переход системы из одного состояния равновесия в другое называется смещением равновесия.

Направление смещения равновесия в зависимости от изменения концентрации, температуры и давления определяется принципом Ле Шателье: *если изменить одно из условий, определяющих положение равновесия (давление, концентрацию, температуру), то в системе усилятся те процессы, которые ослабляют произведенные изменения.*

В соответствии с принципом Ле Шателье нагревание смещает равновесие в сторону реакции, идущей с поглощением тепла; при повышении давления равновесие смещается в сторону реакции, сопровождающейся уменьшением объема системы; увеличение концентрации исходного вещества смещает равновесие в сторону прямой реакции, увеличение концентрации продукта реакции – в обратном направлении.

Таблица 1 – Химическое равновесие и условия его смещения

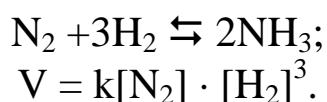
Показатель	Изменение условий	Направление смещения
Температура	Повышение	Смещается в сторону эндотермической реакции
	Понижение	Смещается в сторону экзотермической реакции
Давление	Повышение	Смещается в сторону реакции, идущей с уменьшением объема
	Понижение	Смещается в сторону реакции, идущей с увеличением объема
Концентрация исходных веществ	Повышение	Смещается в сторону продуктов реакции
	Понижение	Смещается в сторону исходных веществ
Концентрация продуктов реакции	Повышение	Смещается в сторону исходных веществ
	Понижение	Смещается в сторону продуктов реакции

5.2. Примеры решения типовых задач

1. Как изменится скорость реакции образования аммиака $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$, если увеличить давление в системе в два раза и объем газовой смеси в три раза?

Решение. Для того чтобы началась химическая реакция, необходимо выполнение условия $\Delta G < 0$. Это условие необходимо, но недостаточно. Оно указывает на то, что нет энергетического запрета на протекание реакции, однако скорость ее может быть настолько мала, что реакция практически не идет.

По условию задачи меняется объем и давление в системе, которые тесно связаны с изменением концентрации компонентов реакции. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ выражает закон действующих масс. Запишем уравнение реакции и по закону действующих масс выразим скорость реакции:



Чтобы увеличить давление в системе в два раза, можно в два раза уменьшить объем, при этом во столько же раз увеличится концентрация каждого компонента, и скорость реакции в этих случаях будет представлена формулой

$$V' = k' 2[N_2] \cdot (2[H_2])^3 = k' 16 [N_2][H_2]^3.$$

Найдем отношение скоростей реакций до и после увеличения давления:

$$\frac{V'}{V} = \frac{k' \cdot 16[N_2] \cdot [H_2]^3}{k \cdot [N_2] \cdot [H_2]^3} = 16.$$

Таким образом, при увеличении давления в два раза скорость реакции увеличится в 16 раз.

Увеличение объема газовой смеси в три раза равносильно уменьшению концентрации компонентов во столько же раз, и скорость реакции будет представлена формулой

$$V' = k' \frac{[N_2]}{3} \cdot \frac{[H_2]^3}{3} = k' \frac{1}{81} [N_2][H_2]^3.$$

Найдем отношение скоростей до и после увеличения объема:

$$\frac{V'}{V} = \frac{k' \cdot 1[N_2] \cdot [H_2]^3}{k \cdot 81[N_2] \cdot [H_2]^3} = \frac{1}{81}.$$

Итак, при увеличении объема газовой смеси в три раза скорость химической реакции уменьшится в 81 раз.

2. Вычислите температурный коэффициент скорости реакции, зная, что с повышением температуры на 60 °С скорость возрастает в 128 раз.

Решение. Зависимость скорости химической реакции от температуры выражается эмпирическим правилом Вант-Гоффа

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

где V_{T_2} – скорость реакции при температуре t_2 ; V_{T_1} – скорость реакции при температуре t_1 ; γ – температурный коэффициент скорости реакции:

$$V_{T_2} = V_{T_1} \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}; \quad 128 = \gamma^{\frac{60}{10}}; \quad 128 = \gamma^6; \quad \gamma = 2.$$

3. Равновесие системы $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$ установилось, когда концентрации компонентов (моль/л) были следующие: $[\text{SO}_2]_{\text{равн.}} = 0,6$; $[\text{O}_2]_{\text{равн.}} = 0,24$; $[\text{SO}_3]_{\text{равн.}} = 0,21$. Вычислите константу равновесия этой реакции и исходные концентрации кислорода и диоксида серы.

Решение. Химическим равновесием называется такое состояние, при котором скорости прямой и обратной реакций равны. Характеризуется химическое равновесие константой (K), которая имеет вид

$$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3,$$

$$K = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]} = \frac{0,21^2}{0,6^2 \cdot 0,24} = 0,51.$$

Чтобы рассчитать исходные концентрации кислорода и оксида серы(IV), необходимо найти, сколько этих компонентов было израсходовано на получение 0,21 моль оксида серы (VI) и сложить с равновесными концентрациями. Согласно уравнению реакции, для получения 2 моль оксида серы (VI) требуется 2 моль оксида серы (IV), а для получения 0,21 моль оксида серы (VI) – X моль оксида серы (IV). Отсюда

$$X = \frac{0,21 \cdot 2}{2} = 0,21 \text{ моль.}$$

Итак, $[\text{SO}_2]_{\text{изр.}} = 0,21$ моль/л.

На получение SO_3 было израсходовано 0,21 моль SO_2 , тогда

$$[\text{SO}_2]_{\text{исх.}} = [\text{SO}_2]_{\text{равн.}} + [\text{SO}_2]_{\text{изр.}} = 0,6 + 0,21 = 0,81 \text{ моль/л,}$$

$$[\text{SO}_2]_{\text{исх}} = 0,81 \text{ моль/л.}$$

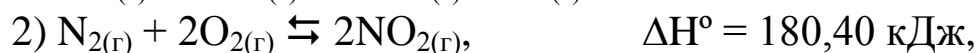
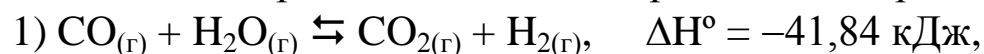
Для получения 2 моль SO_3 требуется 1 моль O_2 .

Для получения 0,21 моль SO_3 – X моль O_2 .

$$X = \frac{0,21 \cdot 1}{2} = 0,105 \text{ моль. Итак, } [\text{O}_2]_{\text{изр.}} = 0,105 \text{ моль/л.}$$

$$[\text{O}_2]_{\text{исх.}} = [\text{O}_2]_{\text{равн.}} + [\text{O}_2]_{\text{изр.}} = 0,24 + 0,105 = 0,345 \text{ моль/л.}$$

4. В каком направлении сместится равновесие в реакциях



при повышении температуры, понижении давления и увеличении концентрации водорода и кислорода?

Решение. Химическое равновесие в системе устанавливается при постоянстве внешних параметров (P, C, T и др.). Если эти параметры меняются, то система выходит из состояния равновесия и начинает преобладать прямая или обратная реакция. Влияние различных факторов на смещение равновесия отражено в принципе Ле Шателье: «Если на систему, находящуюся в равновесии, оказать какое-либо воздействие, то равновесие сместится в таком направлении, чтобы оказанное воздействие уменьшилось». Используем этот принцип для решения задачи.

При повышении температуры равновесие смещается в сторону эндотермической реакции, т. е. реакции, идущей с поглощением тепла. Первая и третья реакции – экзотермические ($\Delta H^\circ < 0$), следовательно, при повышении температуры равновесие сместится в сторону обратной реакции, а во второй реакции ($\Delta H^\circ > 0$) – в сторону прямой реакции.

При понижении давления равновесие смещается в сторону увеличения числа моль газов, то есть в сторону большего давления. В первой и третьей реакциях в левой и правой частях уравнения одинаковое число моль газов (2–2 и 1–1 соответственно). Поэтому изменение давления не вызовет смещения равновесия в системе. Во второй реакции в левой части 3 моль газов, в правой – 2 моль, поэтому при понижении давления равновесие сместится в сторону обратной реакции.

При увеличении концентрации компонентов реакции равновесие смещается в сторону их расхода. В первой реакции водород находится в продуктах, и увеличение его концентрации ускорит обратную реакцию, в ходе которой он расходуется. Во второй реакции кислород и третьей водород входят в число исходных веществ, поэтому увеличение их концентрации смещает равновесие в сторону прямой реакции, идущей с расходом водорода и кислорода.

5. Рассчитайте изменение константы скорости реакции, имеющей энергию активации 191 кДж/моль, при увеличении температуры от 330 до 400 К.

Решение. Зависимость константы скорости реакции от температуры определяется уравнением Аррениуса

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}, \text{ или } 2,3 \lg K = \ln A - \frac{E_a}{RT}.$$

Логарифм отношения констант скоростей реакции при температурах T_2 и T_1 соответственно равен

$$\lg \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = \frac{E_a}{2,3RT} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right),$$

где $R = 8,31$ Дж/(моль·К) – молярная газовая постоянная.

Подставив в это уравнение данные из условия задачи, получим

$$\lg \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = \frac{191 \cdot 10^3}{19,1} \left(\frac{1}{330} - \frac{1}{400} \right) = 5.$$

Следовательно, $\frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = 10^5$.

6. Энергия активации распада метана в отсутствие катализатора равна 331,0 кДж/моль, а с катализатором – 230,0 кДж/моль. Во сколько раз возрастет скорость реакции в присутствии катализатора, если реакция протекает при 1000 К?

Решение. Действие катализатора объясняется тем, что при его участии образуются нестойкие промежуточные соединения (активированные комплексы), распад которых приводит к образованию продуктов реакции. При этом энергия активации реакции понижается и активными становятся молекулы, энергия которых была недостаточна для протекания реакции в отсутствие катализатора. Обозначим энергию активации без катализатора через E_a , а с катализатором – E'_a , соответствующие константы скорости обозначим через K и K' . Используя уравнение Аррениуса, находим

$$\lg \frac{K'}{K} = \frac{E_a - E'_a}{2,3RT};$$

$$\lg \frac{K'}{K} = \frac{(331,0-230,0) \cdot 10^3}{2,303 \cdot 8,314 \cdot 1000} = 5,27.$$

Окончательно находим

$$\frac{K'}{K} = 1,862 \cdot 10^5.$$

Таким образом, снижение энергии активации на 101 кДж привело к увеличению скорости реакции в 186 тысяч раз.

7. Вычислите равновесные концентрации водорода и йода при температуре 600 К в реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$, если их начальные концентрации составляют 0,03 моль/л, а равновесная концентрация йодистого водорода равна 0,04 моль/л. Найдите константу равновесия и величину энергии Гиббса реакции при этой температуре.

Решение. На образование двух моль HI в соответствии с уравнением реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$ идет один моль H_2 и один моль I_2 , поэтому для образования 0,04 моль HI требуется 0,02 моль H_2 и 0,02 моль I_2 , отсюда их равновесные концентрации составляют $0,03 - 0,02 = 0,01$ моль.

Для расчета константы равновесия после написания выражения в общем виде подставим в это выражение численные данные:

$$\hat{E} = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]} = \frac{0,04^2}{0,01 \cdot 0,01} = \frac{4 \cdot 10^{-2} \cdot 4 \cdot 10^{-2}}{10^{-2} \cdot 10^{-2}} = \frac{16 \cdot 10^{-4}}{10^{-4}} = 16.$$

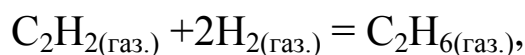
Далее рассчитываем изменение энергии Гиббса этого процесса, используя связь величины ΔG и K :

$$\Delta G = -RT \cdot \ln \cdot K = -2,303 \cdot RT \cdot \lg K;$$

$$\begin{aligned} \Delta G &= -2,303 \cdot 8,314 \cdot 600 \cdot \lg 16 = -2,303 \cdot 8,314 \cdot 600 \cdot 1,204 = \\ &= -13830 \text{ Дж} = -13,830 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Итак, равновесные концентрации водорода и йода равны 0,01 моль/л, константа равновесия равна 16, величина энергии Гиббса равна $-13,830$ кДж.

8. Найдите константу равновесия при температуре 25 °С реакции:



если

$$\Delta H^{\circ} = -324,2 \text{ кДж} \text{ и } \Delta S^{\circ} = -10,22 \text{ Дж/К.}$$

Решение. Связь между константой равновесия в стандартных условиях и стандартной энергией Гиббса реакции выражается уравнением

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K;$$

$$\Delta G^{\circ} = -2,3 \cdot 8,3 \cdot 298 \cdot \lg K.$$

Стандартный изобарный потенциал связан со стандартными значениями энтальпии и энтропии реакции соотношением

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \Delta S^{\circ}.$$

Найдем величину энергии Гиббса из данных задачи, переведя ΔH° в джоули:

$$\Delta G^{\circ} = -324200 - 298 \cdot (-10,22) = -321155 \text{ Дж.}$$

Теперь, пользуясь найденным значением, рассчитаем $\lg K$ в кДж/моль:

$$\lg K = \frac{\Delta G^{\circ}}{2,3 \cdot 8,31 \cdot 298} = \frac{-321,155}{5688,8} = +0,0575;$$

$$\frac{\Delta G^{\circ}}{2,3 \cdot 8,31 \cdot 298} = \frac{-327,245}{5688,8} = +0,0575.$$

Используя таблицу антилогарифмов, находим значение $K = 1,139$.

6. РАСТВОРЫ

6.1. Краткие теоретические сведения

Способы выражения состава растворов. Растворами называются многокомпонентные однородные термодинамически устойчивые системы переменного состава. Раствор состоит из растворителя, рас-

творенного вещества и продуктов их взаимодействия. Одной из важнейших характеристик раствора является его концентрация.

Концентрацией раствора называется содержание растворенного вещества в определенной массе или объеме раствора (растворителя).

В химической практике используются различные способы количественного выражения состава раствора.

1. *Массовая доля растворенного вещества* $\omega_{(в-ва)}$ (безразмерная величина) равна отношению массы растворенного вещества к массе всего раствора:

$$\omega_{(в-ва)} = \frac{m_{(в-ва)}}{m_{(р-ра)}} = \frac{m_{(в-ва)}}{m_{(в-ва)} + m_{(р-ля)}} = \frac{m_{(в-ва)}}{\rho \cdot V},$$

где $\omega_{(в-ва)}$ – массовая доля растворенного вещества, выраженная в долях единицы; $m_{(в-ва)}$ – масса растворенного вещества, г; $m_{(р-ра)}$ – масса раствора, г; $m_{(р-ля)}$ – масса растворителя, г; ρ – плотность раствора, г/см³; V – объем раствора, см³.

Массовую долю можно выразить также в процентах (%):

$$\omega_{(в-ва)} = \frac{m_{(в-ва)} \cdot 100}{m_{(р-ра)}} = \frac{m_{(в-ва)} \cdot 100}{m_{(в-ва)} + m_{(р-ля)}} = \frac{m_{(в-ва)} \cdot 100}{\rho \cdot V}.$$

Существует также следующее определение процентной концентрации – это число граммов растворенного вещества, содержащееся в 100 г раствора ($\omega\%$, или $C\%$).

2. *Молярная концентрация* (C_m) определяется числом молей растворенного вещества в 1000 г растворителя.

$$C_m = \frac{m(B)}{M(B)m(L)}, \text{ моль/кг},$$

где $m(B)$ – масса растворенного вещества В, г; $M(B)$ – молярная масса вещества В, г/моль; $m(L)$ – масса растворителя, г.

3. *Молярная концентрация* или молярность (C_m , или M), определяется количеством вещества в молях, содержащегося в 1 дм³ (1 л раствора).

$$C_m = \frac{m(B)}{M(B) \cdot V} \cdot 1000, \text{ моль/дм}^3 \text{ (моль/л)},$$

где m (В) – масса растворенного вещества В, г; M (В) – молярная масса вещества В, г/моль; V – объем раствора, см³; 1000 – коэффициент перевода миллилитров в литры.

Вместо обозначения моль/дм³ допускается обозначение – М (после числа). Например, раствор с молярной концентрацией сульфата калия C_M (K₂SO₄) = 1 моль/дм³ может быть обозначен как 1М K₂SO₄ (одномолярный раствор сульфата калия в воде). Аналогично записи 0,1М, 0,01М и 0,001М означают соответственно деци-, санти- и миллимолярный растворы.

4. *Молярная концентрация эквивалентов*, или *нормальная концентрация* ($C_{\text{ЭКВ}}$ или н.), соответствует количеству эквивалента вещества (моль эквивалентов), содержащегося в 1 дм³ раствора.

$$C_{\text{ЭКВ}}(\text{В}) = \frac{m(\text{В}) \cdot 1000}{f_{\text{ЭКВ}}(\text{В}) \cdot M(\text{В}) \cdot V} \text{ моль/дм}^3,$$

где в знаменателе записана молярная масса эквивалента, равная произведению фактора эквивалентности ($f_{\text{ЭКВ}}$), молярной массы вещества (M) и объема раствора (V).

Для обозначения размерности молярной концентрации эквивалентов вместо моль/дм³ допускается использовать сокращение н. (после числа). Например, раствор с молярной концентрацией эквивалента серной кислоты $C_{\text{ЭКВ}}$ (H₂SO₄) = 1 моль/дм³ может быть обозначен как 1н. H₂SO₄ (однонормальный раствор серной кислоты).

5. *Титр раствора* (T) соответствует числу граммов растворенного вещества в одном см³ раствора и равен

$$T(\text{В}) = \frac{m(\text{В})}{V}, \text{ г/см}^3,$$

где m (В) – масса растворенного вещества, г; V – объем раствора, см³. Например, титр раствора, 100 мл которого содержат 5 г Na₂CO₃, равен

$$T(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{V}; \quad T(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{5}{100} = 0,05 \text{ г/см}^3.$$

Свойства растворов неэлектролитов. Раствор представляет собой гомогенную систему переменного состава. Частицы растворенного вещества и растворителя находятся в беспорядочном тепловом движении и равномерно распределяются по всему объему раствора.

Если поместить в цилиндр концентрированный раствор какого-либо вещества, например, сахарозы, а сверху на него осторожно налить слой более разбавленного раствора, то вначале сахароза и вода будут распределены в объеме раствора неравномерно. Однако через некоторое время молекулы сахарозы и воды вновь равномерно распределятся по всему объему жидкости. Таким образом, возникает направленное перемещение сахарозы из концентрированного раствора в разбавленный, а воды – из разбавленного раствора в концентрированный; каждое вещество переносится при этом туда, где его концентрация меньше. Такой *самопроизвольный процесс перемещения вещества, приводящий к выравниванию его концентрации, называется диффузией*.

В рассмотренном примере частицы растворителя и растворенного вещества диффундируют в противоположных направлениях. Такой случай называется *встречной, или двусторонней диффузией*.

Иная картина наблюдается, если два раствора разделить пористой *полупроницаемой перегородкой (мембраной)*, через которую растворитель может проходить, а растворенное вещество не может. Если в сосуд из полупроницаемой мембраны, переходящий сверху в узкую трубку налить раствор сахарозы и погрузить этот сосуд в воду, то выравнивание концентраций будет происходить только вследствие перемещения молекул воды, которые в большем количестве диффундируют в раствор, чем обратно. Такая односторонняя диффузия через полупроницаемую мембрану называется *осмосом*.

Осмоз – явление массопереноса растворителя через полупроницаемую мембрану из разбавленного раствора в раствор с более высокой концентрацией вещества.

Осмоз прекратится, когда наступит равновесие между растворителем и раствором, при этом гидростатическое давление станет равным *осмотическому давлению*, которое служит количественной характеристикой осмоса. *Осмотическим называется давление, которое необходимо приложить к раствору, чтобы прекратить осмос, то есть задержать молекулы растворителя от их проникновения в раствор через полупроницаемую мембрану.* Осмотического давления в растворе не существует, оно появляется только тогда, когда раствор отделен от растворителя полупроницаемой перегородкой.

Величина осмотического давления зависит от концентрации раствора и от его температуры, но не зависит ни от природы растворенного вещества, ни от природы растворителя. Растворы с одинако-

вым значением осмотического давления называются *изотоническими*. Зависимость осмотического давления от концентрации и температуры раствора выражается *уравнением Вант-Гоффа*:

$$\pi = C_B RT,$$

где π – осмотическое давление раствора, кПа; C_B – молярная концентрация раствора, моль/л; R – универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/моль·К; T – температура раствора, К.

Пар, находящийся в равновесии с жидкостью, называется *насыщенным*. При данной температуре давление насыщенного пара над каждой жидкостью – величина постоянная. Опыт показывает, что при растворении в жидкости какого-либо вещества давление насыщенного пара этой жидкости понижается. Таким образом, *давление насыщенного пара растворителя над раствором всегда ниже, чем над чистым растворителем при той же температуре*. Разность между этими величинами принято называть *понижением давления пара над раствором* (или *понижением давления пара раствора*). Отношение величины этого понижения к давлению насыщенного пара над чистым растворителем называется *относительным понижением давления пара над раствором*.

Обозначим давление насыщенного пара над чистым растворителем через P_0 , а над раствором через P . Тогда относительное понижение давления пара над раствором будет представлять отношение

$$\frac{(P_0 - P)}{P_0}.$$

При изучении растворов нелетучих жидкостей и веществ в твердом состоянии был установлен закон, связывающий понижение давления пара над разбавленными растворами неэлектролитов с концентрацией (первый закон Ф.М. Рауля 1887 г.): *относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно молярной доле растворенного вещества*.

Математическим выражением закона Рауля является уравнение

$$\frac{(P_0 - P)}{P_0} = X_B,$$

где X_B – молярная доля растворенного вещества.

Индивидуальные вещества характеризуются строго определенными температурами переходов из одного агрегатного состояния в другое (температура кипения, температура плавления, температура сублимации и т. п.).

Иначе обстоит дело с растворами. Присутствие растворенного вещества повышает температуру кипения и понижает температуру замерзания растворов, и тем сильнее, чем концентрированнее раствор. В большинстве случаев из раствора кристаллизуется (при замерзании) или выкипает (при кипении) только растворитель, вследствие чего концентрация раствора в ходе его замерзания или кипения возрастает. Это, в свою очередь, приводит к еще большему повышению температуры кипения и снижению температуры кристаллизации. Таким образом, раствор кристаллизуется и кипит не при определенной температуре, а в некотором температурном интервале. Температуру начала кристаллизации и начала кипения данного раствора называют его температурой кристаллизации и температурой кипения.

Разность между температурами кипения раствора (T_K) и чистого растворителя ($T_{ок}$) называют *повышением температуры кипения раствора* (ΔT_K). Разность между температурами замерзания чистого растворителя ($T_{оз}$) и раствора (T_3) называют *понижением температуры замерзания раствора* (ΔT_3):

$$\Delta T_K = T_K - T_{ок}; \quad \Delta T_3 = T_{оз} - T_3.$$

Всякая жидкость начинает кипеть при той температуре, при которой давление ее насыщенного пара достигает величины внешнего давления. Например, вода при атмосферном давлении 101,3 кПа кипит при 100 °С, потому что при этой температуре давление водяного пара равно 101,3 кПа. Если же растворить в воде какое-нибудь нелетучее вещество, то давление ее пара понизится. Чтобы довести давление пара полученного раствора до 101,3 кПа, нужно нагреть раствор выше 100 °С. Отсюда следует, что температура кипения раствора всегда выше температуры кипения чистого растворителя. Аналогично объясняется и понижение температуры замерзания растворов.

Согласно второму закону Рауля, для разбавленных растворов неэлектролитов повышение температуры кипения ΔT_K и понижение температуры замерзания ΔT_3 пропорциональны концентрации раствора:

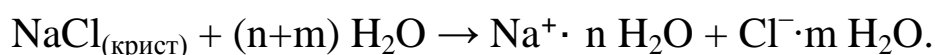
$$\Delta T_K = \mathcal{E} \cdot C_m(B); \quad \Delta T_3 = K \cdot C_m(B).$$

Здесь $C_m(V)$ – моляльная концентрация вещества V ; Θ и K – эбуллиоскопическая и криоскопическая постоянные, зависящие только от природы растворителя, но не зависящие от природы растворенного вещества. Для воды криоскопическая постоянная равна $K = 1,86$; эбуллиоскопическая постоянная равна $\Theta = 0,52$.

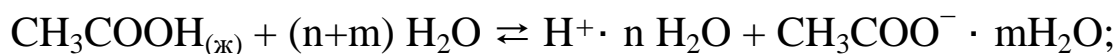
Растворы электролитов. При растворении электролита в воде увеличивается общее число частиц, так как происходит распад электролита на положительно заряженные *катионы* и отрицательно заряженные *анионы* (*электролитическая диссоциация*) в результате сложного физико-химического взаимодействия молекул электролита с полярными молекулами растворителя.

В растворах электролитов происходит отклонение от законов Вант-Гоффа и Рауля. Это отклонение характеризуется *изотоническим коэффициентом* (i), который показывает, во сколько раз осмотическое давление, повышение температуры кипения, понижение температуры замерзания электролита, найденного экспериментально, больше соответствующих значений для растворов неэлектролитов. Значение изотонического коэффициента для растворов электролитов больше 1, для растворов неэлектролитов равно 1. Изотонический коэффициент вводится в уравнения законов Рауля и Вант-Гоффа.

Процесс электролитической диссоциации для соединений с типичной ионной связью может быть записан следующим образом:



Для соединений с ковалентной связью электролитическая диссоциация обратима:



Количественной характеристикой электролитической диссоциации служит *степень диссоциации* α , равная отношению числа диссоциированных молекул $N_{(\text{дисс.})}$ к общему числу молекул $N_{(\text{общ.})}$ электролита в растворе:

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

Степень диссоциации электролита определяется опытным путем и выражается в долях единицы или в процентах. Если $\alpha = 0$, то диссоциация отсутствует, при $\alpha = 1$, или 100 %, электролит полностью распадается на ионы. Следовательно, степень диссоциации в обратной пропорции зависит от концентрации раствора.

Степень диссоциации и изотонический коэффициент связаны между собой соотношением

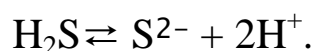
$$\alpha = \frac{i-1}{k-1}.$$

По степени диссоциации все электролиты условно делят на две группы – сильные и слабые. *Сильные электролиты* – растворы, в которых, при сильном разбавлении, присутствуют только ионы ($\alpha \approx 1$, более 30 %). В таком случае растворы сильных электролитов не содержат нейтральных молекул. *Слабые электролиты* – растворы, степень диссоциации которых $\alpha \ll 1$ (менее 3 %), электролиты наряду с ионами содержат и недиссоциированные молекулы.

К *сильным* электролитам относятся растворы таких кислот, как HNO_3 , HCl , HBr , HI , H_2SO_4 , HMnO_4 , а также гидроксидов щелочных и щелочноземельных металлов LiOH , NaOH , KOH , RbOH , CsOH , Ca(OH)_2 , Ba(OH)_2 , Sr(OH)_2 , растворы почти всех растворимых солей.

К *слабым* электролитам относят растворы некоторых минеральных кислот, таких, как H_2CO_3 , H_2S , H_2SO_3 , HCN , HNO_2 , H_3PO_4 , H_2SiO_3 , H_3AsO_3 , H_3AsO_4 , H_3BO_3 , а также растворы почти всех органических кислот; многих гидроксидов двух- и трехвалентных металлов Cu(OH)_2 , Cr(OH)_3 , Al(OH)_3 , Fe(OH)_2 , а также NH_4OH и H_2O , растворы некоторых солей HgCl_2 , Fe(CNS)_3 , CdI_2 , Mg(CN)_2 и другие.

К слабым электролитам применим закон действия масс, на основании которого может быть записана константа равновесия, называемая применительно к процессу электролитической диссоциации *константой диссоциации* (K_d). Например, диссоциации сероводородной кислоты соответствует уравнение



Выражение константы диссоциации, согласно определению, записывают следующим образом:

$$K_{\text{к}} = \frac{[S^{2-}] \cdot [H^+]^2}{[H_2S]}.$$

Как следует из приведенного выражения, константа диссоциации не зависит от концентрации раствора электролита, в отличие от степени электролитической диссоциации (α), и характеризует его способность распадаться на ионы. Чем меньше $K_{\text{д}}$, тем меньше ионов в растворе, тем слабее электролит.

На основании теории электролитической диссоциации, предложенной С. Аррениусом (1887 г.), существуют следующие определения кислот и оснований.

Кислоты – электролиты, которые при диссоциации в водных растворах в качестве катионов дают *только* катионы водорода и анионы кислотного остатка. Например, $\text{HNO}_3 = \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$.

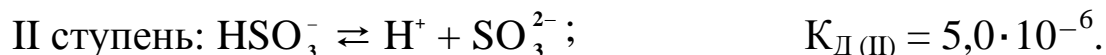
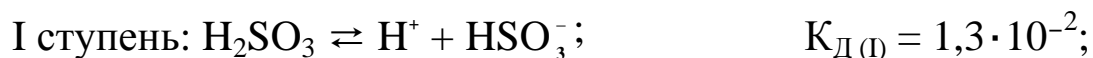
Основания – электролиты, которые при диссоциации в водных растворах в качестве анионов дают *только* анионы гидроксила OH^- и катионы. Например, $\text{KOH} = \text{K}^+ + \text{OH}^-$.

Солями называются соединения, образующие при диссоциации в водном растворе положительно заряженные ионы металлов и отрицательно заряженные ионы кислотных остатков, а иногда, кроме них, ионы водорода H^+ и гидроксид-ионы OH^- , например:

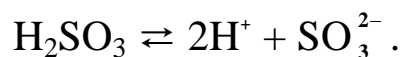


В соответствии с данным определением соли делятся на средние (Na_2CO_3 – карбонат натрия), кислые (NaHCO_3 – гидрокарбонат натрия) и основные (MgOHBr – бромид гидроксомагния).

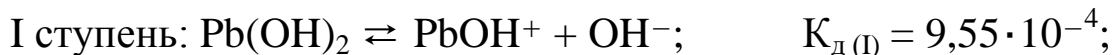
Многоосновные кислоты диссоциируют ступенчато. Например, диссоциация сернистой кислоты протекает следующим образом:



Общее уравнение диссоциации:



Аналогично для дигидроксида свинца можно записать:



Общее уравнение диссоциации:



Так как электролиты в растворе находятся в виде ионов, то реакции между растворами солей, гидроксидов и кислот – это реакции обмена ионами, т. е. *ионообменные реакции*. Реакции обмена с участием ионов электролитов протекают в направлении образования слабых электролитов, выделения газов и выпадения осадков. Существуют следующие правила для написания реакций ионного типа:

- формулы малодиссоциирующих веществ (осадков, газов, слабых электролитов, комплексных ионов) записывают в молекулярном виде;
- формулы хорошо диссоциирующих веществ (сильные электролиты) записывают в ионном виде;
- реакции обмена пишутся в молекулярном, ионно-молекулярном и ионном видах.

6.2. Примеры решения типовых задач

1. К 1 литру раствора с массовой долей HCl 20 % ($\rho = 1,100 \text{ г/см}^3$) добавили 400 см^3 раствора с массовой долей HCl 5 % ($\rho = 1,024 \text{ г/см}^3$). Вычислите массовую долю HCl в полученном растворе.

Решение. В условии задачи требуется рассчитать массовую долю (ω), которая показывает, сколько граммов вещества растворено в 100 г раствора:

$$\omega = \frac{m \cdot 100}{\rho \cdot V},$$

где m – масса растворенного вещества, г; ρ – плотность раствора, г/см³; V – объем раствора, см³.

Рассчитаем массу HCl, содержащуюся в $1000 \cdot 1,100 = 1100$ г раствора из следующего соотношения:

- в 100 г раствора с массовой долей HCl 20 % содержится 20 г HCl;
- в 1100 г раствора HCl содержится X г HCl.

Отсюда
$$X = \frac{1100 \cdot 20}{1000} = 220 \text{ г};$$

400 см³ раствора с массовой долей HCl 5 % весят $m = \rho \cdot V = 400 \cdot 1,024 = 409,6$ г, а количество HCl в этом растворе определим из соотношения:

- в 100 г раствора с массовой долей HCl 5 % содержится 5 г HCl;
- в 409,6 г – X г HCl.

Найдем
$$X = \frac{409,6 \cdot 5}{100} = 20,48 \text{ г}.$$

Общая масса раствора после сливания будет $1100 + 409,6 = 1509,6$ г. Количество растворенной в нем кислоты будет $220 + 20,48 = 240,48$ г.

Массовую долю HCl в полученном растворе вычислим из соотношения:

- в 1509,6 г раствора HCl содержится 240,48 г HCl;
- в 100 г раствора HCl содержится X г HCl.

Отсюда
$$X = \frac{100 \cdot 240,48}{1509,6} = 15,93 \text{ г}, \text{ а } \omega(\text{HCl}) = 15,93 \text{ \%}.$$

2. Вычислите молярную концентрацию раствора сульфата калия, 20 см³ которого содержат 1,74 г этой соли.

Решение. Молярная концентрация указывает на количество молей вещества в 1000 мл раствора. Ее вычисляют по формуле (моль/дм³):

$$C_m = \frac{m \cdot 1000}{M \cdot V}, \text{ моль/дм}^3,$$

где m – масса растворенного вещества, г; M – молярная масса растворенного вещества, г; V – объем раствора, см^3 .

Молярная масса сульфата калия (K_2SO_4) равна:

$$39,10 + 32,06 + 4 \cdot 16 = 174 \text{ г/моль.}$$

Рассчитаем массу сульфата калия, содержащегося в 1 дм^3 раствора, из соотношения:

- в 20 см^3 раствора K_2SO_4 содержится $1,74 \text{ г K}_2\text{SO}_4$;
- в 1000 см^3 – $X \text{ г K}_2\text{SO}_4$.

$$\text{Тогда } X = \frac{1000 \cdot 1,74}{20} = 87 \text{ г.}$$

Молярная масса сульфата калия $174,26 \text{ г/моль}$, а 87 г этой соли составят $87 : 174,26 = 0,5$ молей.

Итак, в 1 дм^3 раствора сульфата калия содержится $0,5$ молей этой соли. Следовательно, раствор $0,5$ молярный ($0,5 \text{ М}$). Эту же задачу можно решить по формуле

$$C_m = \frac{m \cdot 1000}{M \cdot V} = \frac{1,74 \cdot 1000}{174,26 \cdot 20} = 0,5 \text{ моль/ дм}^3.$$

3. Сколько граммов оксида кальция содержится в 200 см^3 $0,3 \text{ н}$. раствора? Рассчитайте титр раствора.

Решение. Нормальная концентрация ($C_{\text{экв}}$) показывает, сколько молей эквивалентов вещества содержится в 1 дм^3 раствора, ее рассчитывают по формуле (моль/ дм^3):

$$C_{\text{экв}} = \frac{m \cdot 1000}{M_{\text{экв}} \cdot V}.$$

Здесь m – масса растворенного вещества, г; $M_{\text{экв}}$ – молярная масса эквивалента вещества, г/ дм^3 ; V – объем раствора, см^3 .

Титр раствора (T) показывает, сколько граммов вещества содержится в 1 мл раствора. Титр раствора связан с нормальной концентрацией соотношением (г/ см^3)

$$T = \frac{C_{\text{экв}} \cdot M_{\text{экв}}}{1000}, \text{ г/ см}^3.$$

Рассчитаем молярную массу эквивалента гидроксида кальция:

$$M_{\text{ЭКВ.}} \text{Ca(OH)}_2 = \frac{M[\text{Ca(OH)}_2]}{n} = \frac{74}{2} = 37 \text{ г/моль}$$

и массу Ca(OH)_2 в 200 мл раствора по формуле

$$C_{\text{ЭКВ.}} = \frac{m \cdot 1000}{M_{\text{ЭКВ.}} \cdot V} \Rightarrow M_{\text{ЭКВ.}} = \frac{C_{\text{ЭКВ.}} \cdot M_{\text{ЭКВ.}} \cdot V}{1000} = \frac{0,3 \cdot 37 \cdot 200}{1000} = 2,22 \text{ моль/ дм}^3.$$

Зная нормальную концентрацию раствора, можно рассчитать его титр:

$$T = \frac{C_{\text{ЭКВ.}} \cdot M_{\text{ЭКВ.}}}{1000} = \frac{0,3 \cdot 37}{1000} = 0,0111 \text{ г/ см}^3.$$

4. Вычислите температуру кристаллизации и кипения раствора с массовой долей сахара $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ 5 %.

Решение. При растворении в растворителе нелетучего вещества давление пара растворителя над раствором уменьшается, что вызывает повышение температуры кипения раствора и понижение температуры его замерзания по сравнению с чистым растворителем. При этом, согласно закону Рауля, повышение температуры кипения ($\Delta t_{\text{кип.}}$) и понижение температуры замерзания ($\Delta t_{\text{зам.}}$) раствора пропорционально моляльной концентрации раствора:

$$\Delta T_{\text{к}} = \mathcal{E} \cdot C_{\text{м}}, \quad \Delta T_{\text{з}} = K \cdot C_{\text{м}}.$$

Здесь $C_{\text{м}}$ – моляльная концентрация раствора (число молей растворенного вещества в 1000 г растворителя); \mathcal{E} – эбуллиоскопическая константа растворителя, град; K – криоскопическая константа растворителя, град.

Так как молярная концентрация равна

$$C_{\text{м}} = \frac{m \cdot 1000}{M \cdot m_1},$$

где m – масса растворенного вещества, г; M – молярная масса растворенного вещества, г/моль; m_1 – масса растворителя, г, то формулы закона Рауля можно записать следующим образом:

$$\Delta T_{\text{к}} = \mathcal{E} \cdot \frac{m \cdot 1000}{M \cdot m_1}; \quad \Delta T_3 = K \cdot \frac{m \cdot 1000}{M \cdot m_1}.$$

Эти формулы позволяют определить температуры замерзания и кипения растворов по их концентрации, а также находить молекулярную массу растворенного вещества по понижению температуры замерзания и повышению температуры кипения раствора.

Для воды криоскопическая константа (K) и эбуллиоскопическая константа (\mathcal{E}) соответственно равны 1,86 и 0,52 град. Молярная масса сахара 342 г/моль. Рассчитаем понижение температуры кристаллизации раствора с массовой долей сахара 5 %:

$$\Delta T_3 = \frac{1,86 \cdot 5 \cdot 1000}{342 \cdot 95} = 0,29 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

Вода кристаллизуется при 0 °С, следовательно, температура кристаллизации раствора будет $0 - 0,29 = -0,29 \text{ } ^\circ\text{C}$.

Из формулы рассчитываем повышение температуры кипения этого раствора:

$$\Delta T_{\text{к}} = \frac{0,52 \cdot 5 \cdot 1000}{342 \cdot 95} = 0,06 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

Вода кипит при 100 °С. Следовательно, температура кипения этого раствора будет $100 + 0,06 = 100,06 \text{ } ^\circ\text{C}$.

5. Рассчитайте, при какой температуре будет кристаллизоваться раствор, содержащий в 200 г бензола 12 г нафталина.

Решение. Криоскопическая константа бензола равна 5,10 град. Молярная масса нафталина $\text{C}_{10}\text{H}_8 = 128$ г/моль. Из формулы понижение температуры замерзания этого раствора

$$\Delta T_3 = \frac{5,10 \cdot 12 \cdot 1000}{128 \cdot 200} = 2,38 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

Бензол кристаллизуется при 5,53 °С. Таким образом, температура кристаллизации раствора равна: $5,5 - 2,38 = 2,15 \text{ } ^\circ\text{C}$.

6. В каком количестве воды следует растворить 20 г глюкозы, чтобы получить раствор с температурой кипения 100,2 °С?

Решение. Температура кипения воды – 100 °С. Повышение температуры кипения раствора $\Delta T_{\text{к}} = 100,2 - 100 = 0,2$ °С. Молярная масса глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ – 180 г/моль.

Из формулы находим количество воды, в котором нужно растворить 20 г глюкозы, чтобы получить раствор с температурой кипения 100,2 °С:

$$\Delta T_{\text{к}} = \mathcal{E} \cdot \frac{m \cdot 1000}{M \cdot m_1}, \quad \Rightarrow m_1 = \mathcal{E} \cdot \frac{m \cdot 1000}{M \cdot \Delta T_{\text{к}}}, = \frac{0,52 \cdot 20 \cdot 1000}{0,2 \cdot 180} = 289 \text{ г.}$$

7. При растворении 6,9 г глицерина в 500 г воды температура замерзания понизилась на 0,279 °С. Определите молярную массу глицерина.

Решение. Для расчета молярной массы глицерина преобразуем формулу и подставим известные величины:

$$\Delta T_3 = K \cdot \frac{m \cdot 1000}{M \cdot m_1} \cdot \Rightarrow M = K \cdot \frac{m \cdot 1000}{\Delta T_3 \cdot m_1} = \frac{1,86 \cdot 6,9 \cdot 1000}{0,279 \cdot 500} = 92 \text{ г/моль.}$$

Здесь 1,86 – криоскопическая константа воды.

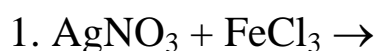
8. Раствор, приготовленный из 1 кг этилового спирта ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) и 9 кг воды, залили в радиатор автомобиля. Вычислите температуру замерзания раствора.

Решение. Молярная масса этилового спирта равна 44 г/моль, криоскопическая константа – 1,85 град. По формуле находим понижение температуры замерзания раствора:

$$\Delta T_3 = K \cdot \frac{m \cdot 1000}{M \cdot m_1} \cdot \quad \Delta T_3 = \frac{1,86 \cdot 1000 \cdot 1000}{44 \cdot 9000} = 4,7 \text{ °С.}$$

Вода кристаллизуется при 0°С, следовательно, температура кристаллизации раствора этилового спирта будет $0 - 4,7 = -4,7$ °С.

9. Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций, протекающих между веществами:

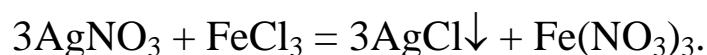


2. $\text{Na}_2\text{S} + \text{HCl} \rightarrow$
3. $\text{HCN} + \text{KOH} \rightarrow$
4. $\text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{NaOH} \rightarrow$

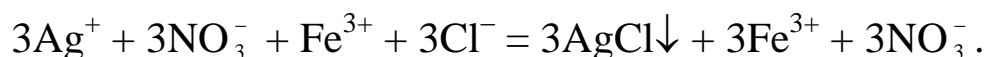
Решение. Реакции в растворах электролитов протекают между ионами, их записывают с помощью ионных уравнений. Большинство этих реакций относят к типу обменных, и сущность их сводится к соединению ионов в молекулы новых веществ. Обязательным условием протекания реакций обмена между электролитами в растворах является образование малорастворимых веществ, слабых электролитов, газообразных веществ, комплексных ионов.

При составлении ионного уравнения все перечисленные выше вещества пишутся в виде молекул, а сильные электролиты – в виде ионов, независимо от того, в левой или правой частях уравнения они находятся. Распишем реакции, приведенные в условии задачи, в молекулярном и ионном виде.

Молекулярное уравнение:



Полное ионное уравнение:

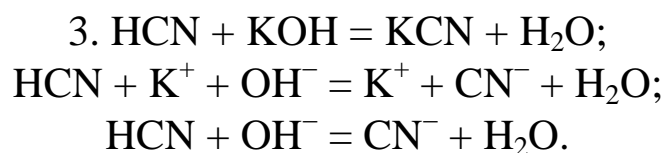
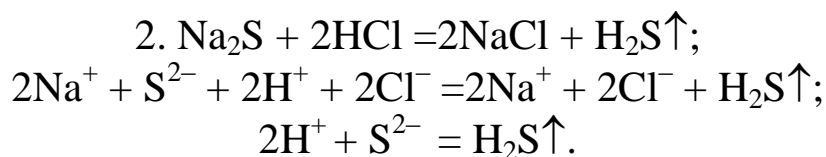


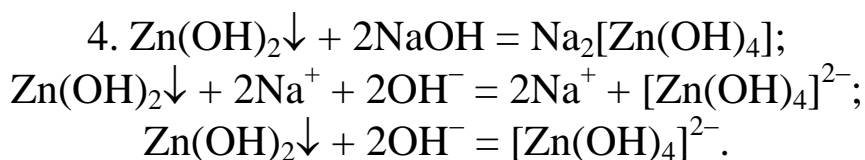
Если из правой и левой частей уравнения исключить одинаковые ионы, то получим краткое ионное уравнение, выражающее суть данной реакции.

Краткое ионное уравнение:



Подобным образом расписываем остальные реакции.





7. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

7.1. Краткие теоретические сведения

Окислительно-восстановительными называют такие реакции, которые протекают с изменением степени окисления элементов, входящих в состав реагирующих веществ за счет перехода электронов от одних атомов или ионов к другим. Окисление-восстановление – важнейший природный процесс, он принадлежит к числу наиболее распространенных химических реакций.

Химические связи между атомами различных элементов несимметричны, поэтому происходит перераспределение электронной плотности, и электроны смещаются от менее электроотрицательного атома к более электроотрицательному. *Окисленность – это неравномерное распределение электронов между атомами, а степень окисления – это число электронов, смещенных от одного атома к другому.*

Для определения степени окисления атома в химическом соединении используют следующие правила:

1. Степень окисления атомов в простых веществах равна нулю, например, Cl_2^0 , S^0 , Fe^0 .

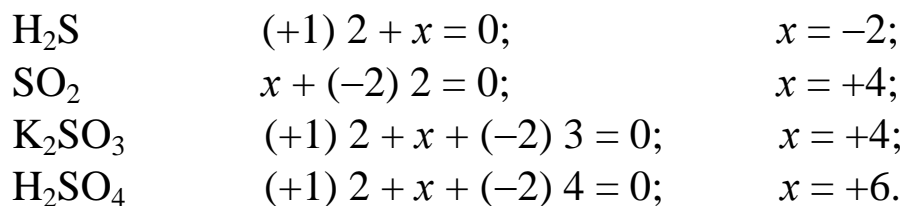
2. В ионных соединениях степень окисления равна заряду иона. Например, для ионов K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , SO_4^{2-} их степень окисления равна соответственно +1, +2 и –2.

3. Сумма степеней окисления всех атомов в ионе равна заряду иона.

4. Некоторые элементы почти во всех своих соединениях имеют одну и ту же степень окисления: водород +1 (кроме гидридов металлов NaNH_2 , CaH_2); фтор –1; кислород –2 (за исключением пероксидов, гипероксидов, фторидов); хлор –1 (за исключением соединений с кислородом и фтором); металлы в соединениях проявляют только положительную степень окисления, причем щелочные всегда +1, щелочноземельные +2, алюминий +3.

5. Сумма степеней окисления всех атомов или ионов в молекуле равна нулю, так как молекула электронейтральна.

Определим в качестве примера степень окисления серы в соединениях:



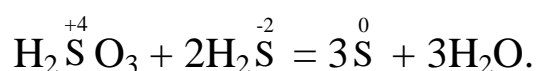
Вещества, атомы или ионы которых принимают электроны, называются окислителями. К ним относят некоторые элементы пятой, шестой и седьмой групп главных подгрупп Периодической системы элементов (галогены, кислород, фтор). Атомам этих элементов на внешнем электронном уровне не хватает одного, двух или трех электронов до устойчивой восьмиэлектронной структуры.

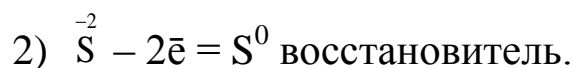
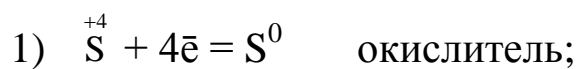
К окислителям относят также азотную кислоту и ее соли, концентрированную серную кислоту, хлорную и бромную воду, кислородные кислоты хлора и брома и их соли, бихромат и хромат калия, а также другие вещества. Они содержат в своем составе атомы, находящиеся в высшей степени окисления, и поэтому способны только понижать свою степень окисления за счет присоединения электронов.

Вещества, атомы или ионы которых отдают электроны, являются восстановителями. К ним относят элементы, расположенные в главных подгруппах первой и второй групп Периодической системы (калий, натрий, барий, кальций и др.).

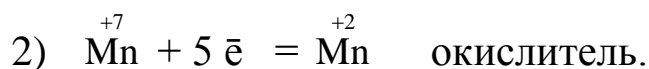
Восстановителями являются также водород, сероводород, аммиак, йодистоводородная кислота и ее соли, соли двухвалентного олова и другие вещества, содержащие в своем составе атомы, находящиеся в низшей степени окисления и, следовательно, способные только повышать свою степень окисления за счет отдачи электронов.

Вещества, которые содержат в своем составе атомы, находящиеся в промежуточной степени окисления и, следовательно, способные как повышать, так и понижать свою степень окисления, могут быть и окислителями и восстановителями в зависимости от другого компонента реакции. Например, при взаимодействии сернистой H_2SO_3 кислоты с сероводородом первая выступает в роли окислителя:





В реакции с перманганатом калия сернистая кислота является восстановителем:



Типы окислительно-восстановительных реакций. Окислительно-восстановительные реакции можно разделить на три группы:

1) Реакции межатомного и межмолекулярного окисления-восстановления представляют собой реакции, в которых окислитель и восстановитель являются разными веществами. Сюда относят, например, простейшие реакции соединения и замещения:



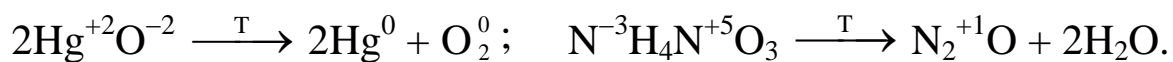
окислитель восстановитель восстановитель окислитель.

2) Реакции диспропорционирования (самоокисления-самовосстановления) представляют собой реакции, в которых окислителем и восстановителем являются атомы элементов с промежуточной степенью окисления одного и того же вещества.

Например:



3) Реакции внутримолекулярного окисления-восстановления, в которых степень окисления разных атомов изменяется внутри одной и той же молекулы. Чаще всего это происходит из-за термического разложения вещества. Например:



Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций методом электронного баланса. Окислительно-восстановительные реакции протекают по-сложному и не во всех случаях детально изученному механизму. Часто уравнения отражают не реальное их течение, а конечный результат. Однако составление уравнений окислительно-восстановительных реакций дает возможность определить количественные соотношения реагирующих веществ, а в ряде случаев указывает и на условия проведения реакции.

При составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций, помимо общего положения равенства атомов, вступивших в реакцию и получившихся в продуктах, необходимо учитывать и то, что число электронов, отдаваемых восстановителем, должно быть равно числу электронов, принимаемых окислителем. При написании уравнений окислительно-восстановительных реакций применяют метод электронного баланса и ионно-электронный метод.

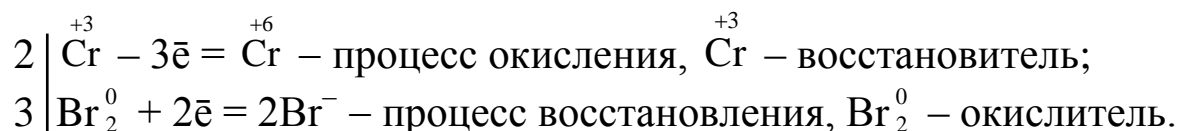
При составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций выполняют следующие действия.

1) Записывают уравнение реакции:



2) Определяют, какие атомы веществ, участвующих в реакции, изменяют свою степень окисления (в данной реакции это $\text{Cr}^{+3} \rightarrow \text{Cr}^{+6}$ и $\text{Br}^0 \rightarrow \text{Br}^-$).

3) Записывают отдельно процессы окисления и восстановления. Определяют число присоединенных окислителем и отданных восстановителем электронов в виде уравнений электронного баланса:



4) Определяют коэффициенты в уравнениях электронного баланса перед окислителем и восстановителем, исходя из того, что число присоединенных электронов окислителем равно числу отданных электронов восстановителем. В нашем примере это коэффициент 2 для процесса окисления и коэффициент 3 для процесса восстановления.

5) Коэффициенты перед другими молекулами уравнения реакции определяют обычным способом: сначала уравнивают металлы, затем кислотные остатки, потом уравнивают число атомов водорода и, наконец, подсчитывают число атомов кислорода в левой и правой части уравнения реакции. Если правильно составлено уравнение, коэффициенты подобраны верно, то число атомов кислорода слева и справа от знака равенства одинаково:

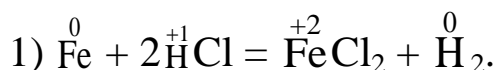


7.2. Примеры решения типовых задач

1. Какие из приведенных ниже реакций являются окислительно-восстановительными? Укажите для каждой из них окислитель и восстановитель;

- 1) $\text{Fe} + 2\text{HCl} = \text{FeCl}_2 + \text{H}_2$;
- 2) $\text{FeCl}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{NaCl}$;
- 3) $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4 + 2\text{KNO}_3$;
- 4) $2\text{KI} + \text{Cl}_2 = 2\text{KCl} + \text{I}_2$.

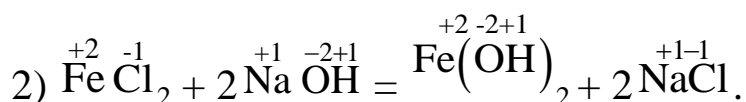
Решение. Определим степени окисления атомов.



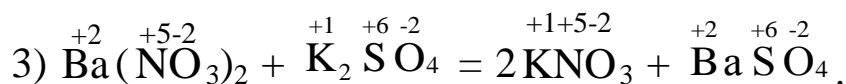
Железо и водород меняют степени окисления. Следовательно, данная реакция относится к окислительно-восстановительным:



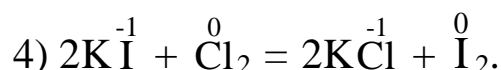
$2\overset{+1}{\text{H}} + 2\bar{e} = \overset{0}{\text{H}}_2$ – процесс восстановления, ион водорода – окислитель.



Степени окисления атомов в веществах не изменяются, поэтому реакция не является окислительно-восстановительной



Эта реакция также не относится к окислительно-восстановительной, степени окисления атомов постоянны.

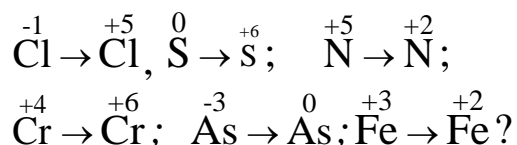


Хлор и йод меняют степени окисления, это окислительно-восстановительная реакция:

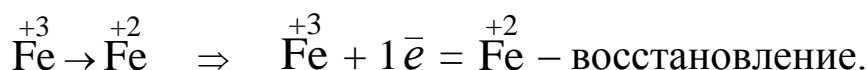
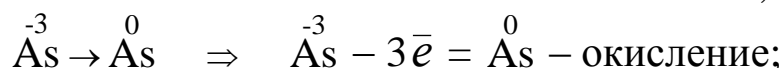
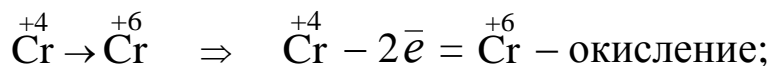
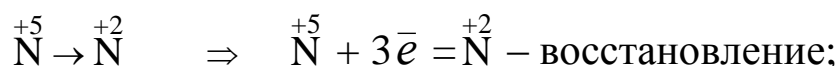
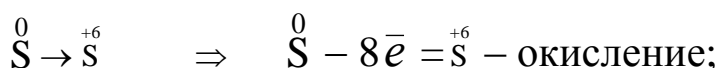
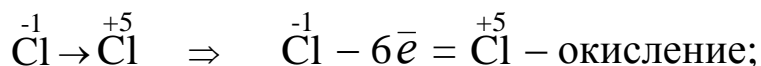


$\overset{0}{\text{Cl}_2} + 2\bar{e} = 2\overset{-1}{\text{Cl}} - \text{процесс восстановления, молекула хлора – окислитель}.$

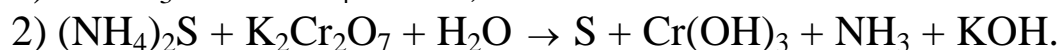
2. Какой процесс, окисления или восстановления, происходит при следующих превращениях:



Решение. Повышение степени окисления происходит в результате отдачи электронов (окисления), понижение – за счет присоединения электронов (восстановления):



3. Реакция выражается схемами:



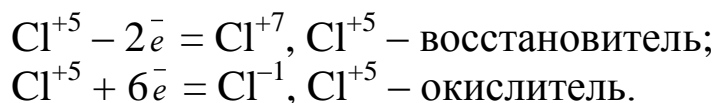
Составьте электронные уравнения, расставьте коэффициенты, укажите окислитель и восстановитель.

Решение. Для подбора коэффициентов уравнения воспользуемся методом электронного баланса.

1) Записываем уравнение реакции и находим атомы, меняющие степень окисления:

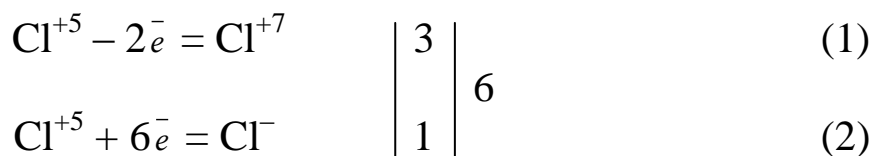


2) Составляем электронные уравнения и находим окислитель и восстановитель:



В этом уравнении $\text{Cl}^{+5}(\text{KClO}_3)$ является одновременно и окислителем, и восстановителем. Такая окислительно-восстановительная реакция называется реакцией диспропорционирования (самоокисления-самовосстановления);

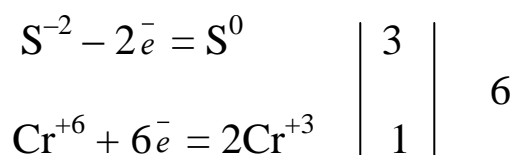
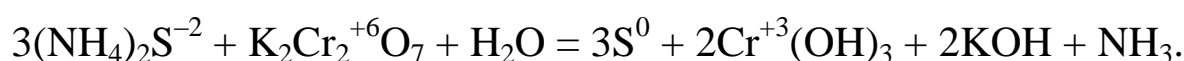
3) Находим коэффициенты для окислителя, восстановителя и продуктов их превращения. Число электронов, отданных восстановителем, должно быть равно числу электронов, принятых окислителем. Для этого находим наименьшее общее кратное и множители:



Ставим эти множители в уравнение (1). Перед $\text{KClO}_3 (\text{Cl}^{+5})$ ставится суммарный множитель $(3 + 1 = 4)$. Коэффициенты у формул остальных веществ подбираются как обычно, путем сопоставления числа атомов в правой и левой частях уравнения:

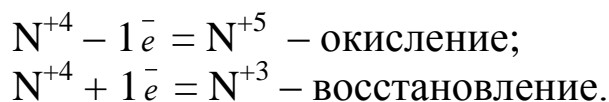


По той же методике расставим коэффициенты в уравнении (2):



4. Диоксид азота при растворении в воде образует смесь двух кислот. Напишите уравнение реакции.

Решение. Исходными веществами являются вода и диоксид азота NO_2 . Кислород и водород имеют в молекуле воды степени окисления (-2) и (+1), характерные и устойчивые для них. Следовательно, реакция происходит только за счет изменения степени окисления азота. В молекуле NO_2 азот находится в промежуточной степени окисления (+4), он может и отдавать, и принимать электроны по схеме:



Поэтому при растворении NO_2 в воде образуются азотная (N^{+5}) и азотистая (N^{+3}) кислоты: $2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$.

8. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

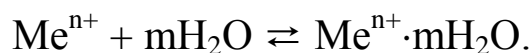
8.1. Краткие теоретические сведения

Электрохимия – область химии, изучающая процессы, которые сопровождаются либо возникновением электрического тока, либо вызваны электрическим током. *Процессы превращения химической энергии (реакции окисления-восстановления) в электрическую энергию и обратно называются электрохимическими процессами.*

Электрохимические процессы представляют собой очень большую область явлений, из которых наиболее важным является получение электрической энергии за счет химических реакций в устройствах, называемых *химическими источниками тока или гальваническими элементами*, и протекание *процессов электролиза* при прохождении электрического тока через растворы или расплавы электролитов (превращение электрической энергии в химическую).

Электродные потенциалы металлов. Металлы являются кристаллами, в которых существует подвижное равновесие между атомами и ионами металлов и обобществленными валентными электронами, осуществляющими металлическую связь. Представим, что пластинка металла (Me) опущена в воду или раствор электролита. При этом ионы Me^{n+} поверхностного слоя металла под действием полярных молекул воды отрываются и переходят в раствор, то есть металл начинает растворяться: $\text{Me} \rightleftharpoons \text{Me}^{n+} + n\bar{e}$.

При этом поверхностный слой жидкости у металлической пластины заряжается положительно за счет перешедших в раствор ионов металла, а сама пластина – отрицательно, поскольку в ней появляется избыток электронов. В растворе катионы металла образуют с молекулами воды гидратированные ионы:



С течением времени по мере перехода ионов металла в водную среду и их накопления дальнейшее растворение металла начинает замедляться и устанавливается подвижное равновесие:



В результате электростатического притяжения между катионами металла в растворе и избыточными электронами в поверхностном слое металла образуется двойной электрический слой, что приводит к возникновению на границе соприкосновения металла и электролита разности потенциалов или скачка потенциала.

Разность потенциалов, возникающая на границе раздела металл – раствор, называют электродным потенциалом металла (E).

Металл, погруженный в раствор электролита, становится *электродом*, так как на нем возникает разность потенциалов.

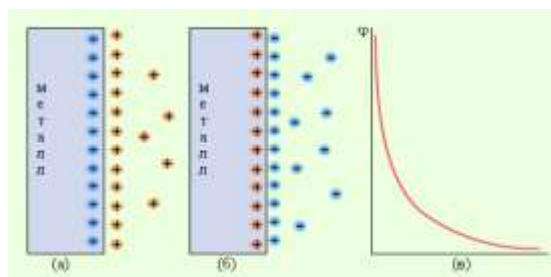


Рисунок 1 – Схема строения двойного электрического слоя на электродах (а, б) и распределение зарядов в объеме электролита

Ряд напряжений металлов. Благородные металлы золото, платина и другие из-за высокой энергии ионизации не могут создать разность потенциалов за счет перехода положительных ионов Me^{n+} в раствор. В возникновении скачка потенциала на границе металл–раствор в данном случае важную роль играет избирательная адсорбция металлом молекул, атомов или ионов среды. Например, пла-

тина энергично поглощает водород, и это используется при изготовлении стандартного водородного электрода.

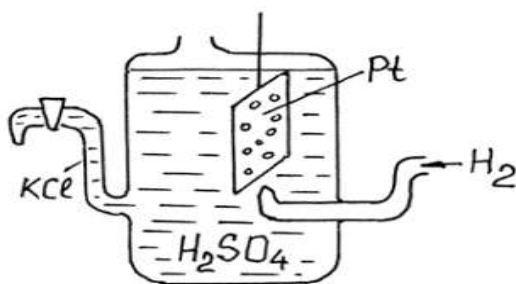
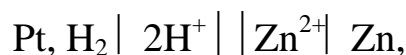


Рисунок 2 – Схема газодного водородного электрода

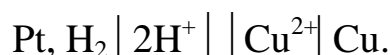
При контакте платины с молекулярным водородом происходит адсорбция водорода платиной. Адсорбированный водород, взаимодействуя с молекулами электролита, переходит в раствор в виде ионов, оставляя платине свои электроны: $2\text{H} \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$. При этом платина заряжается отрицательно, а раствор – положительно. Возникает разность потенциала на так называемом водородном электроде.

Абсолютное значение потенциала стандартного водородного электрода неизвестно, но условно его принимают равным нулю. Схематически водородный электрод обозначают $2\text{H}^+, \text{H}_2, \text{Pt}$.

Величины электродных потенциалов металлов можно определить только опытным путем. Для этого составляют гальванический элемент, одним из электродов которого является измеряемый металл, другим – стандартный водородный электрод. Схему такого элемента записывают следующим образом: слева – водородный электрод, справа – измеряемый электрод. Например, схема гальванического элемента для измерения электродного потенциала цинка имеет вид



для измерения потенциала меди:



Электродвижущая сила (ЭДС) гальванического элемента равна разности потенциалов электродов. Так как потенциал стандартного водородного электрода условно принимается равным нулю, то ЭДС этого элемента будет равна электродному потенциалу измеряемого металла.

Потенциал каждого электрода зависит от природы металла, концентрации его ионов в растворе и температуры. Если металл опустить в раствор его соли, содержащий 1 моль-ионов металла в 1 л при $T = 298 \text{ К}$ и $P = 101,3 \text{ кПа}$, то электродный потенциал, измеренный относительно стандартного водородного электрода, называется *нормальным или стандартным электродным потенциалом*. Обозначается электродный потенциал металла $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$, а стандартный – $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0$, измеряется в вольтах.

Связь между стандартными электродными потенциалами и изменением энергии Гиббса электродной реакции выражается уравнением

$$-\Delta G^{\circ} = n\Delta E^{\circ}F,$$

где ΔG° – изменение энергии Гиббса электродной реакции; n – число валентных электронов металла; F – число Фарадея; ΔE° (ЭДС) – изменение стандартного электродного потенциала металла.

Располагая металлы в порядке возрастания их стандартных электродных потенциалов, получают электрохимический ряд напряжений металлов, или ряд стандартных электродных потенциалов.

В таблице электродные потенциалы расположены в порядке возрастания их величин, что соответствует уменьшению восстановительной и повышению окислительной активности металлов. Если составить электрохимическую цепь из двух электродов этого ряда, то на одном из них, потенциал которого ниже по сравнению с другим, будет идти процесс окисления, а на другом – процесс восстановления.

Ряд напряжений характеризует химические свойства металлов. Величина электродного потенциала металла зависит от свойств металла, концентрации его ионов в растворе и температуры. Эта зависимость выражается уравнением Нернста:

$$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln C_{\text{Me}^{n+}},$$

где $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$ – электродный потенциал металла, В; $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0$ – стандартный электродный потенциал металла, В; R – универсальная газовая постоянная, равная $8,314 \text{ Дж/К}\cdot\text{моль}$; T – температура, К; n – заряд катиона металла; F – число Фарадея, равное 96484 или $\approx 96500 \text{ Кл}$; $C_{\text{Me}^{n+}}$ – концентрация ионов металла в растворе, моль/л.

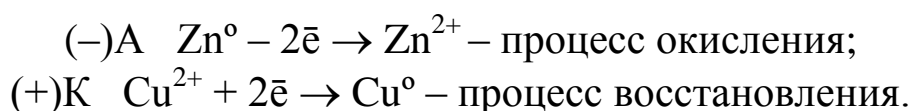
Переходя от натурального логарифма к десятичному и подставляя в уравнение значения соответствующих постоянных величин, получаем уравнение Нернста, по которому можно вычислить электродный потенциал любого металла:

$$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg C_{\text{Me}^{n+}}.$$

Гальванические элементы. Гальванические элементы – приборы, в которых происходит превращение химической энергии (окислительно-восстановительной реакции) в электрическую энергию. Два металла, соединенные между собой проводником и погруженные в растворы их солей, сообщающихся электролитическим ключом, образуют гальванический элемент.

Примером может служить гальванический элемент Даниэля-Якоби. Он состоит из медной пластины, погруженной в раствор сульфата меди, и цинковой пластины, погруженной в раствор сульфата цинка.

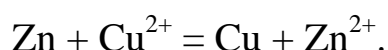
Стандартный электродный потенциал цинкового электрода имеет значение $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76$ В, а медного электрода – $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34$ В, следовательно, цинк более активен, чем медь. Таким образом, возникают самопроизвольные процессы растворения цинка на цинковом электроде, который становится анодом (–)А, и выделения меди на медном электроде, который становится катодом (+)К.



Процессы окисления в электрохимии получили название анодных процессов, а электроды, на которых идут процессы окисления, называют анодами.

Процессы восстановления получили название катодных процессов, а электроды, на которых идут процессы восстановления, называют катодами.

Суммируя электродные процессы, получаем уравнение реакции:



Вследствие этой химической реакции в гальваническом элементе происходит движение электронов во внешней цепи от анода (Zn) к катоду (Cu), т. е. возникает электрический ток, поэтому суммарная

химическая реакция, протекающая в гальваническом элементе, называется *токообразующей*.

Схема гальванического элемента Якоби-Даниэля (рис. 3) записывается в следующем виде:

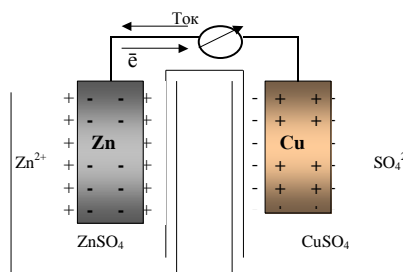


Рисунок 3 – Схема гальванического элемента Якоби-Даниэля

Необходимое условие работы гальванического элемента – *разность потенциалов* его электродов. Она называется *электродвижущей силой* (ЭДС) и измеряется в вольтах. Электродвижущая сила гальванического элемента может быть вычислена по разности между электродными потенциалами катода и анода:

$$\text{ЭДС} = E \text{ катода} - E \text{ анода}.$$

Так, стандартная ЭДС медно-цинкового элемента равна разности между стандартными электродными потенциалами меди (катода) и цинка (анода):

$$\text{ЭДС} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = +0,34 - (-0,76) = 1,1 \text{ В}.$$

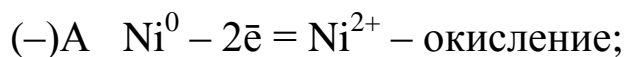
Необходимую для работы гальванического элемента разность потенциалов можно создать, используя раствор одного и того же электролита, но разной концентрации, и электроды, изготовленные из одного и того же металла. В этом случае гальванический элемент называется *концентрационным*. Примером концентрационного элемента может служить элемент, составленный из двух никелевых электродов, погруженных в растворы сульфата никеля NiSO4 разной концентрации:



где C_A и C_K – концентрации электролита (в данном случае растворы $NiSO_4$) у анода и у катода данного гальванического элемента, причем $C_A < C_B$.

Если в обычном гальваническом элементе анодом (–) является более активный металл, то в концентрационном – электрод, который погружен в раствор с меньшей концентрацией (C_A) электролита.

Процессы, протекающие на электродах при работе гальванического элемента:



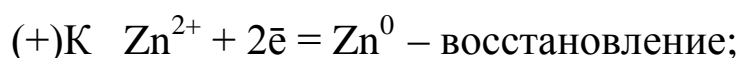
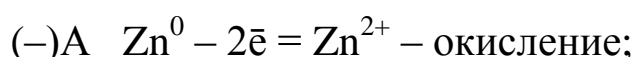
ЭДС концентрационного гальванического элемента (ЭДС конц. г.э.) можно вычислить, используя уравнение Нернста

$$\text{ЭДС конц. г. э} = 0,059/2 \lg C_B/C_A.$$

Другим примером концентрационного гальванического элемента служит элемент, составленный из двух цинковых электродов, погруженных в 0,001М и в 0,1М растворы хлорида цинка ($ZnCl_2$):



Уравнения процессов, протекающих на электродах, при работе этого гальванического элемента:



$$\text{ЭДС конц. г. э} = \frac{0,059}{2} \lg \frac{0,1}{0,001} = 0,059 \text{ В}.$$

Концентрационный гальванический элемент будет работать (давать электрическую энергию) до тех пор, пока концентрация электролитов у анода и катода не станет одинаковой.

8.2. Примеры решения типовых задач

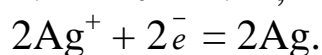
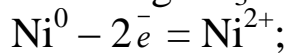
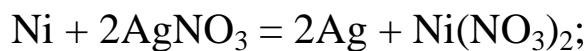
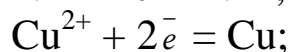
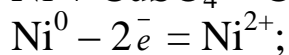
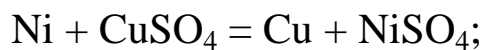
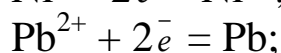
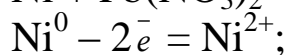
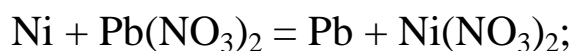
1. Увеличивается, уменьшается или остается без изменения масса никелевой пластинки, опущенной в растворы $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$; ZnSO_4 ; AgNO_3 ; FeSO_4 ; $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; CuSO_4 ?

Составьте молекулярные и электронные уравнения соответствующих реакций.

Решение. Чтобы ответить на вопрос, поставленный в условии задачи, необходимо знать значение стандартного электродного потенциала металла.

Стандартным (нормальным) электродным потенциалом металла называется скачок потенциала, возникающий на границе раздела фаз металл–раствор его соли с активной концентрацией ионов 1 г-ион/л. Измеряется он по отношению к нормальному водородному электроду, величина потенциала которого условно принята равной нулю. Если расположить металлы в ряд по мере возрастания алгебраических значений их стандартных электродных потенциалов, получится ряд напряжений металлов (ряд стандартных электродных потенциалов). Каждый металл вытесняет из растворов солей все металлы, стоящие за ним в ряду напряжений, т. е. менее активные.

Итак, никель ($E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = -0,25 \text{ В}$) будет вытеснять из растворов солей ионы свинца Pb^{2+} ($E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 = -0,13 \text{ В}$), меди Cu^{2+} ($E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,34 \text{ В}$) и серебра Ag^+ ($E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = 0,80 \text{ В}$). Запишем уравнения реакций:



Никелевая пластинка при этом частично растворяется, а восстановленный металл оседает на ее поверхности. Так как атомная масса никеля (58,7) меньше, чем атомные массы свинца (207,2), меди (63,5) и серебра (107,8), то масса никелевой пластинки увеличится.

В растворах солей железа, цинка и алюминия масса никелевой пластинки не изменится, так как никель не может вытеснить эти металлы из растворов их солей и реакция не пойдет.

2. Вычислите величину электродного потенциала кобальта в 0,001 М растворе его соли.

Решение. Значение электродного потенциала металла зависит от многих факторов – природы металла, температуры, концентрации соли и т. д. Эта зависимость выражается уравнением Нернста:

$$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg [\text{Me}^{n+} \cdot m\text{H}_2\text{O}],$$

где $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$ – электродный потенциал металла; $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0$ – стандартный электродный потенциал металла; n – заряд иона металла в соли; $[\text{Me}^{n+} \cdot m\text{H}_2\text{O}]$ – активная концентрация гидратированных ионов металла в растворе.

Рассчитаем значение электродного потенциала кобальта в 0,001 М растворе его соли. Величину стандартного электродного потенциала кобальта выписываем из ряда напряжений:

$$E_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}} = E_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg [\text{Co}^{2+} \cdot m\text{H}_2\text{O}];$$

$$E_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}} = -0,27 + \frac{0,059}{n} \lg 0,001, \quad E_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}} = -0,27 + \frac{0,059}{n} (-3);$$

$$E_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}} = -0,27 - 0,088, \quad E_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}} = -0,358 \text{ В.}$$

3. Составьте схемы двух гальванических элементов, в одном из которых кадмий будет анодом, в другом – катодом. Напишите для каждого из этих элементов электронные уравнения реакций, протекающих на электродах, и вычислите стандартную электродвижущую силу (ЭДС) элементов.

Решение. Устройства, используемые для преобразования энергии химической реакции в электрическую, называются гальваническими элементами. Элемент работает за счет протекания окислительно-восстановительной реакции. Электрод, на котором идет восстановление, называется катодом, а процесс окисления протекает на аноде. Если анод и катод изготовлены из разных металлов, то на электроде, выполненном из более активного металла (с меньшим значением электродного потенциала), идет процесс окисления, и он иг-

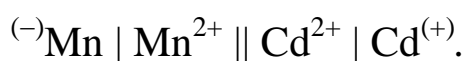
рает роль анода. Менее активный металл будет катодом, и на нем протекает процесс восстановления.

Электродвижущая сила гальванического элемента равна разности значений электродных потенциалов катода и анода:

$$\text{ЭДС} = E_{\text{К}} - E_{\text{А}}.$$

Чтобы в гальваническом элементе кадмий был катодом ($E_{\text{Cd}}^0 = -0,40 \text{ В}$), в качестве анода нужно подобрать электрод из более активного металла, например, марганца ($E_{\text{Mn}}^0 = -1,18 \text{ В}$).

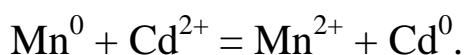
Схема гальванического элемента:



Уравнения реакций, протекающих на электродах:

на аноде (-) $\text{Mn}^0 - 2\bar{e} = \text{Mn}^{2+}$ – окисление;

на катоде (+) $\text{Cd}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cd}^0$ – восстановление.

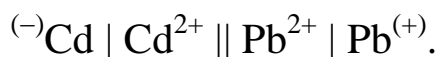


Рассчитаем стандартную ЭДС⁰ элемента по формуле

$$\text{ЭДС}^0 = E_{\text{К}} - E_{\text{А}} = E_{\text{Cd}} - E_{\text{Mn}} = -0,40 - (-1,18) = 0,78 \text{ В}.$$

Если в пару с кадмием в качестве другого электрода взять менее активный металл, например, свинец ($E_{\text{Pb}}^0 = -0,13 \text{ В}$), то кадмий будет играть роль анода.

Схема гальванического элемента:



Уравнения реакций протекающих на электродах:

на аноде (-) $\text{Cd}^0 - 2\bar{e} = \text{Cd}^{2+}$ – окисление;

на катоде (+) $\text{Pb}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Pb}^0$ – восстановление.

Рассчитаем стандартную ЭДС⁰ элемента по формуле

$$\text{ЭДС}^0 = E_{\text{К}} - E_{\text{А}} = E_{\text{Pb}} - E_{\text{Cd}} = -0,13 - (-0,40) = 0,27 \text{ В}.$$

4. Рассчитайте ЭДС концентрационного гальванического элемента, в котором один медный электрод находится в 0,0001 М растворе соли меди, другой такой же электрод в 0,01 М растворе соли.

Решение. Если медные электроды опущены в раствор сульфата меди разной концентрации, то, поскольку значение электродного потенциала металла зависит от концентрации раствора соли, возникает разность потенциалов и появляется электродвижущая сила. Такой гальванический элемент работает за счет выравнивания концентрации соли и называется концентрационным.

Чтобы рассчитать ЭДС элемента, найдем значения электродных потенциалов меди в растворах разной концентрации:

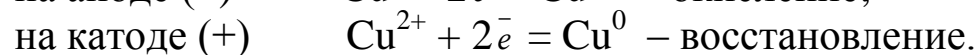
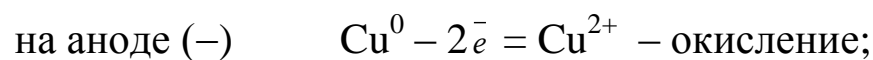
$$E_{\text{Cu}} = E^0_{\text{Cu}} + \frac{0,059}{n} \lg [\text{Cu}^{2+} \cdot m\text{H}_2\text{O}];$$

$$E^1_{\text{Cu}} = 0,34 + \frac{0,059}{2} \lg 0,0001 = 0,34 - 0,118 = 0,222 \text{ В};$$

$$E^2_{\text{Cu}} = 0,34 + \frac{0,059}{2} \lg 0,01 = 0,34 - 0,059 = 0,281 \text{ В};$$

$$E^1_{\text{Cu}} < E^2_{\text{Cu}}.$$

Медный электрод в 0,0001 М растворе соли будет анодом и на нем идет процесс окисления, а в 0,01 М растворе – катодом, на нем идет процесс восстановления:



$$\text{ЭДС} = E_{\text{К}} - E_{\text{А}} = E^2_{\text{Cu}} - E^1_{\text{Cu}} = 0,281 - 0,222 = 0,059 \text{ В}.$$

8.3. Химические источники тока

В принципе для получения электрической энергии можно использовать любую окислительно-восстановительную реакцию. Для этого надо разделить процессы окисления восстановителя и восстановления окислителя и провести их на отдельных электродах. Простейшим примером химического источника тока может служить медно-цинковый элемент (элемент Даниэля – Якоби). В других широко применяемых гальванических элементах используют не два электролита, как в медно-цинковом, а один, что удобнее в эксплуатации. Эти элементы относятся к первичным источникам тока, так как они пред-

назначены для одноразового использования. После разряда такие элементы к дальнейшей работе непригодны.

Вторичные химические источники тока допускают многократное их использование – аккумуляторы. Они характеризуются обратимостью: после разрядки их работоспособность может быть восстановлена пропусканьем тока от внешнего источника в обратном направлении (электролиз). Анод аккумулятора при разрядке служит катодом при зарядке. Наиболее распространены свинцовый (кислотный) и железо-никелевый (щелочной) аккумуляторы.

Принцип действия аккумулятора основан на окислительно-восстановительной электрохимической реакции. В данном случае на реакции свинца с диоксидом свинца, находящихся в сернокислотной среде. Во время использования аккумулятора происходит разряд – на аноде будет происходить восстановление диоксида свинца, а на катоде – окисление свинца.

Принцип действия кислотного аккумулятора

Электрохимическая схема

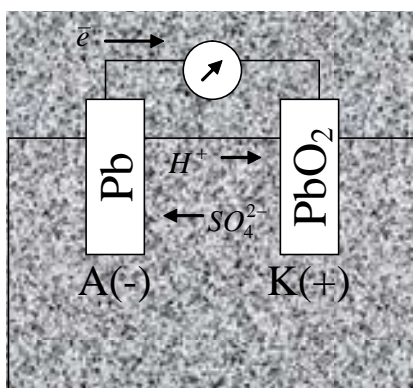
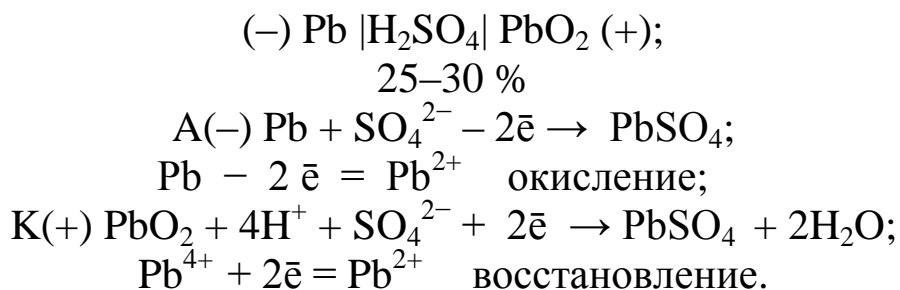
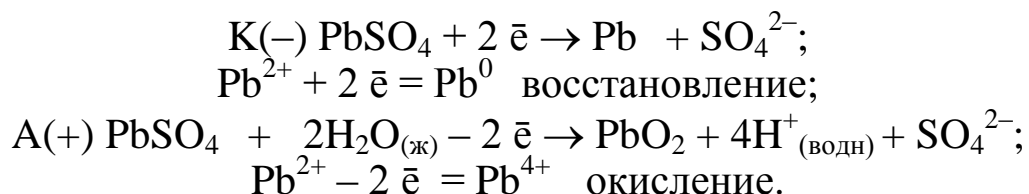


Рисунок 4 – Зарядка аккумулятора (электролиз)

Во время зарядки аккумулятора будут проходить ровно обратные реакции с выделением кислорода на положительном электроде и выделением водорода на отрицательном.



Следует учесть, что на критических значениях, когда происходит зарядка и аккумулятор почти заряжен, может начать преобладать реакция электролиза воды, что приведет к ее постепенному истощению.

Общее уравнение реакции



В итоге можно сделать вывод, что при зарядке серная кислота будет выделяться в электролит, что влечет за собой повышение плотности электролита, а при разряде серная кислота будет расходоваться, и плотность будет падать.

Устройство свинцово-кислотного аккумулятора

Свинцово-кислотный аккумулятор состоит из электродов, разделительных сепараторов (ячеек, изоляторов), которые находятся в электролите. Электроды на вид – это свинцовые решетки, только с разным активным веществом, положительный электрод имеет активное вещество – диоксид свинца (PbO_2), отрицательный – свинец (Pb).

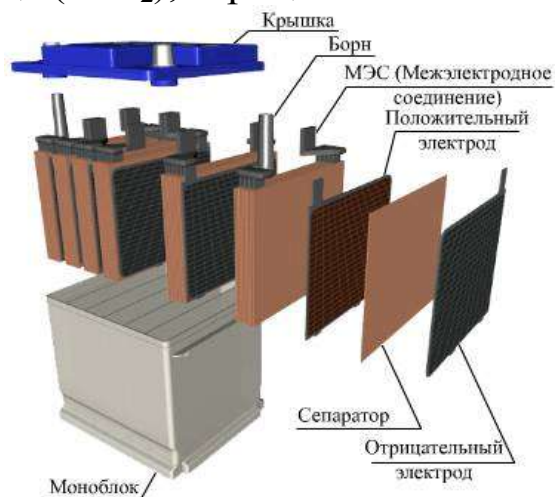


Рисунок 5 – Общий вид свинцово-кислотного аккумулятора

Преимущества свинцово-кислотных аккумуляторов

- Недорогие и простые в изготовлении – с точки зрения затрат на Вт·ч, *SLA* являются наименее дорогими. Например, аккумулятор 12В емкостью 3.2 А·ч, имеющий размеры 134×67×60мм, стоит порядка 400 рублей.
- Зрелая, надежная и хорошо освоенная технология – при правильном использовании, *SLA* достаточно долговечны.
- Низкий саморазряд – скорость саморазряда является одной из самых низких в аккумуляторных системах (3–20 % в месяц).
- Низкие требования к обслуживанию – нет эффекта памяти, нет необходимости доливать электролит.
- Способность к большой токоотдаче. Для упомянутого выше аккумулятора с $C = 3,2$ А·ч токоотдача составляет не менее 16А. Аккумулятор отдает большой пусковой ток в нагрузку, при этом не просаживая напряжение питания.

Недостатки свинцово-кислотных аккумуляторов

- Не могут храниться в разряженном состоянии.
- Высокая чувствительность к изменению температуры – влияет и на продолжительность работы и на срок жизни аккумулятора.
- Низкая плотность энергии – слабая весо-энергетическая плотность аккумулятора ограничивает область применения стационарными и колесными приложениями, поэтому их целесообразно использовать только в больших и средних по размерам роботах (если уж говорить о роботах).
- Позволяет только ограниченное количество полных циклов разряда – хорошо подходит для резервных приложений, в которых происходят только случайные глубокие разряды.
- Экологически вредные – электролит и содержание свинца делают их небезопасными для окружающей среды.
- Транспортные ограничения для заливных свинцово-кислотных батарей – в случае аварии может произойти утечка кислоты.

Щелочные аккумуляторы

Свое название щелочные аккумуляторы получили от вида электролита, необходимого для их работы. Основными разновидностями

электролита, используемыми в щелочных аккумуляторах, являются едкий калий (KOH) и едкий натрий (NaOH). При сравнении щелочных аккумуляторов с кислотными батареями, очевидно, что аккумуляторы, работающие на электролите, имеют некоторые преимущества. Однако недостатки у них также существуют. Особенности работы щелочных аккумуляторов делают их незаменимыми в некоторых производственных отраслях.

Устройство щелочных аккумуляторов

Среди аккумуляторов, работающих при помощи щелочного раствора (электролита), наиболее часто используют два их вида – никель-кадмиевый и никель-металлогидридный. В каждом них положительный электрод состоит из гидроокиси никеля (NiOOH), с добавками графита и окиси бария. Каждая из добавок улучшает качество работы аккумулятора. Графит увеличивает электропроводность электрода, а окись бария увеличивает срок работы аккумулятора.

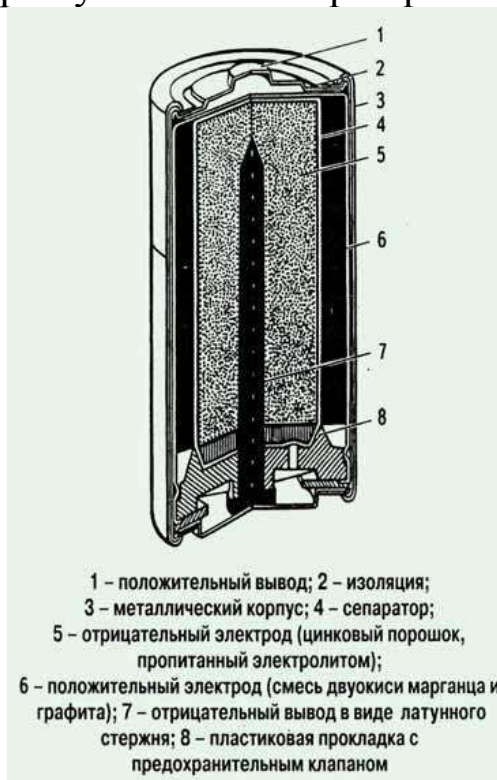


Рисунок 6 – Щелочной аккумулятор

Массы отрицательных электродов каждого вида щелочного аккумулятора имеют различный состав. У металлогидридного аккумулятора отрицательный электрод изготовлен из порошкообразного железа и его окислов. В основной состав отрицательного электрода вхо-

дит также сернистое железо и серноокислый никель. Если батарея никель-кадмиевая, то отрицательный электрод состоит из смеси порошков железа и кадмия.

В качестве электролита преимущественно используют раствор едкого калия (20 %), в который добавлен моногидрат лития, увеличивающий срок эксплуатации щелочного аккумулятора. Необходимое количество – 20–30 г/литр раствора.

Химические процессы, происходящие при работе щелочного аккумулятора

При использовании щелочного аккумулятора, т. е. при его разряде, гидроокись никеля положительного электрода вступает в реакцию с ионами электролита. Результатом данной реакции становится образование Ni(OH)_2 – гидрата закиси никеля

Одновременно подобный процесс происходит на отрицательном электроде, только на нем образуются гидраты окисей кадмия и железа. Разность потенциалов, составляющая около 1,45 вольта, обеспечивается протеканием тока по контурам внешней и внутренней сети. Таков принцип работы щелочного аккумулятора.

Применение щелочных аккумуляторов.

Щелочные аккумуляторы находят применение в устройствах систем аварийного электроснабжения, в оборудовании локомотивов и вагонов для пассажиров. Их используют в устройствах электропозвонков, электроинструментах и портативных электроинструментах. Телефоны и фотоаппараты также оборудуют щелочными батареями.

9. ЭЛЕКТРОЛИЗ

9.1. Краткие теоретические сведения

Электролизом называют окислительно-восстановительный процесс, происходящий на электродах при прохождении через раствор или расплав электролита постоянного электрического тока. При электролизе происходит превращение электрической энергии в химическую.

Электрод, на котором происходит реакция восстановления (катод), подключен к отрицательному полюсу внешнего источника постоянного тока. Электрод, на котором протекает реакция окисления (анод), подключен к положительному полюсу.

В 1883 г. английский ученый М. Фарадей открыл законы, определяющие зависимость между количеством электричества, прошедшего через раствор электролита, и количеством вещества, выделившегося на электроде.

Первый закон Фарадея. *Количество вещества, образующегося в результате катодной или анодной реакции при электролизе, прямо пропорционально количеству электричества, прошедшего через электролит.*

Второй закон Фарадея. *Массы образовавшихся на электродах веществ при постоянном количестве электричества относятся друг к другу как молярные массы эквивалентов.*

При получении одного моля эквивалентов вещества на электроде через него проходит 96484, или округленно 96500 Кл электричества. Эта величина называется постоянной Фарадея (F). Из законов Фарадея вытекает уравнение

$$m = \frac{M_{\text{ЭКВ}} \cdot Q}{F} = \frac{M_{\text{ЭКВ}} \cdot I \cdot \tau}{96\,500},$$

где m – масса выделившегося на электроде вещества, г; $M_{\text{ЭКВ}}$ – молярная масса эквивалента вещества, г/моль; Q – количество кулонов (Кл) электричества, прошедшего через электролит ($Q = I \cdot \tau$, где I – сила тока в амперах; τ – продолжительность электролиза, с).

Отношение $M_{\text{ЭКВ}}/96500 = E$ называется электрохимическим эквивалентом вещества. Он характеризует массу вещества, выделившегося на электроде при прохождении через электролит 1 Кл электричества.

Часто в растворах электролитов присутствуют несколько видов катионов и анионов и недиссоциированных молекул, поэтому возможно протекание нескольких электродных реакций из-за конкуренции ионов, устремляющихся к электродам.

Катодные процессы. На катоде при электролизе растворов соединений протекают восстановительные процессы в зависимости от активности металлов.

Все металлы в ряду напряжений можно разделить на три части:
– активные металлы (от Li до Al включительно);

- металлы средней активности (после Al и до водорода);
- малоактивные металлы (после водорода).

Существуют следующие закономерности протекания восстановительных процессов на катоде:

1. *Катионы активных металлов* из водных растворов на катоде не восстанавливаются, вместо них выделяется водород из воды по уравнению

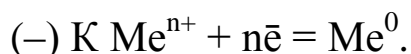


Эти металлы могут быть получены электролизом из их расплавленных солей, в которых конкурирующие ионы водорода H^+ отсутствуют.

2. *Катионы металлов средней активности*, находящиеся в ряду напряжений после Al и до H, при электролизе на катоде восстанавливаются одновременно с молекулами воды, т. е. выделяется и металл, и водород из воды:



3. *Катионы малоактивных металлов*, потенциал которых положительнее, чем потенциал водородного электрода, при электролизе сами восстанавливаются на катоде:

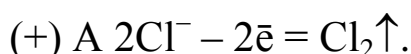


Если в растворе присутствуют катионы разных металлов, то на катоде вначале восстанавливается самый малоактивный металл, затем более активный и т. д. На катоде восстанавливается окисленная форма электрохимической системы с большим значением электродного потенциала.

Анодные процессы. На аноде протекают реакции окисления. Различают нерастворимые и растворимые аноды.

Нерастворимые аноды изготавливают из графита, золота и платиновых металлов. При электролизе нерастворимые аноды сами не растворяются, на них происходит окисление ионов кислотных остатков, которые можно разделить на два вида:

1) бескислородные кислотные остатки (Cl^- , Br^- , S^{2-} ...), они сами окисляются на аноде:

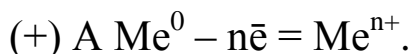


Если в растворе имеется смесь анионов, то их окисление на аноде идет в последовательности: вначале I^- , затем Br^- , Cl^- , S^{2-} ...;

2) кислородсодержащие кислотные остатки (SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} ... и F^-), на аноде они не окисляются, а выделяется кислород из молекул воды:



Растворимые аноды изготавливают из меди, серебра, цинка, никеля и других металлов. При электролизе с растворимым анодом идет процесс растворения металла анода по уравнению



Некоторые металлы практически не растворяются из-за высокой анодной поляризации, например, никель и железо в щелочном растворителе, свинец в серной кислоте. Явление торможения анодного растворения металла из-за образования защитных слоев происходит в результате пассивирования их поверхности.

9.2. Примеры решения типовых задач

1. Составьте электронные уравнения процессов, протекающих на электродах при электролизе раствора и расплава хлорида магния.

Решение. Электролизом называется окислительно-восстановительный процесс, протекающий на электродах при пропускании электрического тока через раствор или расплав электролита. Процесс электролиза показывают наглядно в виде схемы, которая учитывает диссоциацию электролита, окисление на аноде, восстановление на катоде и образующиеся продукты.

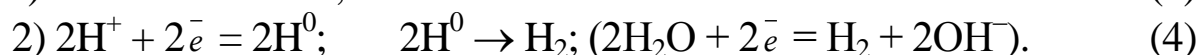
Напишем схему электролиза расплава хлорида магния:



катод (-); Mg^{2+} ; $\text{Mg}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Mg}^0$ – восстановление;

анод (+); 2Cl^- ; $2\text{Cl}^- - 2\bar{e} = \text{Cl}_2^0$ – окисление.

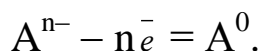
При электролизе водных растворов солей нужно учитывать и электролиз молекул воды. Так, на катоде можно ожидать восстановление не только катионов металла, но и ионов водорода по схеме:



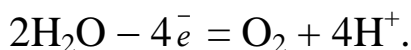
Из этих конкурирующих процессов протекает тот, который выгоднее энергетически и для которого больше алгебраическое значение электродного потенциала. Величина потенциала процесса восстановления ионов водорода в нейтральном растворе равна $-0,41$ В. По ряду напряжений металлы, стоящие за водородом, восстанавливаются легче, чем водород. Если значение потенциала металла намного меньше $-0,41$ В, на катоде восстанавливается водород. Это металлы, стоящие в ряду напряжений от начала до алюминия включительно. Они из водных растворов не восстанавливаются. Если потенциал металла близок к $-0,41$ В, то возможно одновременное протекание (3) и (4) процессов (по ряду напряжений это металлы, расположенные после алюминия и до водорода).

На аноде, если имеется несколько конкурирующих процессов, окисление протекает в следующей последовательности:

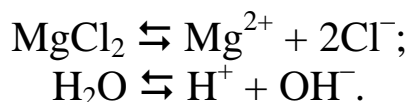
Анионы бескислородных кислот (кроме F^-), например:



Электрохимическое окисление воды по схеме



Напишем схему электролиза раствора хлорида магния:



катод (-); Mg^{2+} ; H^+ ; $2H^+ + 2\bar{e} = H_2$ – восстановление;

анод (+); OH^- ; Cl^- ; $2Cl^- - 2\bar{e} = 2Cl^0 \rightarrow Cl_2$ – окисление;

в растворе – $Mg^{2+} + 2OH^- = Mg(OH)_2$.

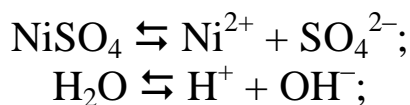
2. Составьте электродные уравнения процессов, протекающих на никелевых электродах при электролизе водного раствора сульфата никеля.

Решение. Материалом для анода могут служить как металлы, так и любые токопроводящие материалы, например, графит или уголь.

При электролизе сульфата никеля никелевый анод будет активным (растворимым). Металл анода окисляется, в отличие от угольного электрода, который является инертным и служит только как про-

водник электронов. Процесс с растворимым анодом нашел широкое применение в технике.

Напишем схему электролиза сульфата никеля с никелевым анодом:



катод (-); Ni^{2+} ; H^+ ; $\text{Ni}^{2+} + 2e^- = \text{Ni}^0$;

анод (+); Ni^0 ; OH^- ; SO_4^{2-} ; $\text{Ni}^0 - 2e^- = \text{Ni}^{2+}$.

3. В одном сосуде имеется раствор, содержащий ионы меди, в другом – раствор, содержащий ионы висмута. Через оба раствора пропущено одинаковое количество электричества. Сколько выделилось висмута, если масса выделившейся меди равна 2 г?

Решение. По второму закону электролиза Фарадея: «Массы выделившихся на электродах веществ пропорциональны молярным массам эквивалентов», значит:

$$\frac{m(\text{Cu})}{m(\text{Bi})} = \frac{M_{\text{ЭКВ.}}(\text{Cu})}{M_{\text{ЭКВ.}}(\text{Bi})}.$$

Молярная масса эквивалента металла равна частному от деления атомной массы металла на его валентность:

$$M_{\text{ЭКВ.}}(\text{Cu}) = \frac{A_{\text{Cu}}}{n} = \frac{63,5}{2} = 31,8 \text{ г/моль};$$

$$M_{\text{ЭКВ.}}(\text{Bi}) = \frac{A_{\text{Bi}}}{n} = \frac{209}{3} = 69,6 \text{ г/моль};$$

$$\frac{m(\text{Cu})}{m(\text{Bi})} = \frac{M_{\text{ЭКВ.}}(\text{Cu})}{M_{\text{ЭКВ.}}(\text{Bi})} \Rightarrow m_{\text{Bi}} = \frac{m(\text{Cu}) \cdot M_{\text{ЭКВ.}}(\text{Bi})}{M_{\text{ЭКВ.}}(\text{Cu})} = \frac{2 \cdot 69,6}{31,8} = 4,4 \text{ г}.$$

4. Вычислите массу серебра, выделившуюся на катоде при пропускании тока силой 6 А через раствор нитрата серебра в течение 30 мин.

Решение. Воспользуемся первым законом Фарадея и вычислим массу выделившегося серебра:

$$m = \frac{M_{\text{ЭКВ.}} \cdot Q}{F} = \frac{M_{\text{ЭКВ.}} \cdot I \cdot \tau}{96500}, \quad m_{\text{Ag}} = \frac{107,9 \cdot 6 \cdot 1800}{96500} = 12,07 \text{ г}.$$

5. Найдите объем кислорода, который выделяется при пропускании тока силой 5 А в течение 1 ч через водный раствор гидроксида калия.

Решение. При вычислении объемов выделившихся газов представим уравнение Фарадея в следующем виде:

$$V = \frac{V_{\text{ЭКВ}} \cdot I \cdot \tau}{96500},$$

где V – объем выделившегося газа, л; $V_{\text{ЭКВ}}$ – объем молярной массы эквивалента газа, л/моль. Поскольку эквивалентный объем кислорода равен 5,6 л, то получим

$$V_{\text{O}_2} = \frac{5,6 \cdot 5 \cdot 3600}{96500} = 1,04 \text{ л.}$$

6. При электролизе водного раствора нитрата серебра с нерастворимым анодом в течение 50 мин при силе тока 3 А на катоде выделилось 9,6 г серебра. Вычислите выход по току.

Решение. При практическом проведении электролиза действительный расход тока, вследствие протекания побочных процессов, обычно превышает расчетное количество по закону Фарадея. Поэтому при расчете практически затраченного количества электричества закон Фарадея дополняется коэффициентом выхода по току, который равен отношению количества практически выделившегося при электролизе вещества к теоретически рассчитанному по закону:

$$\eta = \frac{m_{\text{факт.}}}{m_{\text{теор.}}} \cdot 100 \text{ \%}; \quad m_{\text{теор.}} = \frac{M_{\text{ЭКВ}} \cdot I \cdot \tau}{96500}, \text{ отсюда}$$

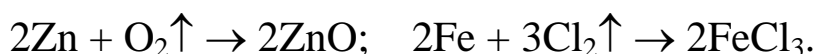
$$\eta = \frac{m_{\text{факт.}} \cdot F}{M_{\text{ЭКВ}} \cdot I \cdot t} \cdot 100 = \frac{9,6 \cdot 96500}{107,87 \cdot 3 \cdot 3000} \cdot 100 = 95,42 \text{ \%}.$$

10. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

10.1. Краткие теоретические сведения

Коррозией называют самопроизвольное разрушение металлов под воздействием окружающей среды. Наиболее широко распространены химическая и особенно электрохимическая коррозия.

Химическая коррозия – взаимодействие металла с окружающей средой без возникновения в системе электрического тока. Примерами химической коррозии являются окисление металлов кислородом воздуха или продуктами горения топлива, а также под действием агрессивных газов – хлора, диоксида серы, жидких неэлектролитов – нефти, бензина и других:



Причиной химической коррозии металлов является их термодинамическая неустойчивость в различных средах при определенных внешних условиях, то есть возможность самопроизвольного перехода металлов в более устойчивое окисленное (ионное) состояние с соответствующим уменьшением энергии Гиббса системы ($\Delta G < 0$).

Тормозить химическую коррозию могут только пленки, обладающие защитными свойствами, – сплошные, непористые, твердые, с высокой адгезией (прилипанием) к металлу, с коэффициентом термического расширения, близким к коэффициенту для данного металла, обладающие твердостью, износостойкостью.

Если же пленка рыхлая и гигроскопичная, например, оксидная пленка на железе, она не только не защищает металл от дальнейшего разрушения, а наоборот, способствует увеличению скорости его коррозии. В обычных условиях покрыты защитной пленкой алюминий, титан, хром, тантал, никель, свинец, олово, бериллий, цинк.

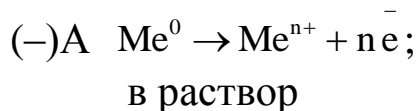
Электрохимическая коррозия – разрушение металла в среде электролита с возникновением в системе электрического тока за счет образования микрогальванопар. Электрохимической коррозии подвергаются так называемые технические металлы, в состав которых входит несколько разных металлов. Этот тип коррозии наиболее распространен и имеет место при контакте металлических изделий с жидкими электролитами – водой, растворами и расплавами солей, кислот и щелочей.

Процессы электрохимической коррозии металлов напоминают процессы, протекающие при работе гальванического элемента, в котором отрицательный электрод (более активный металл – анод), например цинк, растворяется, когда он соединен с другим электродом (менее активный металл – катод), на котором восстанавливаются ионы водорода или кислород из воды в зависимости от среды (кислой, щелочной или нейтральной). Поэтому электрохимическую коррозию можно рассматривать как результат разрушительной работы

большого числа образующихся микрогальванических элементов на корродирующей поверхности металла, соприкасающегося с электролитом.

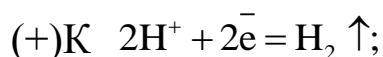
Электрохимическая коррозия металлов состоит из двух основных процессов – анодного и катодного.

1) *Анодный процесс* – растворение, т. е. разрушение более активного металла, и образование некомпенсированных электронов на анодных участках металлической конструкции:

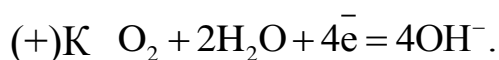


2) *Катодный процесс* протекает на менее активном металле и состоит в восстановлении ионов и молекул среды (кислой, щелочной или нейтральной), в которой находится металл:

а) в кислой среде происходит восстановление ионов водорода и коррозия с водородной деполяризацией:



б) в щелочной и нейтральной средах на катоде восстанавливается кислород, растворенный в воде, и идет коррозия с кислородной деполяризацией:



Металл катода при этом не разрушается. Например, рассмотрим коррозию металлической конструкции, состоящей из двух металлов – железа и меди в разных средах.

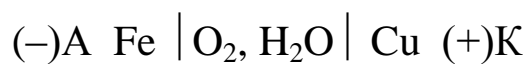
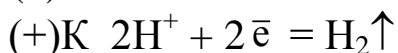
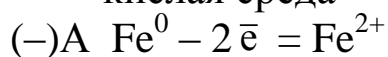
Если сравнить величины стандартных электродных потенциалов этих металлов

$$E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}, \quad E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34 \text{ В},$$

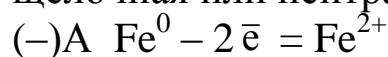
то видно, что железо более активно, чем медь, и поэтому в данной металлической конструкции железо является анодом (–) А и будет разрушаться (корродировать), а медь – катодом (+) К. Медь разрушаться не будет, на ней происходит восстановление ионов окружающей среды, а именно:



кислая среда

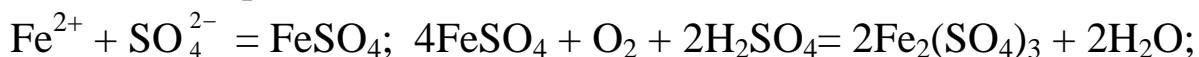


щелочная или нейтральная среда



Процессы, протекающие в растворах:

а) в кислой среде:



б) в щелочной или нейтральной среде:



Защита металлов от коррозии:

- 1) увеличение химической стойкости самого конструкционного материала;
- 2) снижение агрессивности технологической среды;
- 3) предотвращение прямого контакта с агрессивной средой путем нанесения изолирующего покрытия;
- 4) регулирование величины электродного потенциала защищаемого изделия – электрохимическая защита.

Наиболее надежный способ борьбы с коррозией – изготовление изделий из *коррозионностойких материалов*. Однако высокая стоимость благородных металлов практически исключает использование их, в известной мере это относится к титану и хрому. Обычно применяют легирование для создания коррозионноустойчивых сплавов. На практике большинство изделий готовят из дешевых и доступных материалов с последующей дополнительной защитой от коррозии.

Снижение агрессивности коррозионной среды достигается либо снижением концентрации агрессивного компонента (например, применение инертной атмосферы при сварке, деаэрация водных растворов для удаления растворенного кислорода, удаление хлоридов, снижение влажности воздуха), либо введением в коррозионную среду веществ, снижающих скорость коррозии – ингибиторов.

Наиболее часто для защиты металлов от коррозии применяют *защитные покрытия*, которые бывают металлические и неметаллические. Защитное покрытие должно быть сплошным, непроницаемым, равномерным, прочным, твердым и износостойким. Металлические покрытия (гальванопокрытия) бывают анодными и катодными.

Анодным называется такое покрытие, когда металл покрытия более активен и становится анодом, а защищаемый металл – катодом,

например, оцинкованное железо. В результате разрушается металл покрытия (в данном примере Zn), а сама конструкция (Fe) разрушаться не будет до тех пор, пока металл покрытия не разрушится полностью.

Катодным называется такое покрытие, когда металл покрытия менее активен и является катодом, а защищаемый металл более активен и становится анодом, например, железо, покрытое никелем.

Из этих двух видов покрытия наиболее эффективно защищает металл анодное покрытие, так как до тех пор, пока металл покрытия (более активный) полностью не разрушится, защищаемый металл разрушаться не будет.

Наиболее распространены неметаллические покрытия. Это органические покрытия – эмали, лаки, краски, покрытия резиной, пластмассами, смазкой, битумом и другим. Среди неорганических покрытий распространены стекловидные эмали и дешевые покрытия из цемента.

Катодную защиту, или электрозащиту, применяют для изделий, находящихся в почве и морской воде, аппаратуре химических заводов. Она осуществляется присоединением конструкции к отрицательному полюсу внешнего источника постоянного тока, т. е. протекает процесс электролиза с растворимым анодом, а защищаемая конструкция является катодом и не разрушается.

При использовании катодной защиты внешним электрическим током можно достичь полной защиты от коррозии, но применение его в кислых средах экономически невыгодно, так как требует затраты большого количества электричества.

Протекторная защита осуществляется за счет контакта защищаемого изделия с массивными электродами из более активного металла. Это электроды, которые становятся анодами и, растворяясь, сами обеспечивают протекание катодного тока к защищаемой конструкции. В качестве таких «жертвенных» анодов часто используют алюминий, цинк.

Протекторная защита применяется для защиты от коррозии очень крупных металлических конструкций (подъемных кранов, арок железнодорожных мостов и т. д.).

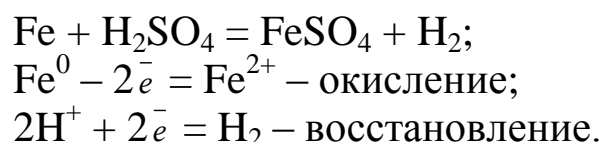
10.2. Примеры решения типовых задач

1. Железная пластинка, погруженная в раствор серной кислоты, медленно разрушается, выделяя водород. Если к железной пластинке в растворе прикоснуться платиновой проволокой, то водород начина-

ет выделяться на платине, а железо – разрушаться интенсивнее. Дайте объяснение этому явлению.

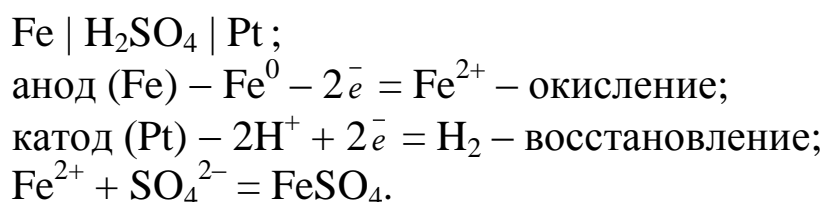
Решение. Процесс самопроизвольного разрушения металла, вызываемый химическим или электрохимическим взаимодействием его с окружающей средой, называется коррозией.

При погружении железной пластинки в раствор серной кислоты протекает окислительно-восстановительная реакция:



Если к железной пластинке прикоснуться платиновой проволокой, то в среде электролита возникает в месте контакта металлов гальванический элемент, появляется электродвижущая сила и окислительно-восстановительная реакция ускоряется. Железо в этом элементе – анод, оно окисляется и разрушается; платина – катод, на ней протекает восстановление ионов водорода.

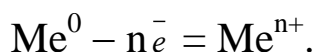
Такой вид электрохимической коррозии называется микрогальванокоррозией. Схема коррозии железа в контакте с платиной в среде серной кислоты имеет вид:



2. Как протекает процесс коррозии цинка, покрытого слоем никеля в кислой и нейтральной средах, если целостность слоя нарушена?

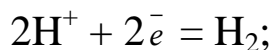
Решение. При контакте двух металлов с разными значениями электродных потенциалов в среде электролита образуется микрогальваническая пара и протекает электрохимическая коррозия.

При электрохимической коррозии анодный процесс – это всегда окисление, разрушение металла. Из двух контактирующих металлов разрушается более активный, с меньшим значением электродного потенциала по схеме

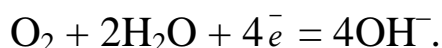


Ионы металла переходят в раствор электролита, а в металле накапливается избыток электронов. Катодный процесс протекает по-разному, в зависимости от рН среды:

1) в кислой среде обычно восстанавливаются ионы водорода по схеме



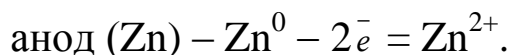
2) в нейтральной и щелочной средах восстанавливается кислород по схеме



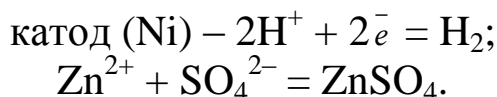
Рассмотрим процесс коррозии цинка, покрытого никелем в кислой среде:



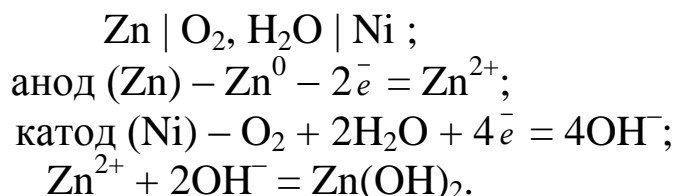
Анодом в этой паре будет цинк ($E^0_{\text{Zn}} = -0,76 \text{ В}$, $E^0_{\text{Ni}} = -0,25 \text{ В}$), он и будет окисляться, разрушаться:



Никель играет роль катода и на нем в кислой среде восстанавливаются ионы водорода:



Аналогично протекает процесс коррозии в нейтральной среде. Отличие только в катодном процессе, так как в данном случае на катоде восстанавливается кислород:



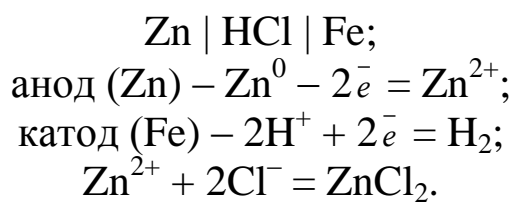
При микрогальванокоррозии металл катода не подвергается коррозии и не разрушается.

3. Приведите пример анодной и катодной защиты железа от коррозии (метод металлических покрытий). Как будет протекать коррозия при нарушении целостности покрытия в кислой среде? Какое покрытие – анодное или катодное – более надежно защищает железо?

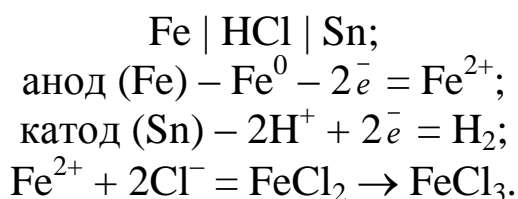
Решение. Для защиты металлов от коррозии применяют различные виды покрытий, в том числе и металлические. Металлические покрытия могут быть анодными и катодными в зависимости от того, анодом или катодом будет покрытие металла в микрогальванической паре.

Анодным покрытием на железе будет металл, стоящий в ряду напряжений левее, т. е. с меньшим значением электродного потенциала, например, марганец ($E_{\text{Mn}}^0 = -1,18 \text{ В}$, $E_{\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}$).

В технике в качестве анодного покрытия на железе используют цинк (оцинкованное железо). Составим схему коррозии оцинкованного железа в кислой среде:



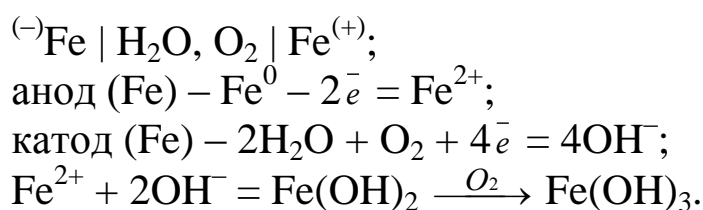
Чтобы покрытие было катодным, железо нужно покрыть металлом с большим значением электродного потенциала, например, оловом (железо луженое). Олово в паре с железом играет роль катода. Напишем схему коррозии луженого железа в кислой среде:



Как видно из приведенных примеров, если нарушается целостность покрытия анодного типа (оцинкованное железо), корродирует металл покрытия, а основной металл не разрушается. Если же нарушается целостность покрытия катодного типа, корродирует основной металл. Следовательно, анодное покрытие более надежно, чем катодное.

4. Если на стальную пластинку нанести каплю воды и оставить на некоторое время, то после высыхания воды в центре появится пятно ржавчины. Чем можно объяснить это явление?

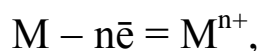
Решение. Различные концентрации электролита могут вызывать коррозию, создавая гальваническую пару даже с одинаковыми металлами. Различное содержание кислорода в электролите также приводит к образованию гальванической пары – менее окисленный и более окисленный металл. Поверхностные слои воды в капле содержат больше кислорода, чем внутренние, и поэтому смоченный металл в средней части оказывается более активным (анод), чем во внешней (катод). После высыхания капли в ее центре появляется довольно большое пятно ржавчины, так как всегда разрушается при коррозии металл анода. Если взять достаточно тонкую пластинку стали, то можно получить сквозное отверстие. Напишем схему коррозии железа под каплей воды:



11. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

11.1. Краткие теоретические сведения

Характерные признаки металлов обусловлены электронным строением внешних оболочек. На внешнем энергетическом уровне у атомов металлов содержатся в основном 1–2 электрона. Металлы от других элементов – неметаллов – отличает агрегатное состояние, кристаллическая структура, высокая тепло- и электропроводность, металлический блеск, магнитные и механические свойства и другое. Химические свойства металлов ярко выражены в их восстановительной способности. Можно сказать, что атомы металлических элементов отличаются склонностью образовывать положительно заряженные ионы:



где M – атом металла; \bar{e} – электрон; M^{n+} – положительно заряженный ион металла с зарядом n^+ .

У металлических атомов небольшая величина энергии (потенциала) ионизации. Это наименьшая энергия, необходимая для удаления одного электрона с внешней электронной оболочки атома или иона. Чем меньше энергия ионизации, тем активнее металлы в вос-

становительном процессе. Самыми энергичными восстановителями являются щелочные металлы (Li, Na, K, Rb, Cs), так как их атомы характеризуются самыми малыми значениями энергии ионизации.

По активности металлы выстраиваются в определенную последовательность, названную рядом напряжений металлов, или рядом стандартных электродных потенциалов (см. прил., табл. П.4). В этом ряду металлы расположены слева направо в порядке возрастания величин стандартных электродных потенциалов. Чем меньше потенциал, тем металл химически активнее, тем он легче окисляется и труднее восстанавливается из своих ионов. Каждый металл вытесняет (восстанавливает) все другие металлы, имеющие более высокие электродные потенциалы, из растворов их солей. Например, цинк будет вытеснять из растворов только ионы металлов, стоящих в ряду напряжений после него. Металлы, стоящие в ряду напряжений до водорода, способны вытеснять его из растворов, в которых окислителем является ион водорода H^+ .

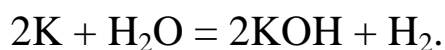
По активности ряд напряжений металлов можно разделить условно на три группы:

- 1) активные металлы (Li – Al);
- 2) металлы средней активности (Mn – Pb);
- 3) неактивные металлы, стоящие в ряду напряжений после водорода (Cu . . .).

Металлы вступают в реакции с различными окислителями: неметаллами, солями, кислотами, оксидами, щелочами, водой.

Окисляемость металлов кислородом воздуха в определенной степени связана с их положением в ряду напряжений. Металлы от Li до Na окисляются быстро, от Mg до Pb – медленнее, но еще при обычных температурах, Cu, Hg – при нагревании, а такие металлы, как Pt и Au, на воздухе не окисляются. Образующаяся оксидная пленка у одних металлов рыхлая (Fe), у других – весьма плотная и прочная (Al, Cr), способная защищать металл от коррозии.

С водой взаимодействуют в основном щелочные и щелочноземельные металлы (элементы групп IA и IIA, начиная с магния), образуя растворимые или частично растворимые в воде гидроксиды металлов. При этом из воды восстанавливается водород, например:



Окислителем в воде является ион водорода (H^+), окислительная способность которого оценивается, исходя из концентрации гидрати-

рованных ионов водорода. В воде концентрация (точнее активность) ионов водорода равна 10^{-7} моль/л. Электродный потенциал рассчитывают по уравнению Нернста:

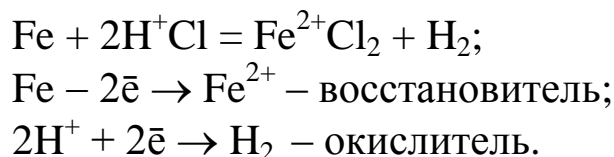
$$\varphi_{2H^+/H_2, Pt}^0 = 0,059 \cdot \lg \frac{10^{-7}}{P_{H_2}} = (-0,416 - \lg P_{H_2}) \text{ В.}$$

Из приведенной формулы видно, что окислительная способность воды тем больше, чем меньше парциальное давление водорода – продукта восстановления воды. При парциальном давлении водорода, равном 101,3 кПа (1 атм.), окислительная способность воды характеризуется потенциалом, равным $-0,416$ В, т. е. вода может окислять металлы, электродный потенциал которых меньше этого значения. Однако в реальных условиях парциальное давление водорода гораздо меньше, так что можно считать, что водой окисляются все металлы, стоящие до водорода в ряду напряжений.

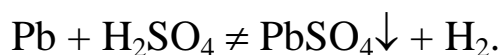
Необходимо учитывать, что на способность металлов реагировать с водой оказывает влияние растворимость в воде оксидных пленок и образующихся гидроксидов металлов. Таким образом, с водой реагируют только металлы, которые могут окисляться водой; оксиды и гидроксиды которых растворяются в воде.

К таким металлам относятся щелочные и щелочноземельные, а также некоторые редкоземельные и актиноидные. Металлы от лития до алюминия восстанавливают водород из воды с образованием щелочи. Менее активные металлы (от марганца до железа) образуют оксиды (Mn_3O_4 , CrO_2 , Fe_3O_4) при высокой температуре.

С кислотами, в которых окислителем является ион водорода H^+ , точнее H_3O^+ , взаимодействуют все металлы, имеющие отрицательные значения стандартных электродных потенциалов, то есть находящиеся в ряду напряжений до водорода. В результате реакции образуется соль соответствующей кислоты с выделением водорода:

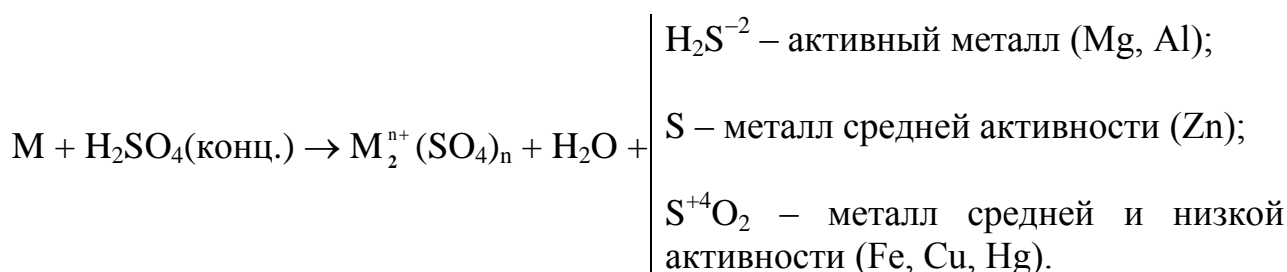


Исключение составляют металлы, стоящие в ряду напряжений непосредственно перед водородом, например свинец, которые пассивируются нерастворимыми или малорастворимыми осадками образующихся солей:

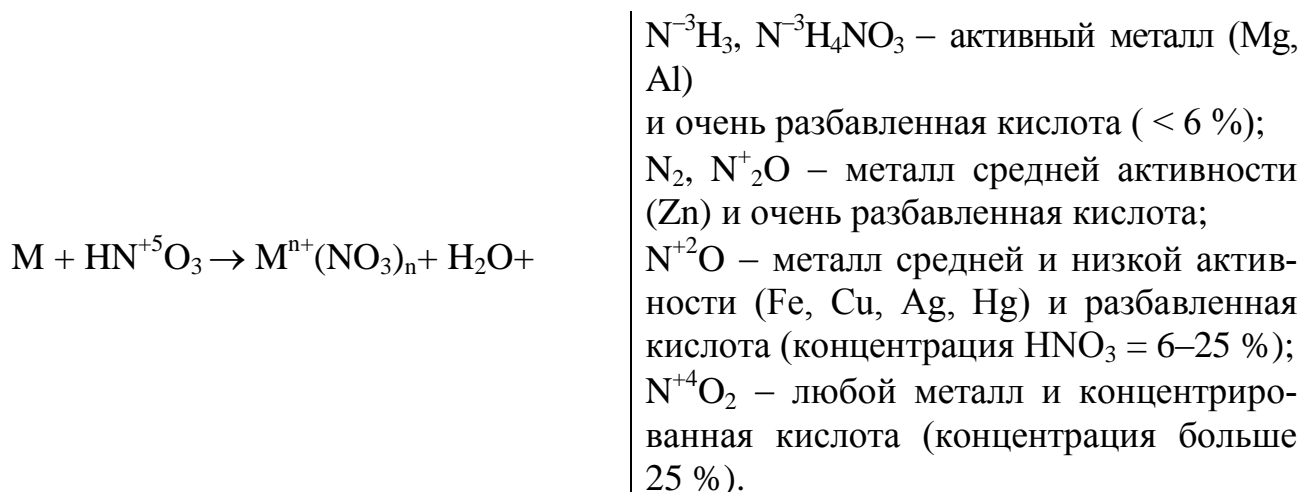


Металлы, занимающие в ряду напряжений места после водорода (исключение Au, Pt), взаимодействуют только с окисляющими азотной и концентрированной серной кислотами. В этих реакциях меняется степень окисления атома азота в HNO_3 и атома серы в концентрированной H_2SO_4 . Поэтому водород из них не вытесняется, а связывается кислородом в H_2O . Продукты восстановления этих кислот в зависимости от их концентрации, активности металла и температуры различны.

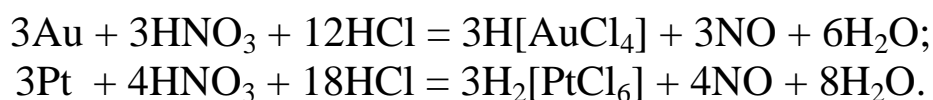
Взаимодействие металлов с концентрированной H_2SO_4



Взаимодействие металлов с HNO_3

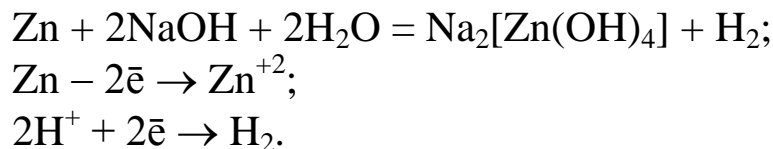


Дымящая азотная и концентрированная серная кислота (> 70 %) при комнатной температуре пассивируют железо, алюминий, хром и другие малоактивные металлы, кроме меди, покрывая их поверхность тончайшей пленкой, которая растворяется при нагревании. Золото и платина растворяются в «царской водке» (1 часть концентрированной HNO_3 и 3 части концентрированной HCl) при комнатной температуре:

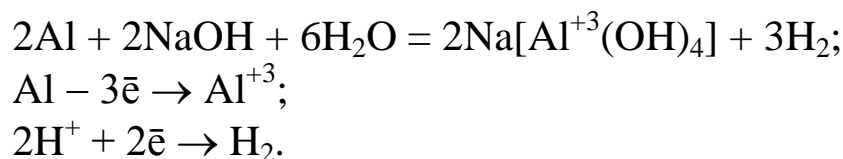


Со щелочами взаимодействуют металлы, поверхностная пленка которых разрушается щелочью, (амфотерные оксиды и гидроксиды), например, Be, Al, Zn, Sn, Pb и другие.

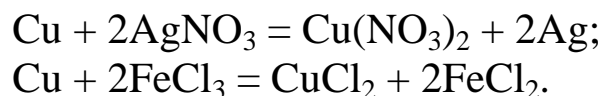
Процесс растворения протекает в соответствии со следующим уравнением химического процесса:



Другой пример:



Металлы могут окисляться катионами других металлов с большим электродным потенциалом. Катион-окислитель при этом восстанавливается до металла или до катиона с меньшим зарядом:



Ионы металлов, находящихся в растворе, можно определить качественно и количественно. При качественном анализе используют обычно характерные реакции, сопровождающиеся внешними эффектами. Например, образованием осадков, выделением газов, изменением окраски раствора или осадка и т. п.

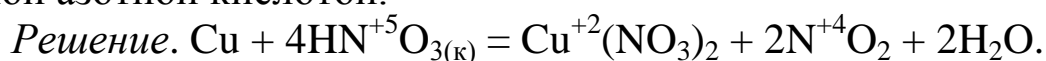
11.2. Примеры решения типовых задач

1. Напишите уравнение реакции между магнием и разбавленной азотной кислотой, учитывая, что окислитель приобретает низшую степень окисления.

Решение. $4\text{Mg} + 10\text{HN}^{+5}\text{O}_{3(\text{p})} = 4\text{Mg}^{+2}(\text{NO}_3)_2 + \text{N}^{-3}\text{H}_4\text{NO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}.$

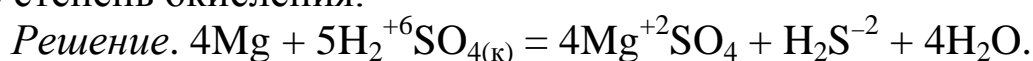
4	$\text{Mg} - 2\bar{e} = \text{Mg}^{2+}$ – окисление восстановитель
1	$\text{N}^{+5} + 8\bar{e} = \text{N}^{-3}$ – восстановление Окислитель.

2. Напишите уравнение реакции между медью и концентрированной азотной кислотой.



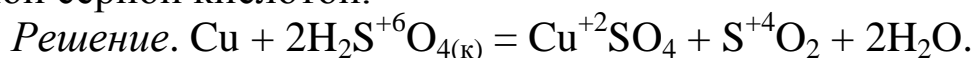
1	$\text{Cu} - 2\bar{e} = \text{Cu}^{2+}$ – окисление восстановитель
2	$\text{N}^{+5} + \bar{e} = \text{N}^{+4}$ – восстановление окислитель.

3. Напишите уравнение реакции между магнием и концентрированной серной кислотой, учитывая, что окислитель приобретает низшую степень окисления.



4	$\text{Mg} - 2\bar{e} = \text{Mg}^{2+}$ – окисление восстановитель
1	$\text{S}^{6+} + 8\bar{e} = \text{S}^{2-}$ – восстановление окислитель.

4. Напишите уравнение реакции между медью и концентрированной серной кислотой.



1	$\text{Cu} - 2\bar{e} = \text{Cu}^{+2}$ – окисление восстановитель
1	$\text{S}^{+6} + 2\bar{e} = \text{S}^{+4}$ – восстановление окислитель.

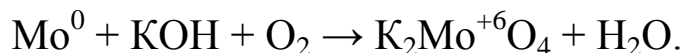
5. Напишите уравнение реакции между оловом и раствором гидроксида натрия.



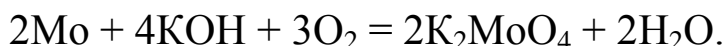
1	$\text{Sn} - 2\bar{e} = \text{Sn}^{+2}$ – окисление восстановитель
1	$2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2^0$ – восстановление окислитель.

6. Распишите, какие продукты образуются при сплавлении молибдена с окислительно-щелочной смесью.

Решение. Раствор щелочи на молибден практически не действует. Он может быть переведен в раствор методом окислительно-щелочного сплавления с образованием соответствующего молибдата.



2	Mo – 6ē = Mo ⁺⁶ – окисление восстановитель
3	O ₂ + 4ē = 2O ⁻² – восстановление окислитель



12. ИДЕНТИФИКАЦИЯ ВЕЩЕСТВ

12.1. Краткие теоретические сведения

Решением вопросов, связанных с развитием методов анализа и контроля веществ, занимается аналитическая химия.

Аналитическая химия – наука о методах идентификации и определения химического состава веществ и материалов и их химической структуры.

Задача аналитической химии состоит в том, чтобы дать научно обоснованные методы, позволяющие качественно и количественно с определенной степенью точности охарактеризовать исследуемый материал.

Анализ вещества заключается в получении опытным путем данных о его химическом составе. Независимо от используемых методов к анализу предъявляют следующие требования:

- *точность анализа* – это собирательная характеристика метода, включающая их правильность и воспроизводимость;
- *правильность результатов анализа* – получение результатов, близких к действительным;
- *воспроизводимость* – получение одинаковых или близких результатов при повторных определениях;
- *экспрессность* – быстрота проведения анализа;
- *чувствительность* – минимальное количество вещества, которое можно определить данным методом;
- *универсальность* – возможность определять многие компоненты; особенно важно определять их одновременно в одной пробе;

- *автоматизация анализа* – при проведении массовых однородных анализов следует выбирать метод, допускающий автоматизацию, которая снижает трудоемкость, погрешности, увеличивает скорость, снижает стоимость анализа.

Методы аналитической химии могут быть классифицированы на основе различных принципов.

В зависимости от измеряемого *свойства вещества* различают следующие методы анализа:

- 1) химические;
- 2) физико-химические;
- 3) физические.

Основой химических методов являются аналитические химические реакции.

В основе *физико-химических методов* лежит измерение каких-либо параметров химической системы, зависящих от природы компонентов системы и изменяющихся в процессе химической реакции. К таким параметрам относятся, например, величины потенциалов в потенциометрии, оптических плотностей в спектрофотометрии и т. д.

Физические методы не связаны с применением химических реакций. Состав вещества устанавливается изменением каких-либо физических свойств объекта (плотности, вязкости, интенсивности излучения и т. д.).

Химические методы анализа. В основе химических методов анализа лежат *химические реакции* трех типов: кислотно-основные, окислительно-восстановительные и комплексообразования. Задача качественного анализа – обнаружение компонентов (или ионов), содержащихся в анализируемом веществе. Количественный анализ заключается в определении содержания составных частей сложного материала. Исследуя новое соединение, прежде всего, устанавливают, из каких компонентов (или ионов) оно состоит, а затем находят их количественные соотношения. Поэтому качественный анализ вещества предшествует количественному.

Качественный химический анализ. Задачи этого раздела аналитической химии – обоснование метода определения качественного состава анализируемой пробы (вещества или смеси веществ) по аналитическому сигналу. Качественный анализ может использоваться для идентификации в исследуемом объекте атомов (элементный анализ), молекул (молекулярный анализ), простых или сложных веществ (вещественный анализ), фаз гетерогенной системы (фазовый анализ).

Задача качественного неорганического анализа обычно сводится к обнаружению катионов и анионов, присутствующих в анализируемой пробе. Качественный анализ необходим для обоснования выбора метода количественного анализа того или иного материала или способа разделения смеси веществ.

Количественный анализ – раздел аналитической химии, в задачу которого входит определение количества (содержания) элементов ионов, радикалов, функциональных групп, соединений или фаз в анализируемом объекте. При количественном анализе измеряют интенсивность аналитического сигнала.

Наибольшее значение среди химических методов количественного анализа имеют *гравиметрический, титриметрический и газовойолуметрический*. Эти методы называют классическими.

Гравиметрический анализ заключается в *выделении вещества* в чистом виде и его *взвешивании*. Сущность метода состоит в том, что «навеску» анализируемого материала переводят в раствор, осаждают нужный компонент в виде малорастворимого соединения определенного состава, отделяют осадок, освобождают его от примесей и взвешивают. Зная массу осадка, вычисляют массовую долю в процентах данного компонента в веществе. Чаще всего такое выделение проводят осаждением, реже определяемый компонент выделяют в виде летучего соединения (метод отгонки).

Титриметрический анализ основан на измерении объемов реагирующих растворов, причем концентрация раствора реактива должна быть точно известна. В титриметрическом анализе реактив приливают к исследуемому раствору только до того момента, когда прореагируют эквивалентные количества вещества. Определяют этот момент с помощью индикаторов или другими способами. Зная концентрацию и объем реактива, израсходованного на реакцию, вычисляют результат определения. Большое значение в титриметрическом анализе имеют методы, основанные на реакциях комплексообразования.

Газовойолуметрический анализ применяют в контроле технологических процессов. Принцип его состоит в определении объема отдельных компонентов газовой смеси, поглощаемых при пропускании через специальные реактивы.

Основные физико-химические и физические (инструментальные) методы анализа. Химические методы анализа не всегда удовлетворяют современным требованиям, особенно при проверке чистоты веществ. Все вещества представляют собой как бы растворы

примесей в основном компоненте, поэтому получить абсолютно чистое вещество практически невозможно.

Некоторые из физических и физико-химических методов анализа отличаются высокой чувствительностью и быстротой выполнения. Например, с помощью фотометрического анализа удастся определить в веществе содержание примесей порядка 10^{-5} %, спектрального анализа – 10^{-6} , люминисцентного – 10^{-7} , радиометрического – 10^{-9} %.

Общее число этих методов довольно велико оно составляет несколько десятков. Наибольшее практическое значение имеют следующие методы анализа:

- 1) спектральные;
- 2) электрохимические;
- 3) хроматографические.

Оптические методы анализа. Эти методы анализа основаны на измерении эффектов взаимодействия электромагнитного излучения оптического диапазона с веществом, сопровождающихся излучением, поглощением или отражением лучистой энергии. К оптическому диапазону относят область электромагнитного излучения с длиной волн от 10 нм до 1000 мкм. Оптический диапазон подразделяют на ультрафиолетовую (10–400 нм), видимую (400–760 нм) и инфракрасную (760 нм – 1000 мкм) области спектра. Деление спектра на ряд областей условен и служит только для примерной оценки границ диапазонов.

Оптические методы анализа можно классифицировать по нескольким признакам. По типу взаимодействия электромагнитных волн с веществом они делятся на *методы, основанные на измерении эффектов поляризации*: рефрактометрия, интерферометрия и поляриметрия, и *спектральные методы, основанные на поглощении, рассеянии или испускании электромагнитного излучения*: атомный и молекулярный спектральные анализ. Деление на атомный и молекулярный спектральный анализ принципиально, так как в методах атомной спектроскопии всегда имеют дело с узкими линейчатыми спектрами, в методах молекулярной спектроскопии – с широкополосными.

По типу взаимодействия электромагнитного излучения с веществом оптические методы можно классифицировать на *абсорбционные методы*, основанные на измерении поглощения веществом светового излучения. Различают *молекулярно-абсорбционные* и *атомно-абсорбционные методы анализа*, которые отличаются способами возбуждения вещества.

Методы, основанные на измерении интенсивности света, излучаемого веществом, называют *эмиссионными*. К *молекулярно-эмиссионным* относят флуоримитрию, к *атомно-эмиссионным* – эмиссионный спектральный анализ, в том числе пламенную фотометрию. Деление анализа на эмиссионный и флуоресцентный объясняется различным способом возбуждения вещества. В эмиссионном анализе частицы вещества возбуждаются в источнике света (пламени, газовом разряде и т. д.), куда вводится анализируемая проба. Во флуоресцентном анализе частицы вещества возбуждаются квантами электромагнитного излучения, которое направляют на анализируемую пробу от внешнего источника.

В молекулярном анализе используют также методы, основанные на измерении эффектов поляризации (рефрактометрия, интерферометрия и поляриметрия), и методы, основанные на измерении интенсивности света, рассеянного или пропущенного суспензией вещества (фотонепелометрия, фототурбидиметрия).

Взаимодействие электромагнитного излучения с веществом можно рассматривать и как процесс возникновения аналитических сигналов, которые содержат информацию о свойствах исследуемого вещества. Частота сигнала отражает специфические свойства вещества, связанные с его строением, что дает возможность выполнять *качественный* анализ. Интенсивность сигнала связана с *количеством* анализируемого вещества.

Выполняя качественный атомный анализ, определяют элементы, входящие в состав анализируемой пробы. Молекулярный анализ позволяет установить природу индивидуального соединения, расшифровать структуру его молекул, определить, какие вещества входят в состав исследуемой смеси.

Атомный спектральный анализ. Анализ основан на получении и изучении спектров излучения (эмиссии) или поглощения (абсорбции). Абсорбционные спектры проще эмиссионных, так как в них наблюдаются в основном резонансные линии. Оптические характеристические спектры наблюдаются, когда исследуемое вещество атомизировано и имеет малую плотность. Атомизацию проводят в высокотемпературных условиях: пламени горелки, электрической дуги, высоковольтной искры, высокочастотной плазмы, лазера.

Эмиссионная фотометрия пламени основана на измерении интенсивности излучения атомов, возбуждаемых нагреванием вещества в пламени. Интенсивность излучения I пропорциональна концентрации ионов в растворе: $I = k \cdot C$. Задача определения состоит в выделении

характерного для данного элемента излучения и измерения его интенсивности. Осуществляется это с помощью специального прибора – пламенного фотометра, регистрирующего с помощью светофильтров излучения в определенной области спектра. Этот метод применяют для определения щелочных (калия, натрия), щелочноземельных (магния, кальция, стронция, бария) металлов, реже марганца и меди.

Атомно-абсорбционная спектроскопия основана на поглощении излучения свободными (невозбужденными) атомами. В этом методе применяют атомизаторы различных видов: пламя, электротермические атомизаторы, тлеющий разряд, лазер. В качестве источника света применяют источники, излучающие узкие полосы спектра: лампы с полым катодом, лампы с газовым разрядом низкого давления, безэлектродные радиочастотные лампы. При прохождении через пламя горелки спектр лампы ослабляется на определенную величину, по которой судят о количестве определяемого элемента. Недостатком метода является трудность осуществления многоэлементного анализа, так как для каждого элемента нужен свой источник света.

Молекулярный спектральный анализ. В основе метода лежит избирательное поглощение или излучение света вещества: при некоторых длинах волн электромагнитного излучения светопоглощение происходит интенсивно, так как энергия квантов равна энергии возбуждения молекулы.

Молекулярно-абсорбционные методы анализа основаны на измерении поглощения молекулами вещества электромагнитного излучения оптического диапазона. В зависимости от способа измерений, ширины полосы измеряемого излучения различают следующие молекулярно-абсорбционные методы:

1) *колориметрия* – сравнение окраски анализируемого и стандартного растворов проводят визуальным способом, пропуская через исследуемый раствор полихроматический свет;

2) *фотоколориметрический метод* – основан на измерении поглощения анализируемым веществом нестроого монохроматического видимого диапазона, интенсивность светового потока измеряют с помощью фотоэлемента;

3) *спектрофотометрия* – изучает поглощение анализируемым веществом света с определенной длиной волны, то есть монохроматического излучения.

В зависимости от области оптического диапазона длин волн различают анализ в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной области спектра. Возникновение спектров поглощения в ультрафиолетовой

и видимой областях спектра объясняется способностью электронов поглощать кванты света и переходить на более высокие энергетические уровни, поэтому такие спектры называют *электронными*. В ИК-области кванты света поглощают отдельные функциональные группы, атомы которых при этом изменяют энергетические уровни своих колебательных и вращательных движений, поэтому ИК-спектры называют *молекулярными*.

Люминесцентный метод анализа. Люминесценция – способность к самостоятельному свечению, возникающему под действием ультрафиолетовых лучей, рентгеновских или радиоактивных лучей (фотолюминесценция, рентгенолюминесценция, радиолюминесценция). Свечение может прекращаться сразу при исчезновении возбуждения – *флуоресценция* – или продолжаться определенное время после прекращения возбуждающего воздействия – *фосфоресценция*. В основном используют явление флуоресценции. Качественный флуоресцентный анализ заключается в изучении спектральных характеристик флуоресценции (спектров излучения), количественный основан на прямой зависимости интенсивности люминесценции $I_{\text{л}}$ от концентрации при $C < 10^{-5}$ моль/дм³.

Нефелометрия основана на измерении интенсивности света, рассеянного суспензией частиц, находящихся в кювете. При пропускании света через кювету, часть его поглощается, часть отражается, и значительная часть рассеивается во всех направлениях. Нефелометрическое определение состоит в сравнении светорассеяния анализируемой суспензии с аналогичным показателем стандартного раствора. Интенсивность рассеянного света связана с размерами и количеством частиц или количеством вещества, находящегося в частицах. С помощью нефелометрии измеряют концентрацию веществ, нерастворимых в воде, но образующих стойкие суспензии.

Турбидиметрия основана на измерении количества света, поглощаемого неокрашенными суспензиями. При турбидиметрических определениях поглощение света суспензией измеряют подобно тому, как это делают в случае колориметрирования окрашенных растворов.

Рефрактометрический анализ основан на измерении зависимости коэффициента преломления от качественного и количественного состава исследуемой системы. Преломлением, или рефракцией, называется изменение прямолинейного распространения света при переходе из одной прозрачной среды в другую. Согласно закону преломления для сред, оптически однородных, отношение синусов угла падения и преломления – величина постоянная и называется показате-

лем или коэффициентом преломления. Коэффициент преломления определяется природой вещества, его химическим строением и зависит от длины волны, температуры, плотности, концентрации. Показатель преломления чаще измеряют при длине волны 589,3 нм (желтая линия D в спектре натрия) и обозначают n_D^{20} . Величину показателя преломления измеряют приборами рефрактометрами. Измерив показатель преломления и плотность чистого растворителя, раствора и растворенного вещества, рассчитывают состав раствора.

Поляриметрический метод анализа основан на измерении угла вращения плоскости поляризации луча света, прошедшего через оптически активную среду. Некоторые вещества в растворе способны вращать плоскость поляризации поляризованного света и называются оптически активными. Величина угла вращения плоскости поляризации прямо пропорциональна концентрации оптически активного вещества в растворе. Эту зависимость используют для количественного анализа. Для измерения оптической активности используют приборы поляриметры.

Электрохимические методы анализа. Электрохимические методы анализа основаны на изучении процессов, протекающих на поверхности электрода или в приэлектродном пространстве. *Аналитический сигнал* – электрический параметр (потенциал, сила тока, сопротивление), который зависит от концентрации определяемого вещества. Различают прямые и косвенные методы. В прямых используют зависимость силы тока от концентрации определяемого компонента; в косвенных – силу тока (потенциала) измеряют для нахождения для нахождения конечной точки титрования (точки эквивалентности) определяемого компонента титрантом.

Таблица 2 – Классификация электрохимических методов анализа

Метод	Измеряемый параметр	Условия измерения
Потенциометрия	Потенциал E , В	$I = 0$
Кондуктометрия Высокочастотная кондуктометрия	Удельная электропроводность χ , $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$	$I \sim 1000$ Гц, $I \sim 5\text{--}50$ МГц
Электрогравиметрия	Масса m , г	$I = \text{const}$ или $E = \text{const}$
Кулонометрия	Количество электричества Q , Кл	$I = \text{const}$ или $E = \text{const}$
Вольтамперометрия	Сила тока I , мкА	$I = f(E_{\text{налож}})$

Потенциометрия основана на определении зависимости между равновесным электродным потенциалом (E) и активностью (a) или концентрацией (C) компонентов. Зависимость равновесного потенциала электрода от активности ионов выражается уравнением Нернста

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}},$$

где E° – стандартный потенциал; R – универсальная газовая постоянная, равная 8,313 Дж/(Моль · К); T – абсолютная температура, К; F – число Фарадея, F = 96500 Кл/моль; n – число электронов, участвующих в электродной реакции; a_{ox} , a_{red} – активности окисленной и восстановленной форм. На практике используют концентрации (C), а не активности (a), между которыми существует зависимость $a = \gamma \cdot C$, где γ – коэффициент активности.

О концентрации определяемых ионов в растворе судят по потенциалу *индикаторного электрода* (электрод, реагирующий на концентрацию определяемых ионов). Величину потенциала этого электрода определяют, сравнивая с потенциалом другого электрода, – *электрода сравнения* (электрод с постоянным потенциалом, нечувствительный к ионам раствора).

Кондуктометрия. Метод основан на том, что при определенной температуре электрическая проводимость раствора пропорциональна концентрации электролита. На практике используют метод градуировочного графика. Для его построения измеряют электропроводность раствора при нескольких концентрациях электролита. Определяют электропроводность анализируемого раствора и по градуировочному графику находят концентрацию электролита.

Электрогравиметрия. Анализ основан на использовании процесса электролиза, в результате которого определяемое вещество выделяется на одном из электродов в виде осадка, по массе которого рассчитывается исходная концентрация вещества. Электролиз при постоянной силе тока применим для определения ионов металлов с положительным значением стандартного электродного потенциала. Электролиз при постоянном потенциале катода высокоселективен для определения двух- и трехзарядных ионов металлов.

Кулонометрия – группа методов, основанных на измерении количества электричества, необходимого для электрохимического превращения определяемого вещества. Кулонометрический анализ осно-

ван на явлении электролиза. Прямая кулонометрия основана на поддержании постоянства потенциала рабочего электрода на протяжении всего электрохимического процесса. Прямая кулонометрия применяется для определения любых электрохимически активных веществ: катионов металлов, анионов, которые могут давать малорастворимые соединения (галогениды), органических соединений. Кулонометрическое титрование отличается от прямой кулонометрии тем, что титрант образуется в электрохимической ячейке из добавленных в нее веществ. Титрование проводят при постоянной силе тока. Для определения точки эквивалентности используют различные способы: визуальный, индикаторный, инструментальный (рН-метрия, амперометрия, спектрофотометрия).

Вольтамперометрия основана на изучении поляризационных или вольтамперометрических кривых (зависимостей силы тока от напряжения). Электролиз проводят с использованием легко поляризуемого электрода с небольшой поверхностью. Вольтамперометрический анализ используют для анализа неорганических и органических веществ, способных к электрохимическим превращениям.

Полярография. При анализе испытуемый раствор подвергают электролизу в ячейке прибора – полярографа. Полярограф автоматически записывает вольтамперную кривую, показывающую изменение силы диффузного тока с повышением напряжения. По характеру кривой судят о присутствии тех или иных катионов в растворе и об их количественном содержании. Полярографию применяют также для определения конечных точек при титровании. С помощью полярографии в технических образцах определяют примеси металлов порядка 0,001 % с точностью до 1 %.

12.2. Примеры решения типовых задач

1. Как изменится интенсивность рассеянного света при увеличении размера частиц с 20 до 80 нм, если концентрация и плотность материала частиц, а также интенсивность падающего света, остались постоянными?

Решение. Уравнение Рэлея для двух высокодисперсных систем можно представить в следующем виде:

$$I''_p = k_1 v_m \frac{4\pi r_1^3}{3\rho} \cdot I_0;$$

$$I'_p = k_1 v_m \frac{4\pi r_2^3}{3\rho} \cdot I_0;$$

$$\frac{I''_p}{I'_p} = \left(\frac{r_2}{r_1} \right) = \left(\frac{80}{20} \right)^3 = 64.$$

Таким образом, при увеличении размера частиц с 20 до 80 нм интенсивность рассеянного света снижается в 64 раза.

2. Как изменится интенсивность рассеянного света, если фруктовый сок, являющийся дисперсной системой, подвергнуть воздействию света длиной волны $\lambda_1 = 430$ нм и $\lambda_2 = 680$ нм?

Решение. Интенсивность рассеянного света определяется по формулам

$$I'_p = k_1 \frac{1}{\lambda_1^4} I_0;$$

$$I''_p = k_1 \frac{1}{\lambda_2^4} I_0; \quad \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right)^4 = \left(\frac{680}{430} \right)^4 = 6,25.$$

При увеличении длины падающего света с 430 до 680 нм интенсивность рассеянного света снижается в 6,25 раза.

3. Определите коэффициент поглощения, если поток света после прохождения дисперсной системы, толщина которой составляет 3,1 см, ослабляется в 2,7 раза (то есть $I_0/I_{пр} = 2,7$).

Решение. Согласно уравнению

$$D = \frac{\lg \frac{I_0}{I_{пр}}}{0,43a} = \frac{\lg 2,7}{0,4 \cdot 3,1 \cdot 10^{-2}} = 32,36 \text{ м}^{-1}.$$

13. ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

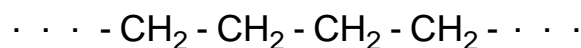
13.1. Краткие теоретические сведения

Высокомолекулярные соединения (ВМС) – это полимеры, молекулы которых состоят из большого числа повторяющихся группировок, или мономерных звеньев, соединяющихся между собой химическими связями.

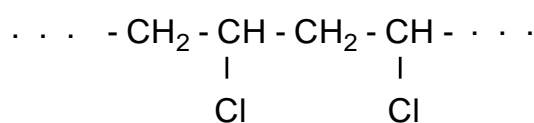
Высокомолекулярные соединения характеризуются большой молекулярной массой. Условно считаются высокомолекулярными соеди-

нения, содержащие молекулы с массой (М) $M > 5000$, низкомолекулярными – с $M < 500$. Промежуточные соединения с $500 < M < 5000$ называются олигомерами (от гр. *oligos* – немногий, незначительный).

Макромолекулы большинства полимеров построены из одинаковых, многократно повторяющихся групп атомов – элементарных (мономерных) звеньев, связанных между собой. Например, макромолекулы полиэтилена и поливинилхлорида построены из элементарных звеньев – остатков мономеров:



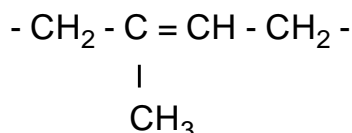
полиэтилен



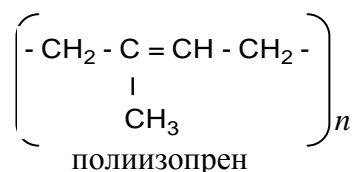
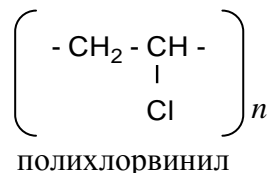
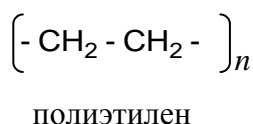
поливинилхлорид



Для натурального каучука элементарным звеном служит остаток молекулы изопрена:



Это позволяет для изображения строения полимеров использовать суммарные формулы, например:



Число элементарных звеньев в макромолекуле, обозначаемое индексом «n», является одной из главных характеристик полимера и называется степенью полимеризации полимера, P. Между этой величиной и молекулярной массой полимера (M) имеется соотношение

$$P = M/m,$$

где m – молярная масса элементарного звена.

Отсюда молекулярная масса полимера равна $M = P \cdot n$.

Молекулярная масса и степень полимеризации полимера являются *средними* величинами. Большинство экспериментальных методов определения молекулярной массы полимеров дает среднечисловое значение M .

Кроме среднечисловой молекулярной массы полимера, в ряде случаев используют ее *среднемассовое* значение, когда усреднение ведется не по числу макромолекул, а по их массе. Полимеры с высокой степенью полимеризации называют *высокополимерами*, а с небольшой – *олигомерами*.

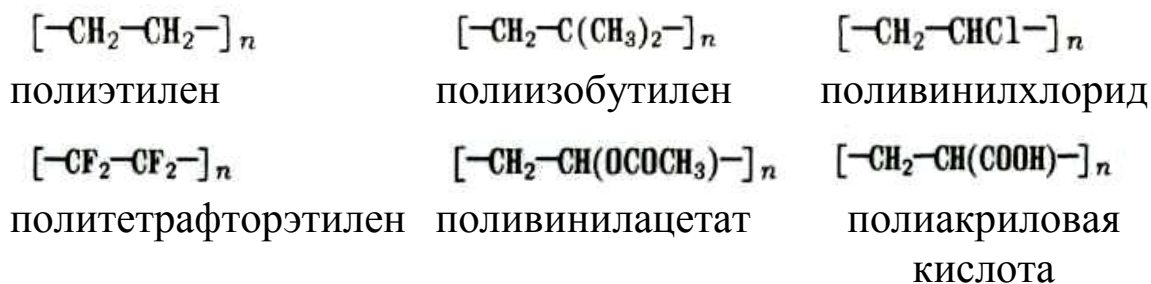
Классификация и номенклатура. Высокомолекулярные соединения (ВМС) классифицируют по происхождению, по составу, строению и структуре, отношению к нагреванию, методу синтеза, по однородности звеньев.

По происхождению все полимеры делят на три группы: *природные, или биополимеры*, которые используются непосредственно в природном виде, без изменения их химического состава. Например, белки, нуклеиновые кислоты, целлюлоза, натуральный каучук, желатин и др.

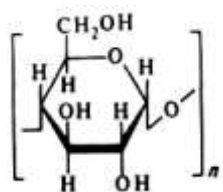
Синтетические высокомолекулярные соединения получают путем синтеза из низкомолекулярных природных или синтетических веществ – мономеров. К синтетическим ВМС относят многочисленные полимеры различной химической природы и структуры, например, полиэтилен, поливинилхлорид, полистирол, полиизобутилен, каучуки – изопреновый, бутадиеновый и др.

Искусственные высокомолекулярные вещества получают путем химической модификации природных полимеров. В результате изменяется химическая структура их макромолекул. Таковы, например, ацетаты целлюлозы, нитраты целлюлозы, вулканизированный природный каучук и др.

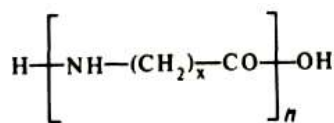
По составу и химическому строению основной макромолекулярной цепи ВМС делят на два больших класса: *гомоцепные*, цепи которых построены из одинаковых атомов, и *гетероцепные*, макромолекулярная цепь которых содержит атомы различных элементов. Среди гомоцепных полимеров наиболее распространены карбоцепные, макромолекулярные цепи которых содержат только атомы углерода:



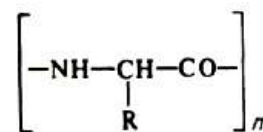
Гетероцепные полимеры можно разделить на две группы. В первую группу входят полимеры, содержащие в основной цепи углеродные атомы и атомы других элементов, например:



полисахариды

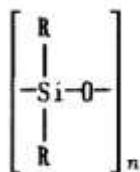


полиамиды

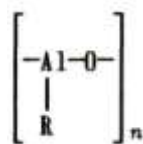


полипептиды

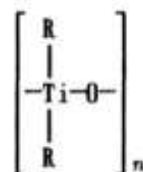
Вторая группа включает гетероцепные полимеры с неорганической главной цепью и органическими боковыми группами:



полисилоксаны



полиалюмоксаны



полититаноксаны

Отдельную группу составляют неорганические ВМС, к ней относят полимеры, в составе молекул которых нет атомов углерода.

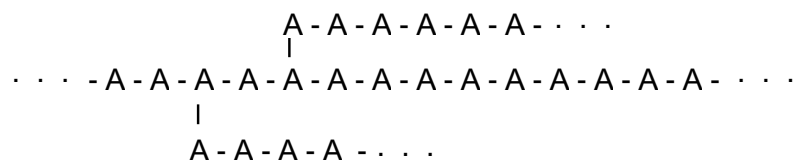
По структуре ВМС подразделяют на линейные, разветвленные и пространственные.

Линейные макромолекулы состоят из практически неразветвленных цепных макромолекул, которые можно представить в виде длинных нитей, поперечный размер которых ничтожно мал по сравнению с длиной: $-\text{A}-\text{A}-\text{A}-\text{A}-\text{A}-\text{A}-\text{A}-$

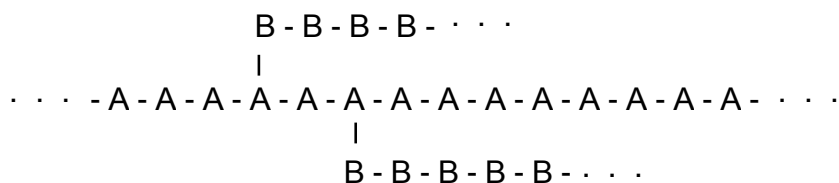
Например, длина макроцепи полимера, имеющего молекулярную массу 350 тыс., в шесть тысяч раз превышает ее диаметр. Из природных полимеров линейное строение имеют целлюлоза, амилоза

(составная часть крахмала), натуральный каучук, а из синтетических – полиэтилен, поливинилхлорид, капрон и многие другие полимеры.

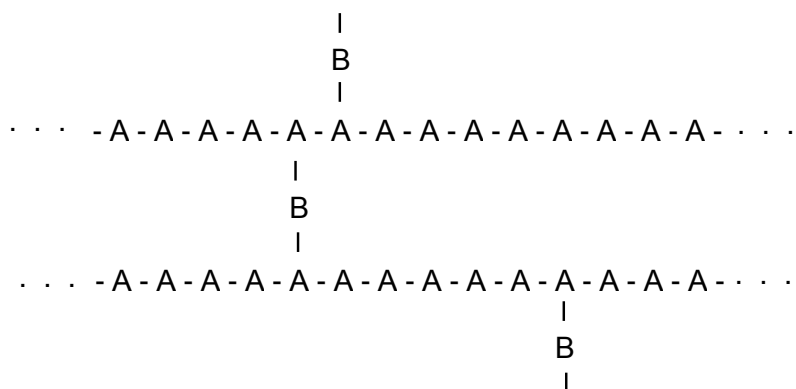
Разветвленные полимеры состоят из одинаковых звеньев, имеющих боковые ответвления из таких же звеньев, но более коротких, чем основная цепь, например:



К таким полимерам относятся амилопектин крахмала, некоторые синтетические полимеры и привитые сополимеры:



Пространственные (трехмерные) полимеры построены из соединенных между собой ковалентными связями с помощью поперечных мостиков макромолекулярных цепей. В качестве таких мостиков, осуществляющих поперечную химическую связь, могут выступать отдельные атомы различных элементов или звеньев мономеров:



Пространственные ВМС подразделяют на сетчатые (плоскостные), это прежде всего фенолформальдегидные и карбамидформальдегидные полимеры, а также резина, макромолекулы которой «сшиты» между собой атомами серы, и трехмерные (объемные). В случае пространственных полимеров понятие макромолекулы теряет свой обычный смысл и приобретает некоторую условность. Это связано с большими размерами и громоздкостью макромолекул.

Конфигурация и строение макромолекулы имеют большое значение. От них зависят растворимость, способность к набуханию, эластичность и термические характеристики.

По изменению свойств при нагревании ВМС подразделяют на термопластичные и термореактивные. Свойства *термопластичных* при изменении температуры меняются обратимо: при нагревании они размягчаются, а при охлаждении вновь затвердевают. Такие полимеры поддаются формованию. К этому типу полимеров относят полиэтилен, полистирол, поливинилхлорид, полиакрилаты, целлулоид и др.

Особым достоинством термопластичных полимеров служит обратимость процесса их старения: вышедшие из строя или морально устаревшие изделия и предметы можно снова переплавить. Это и экономия природных ресурсов, и отсутствие загрязнения окружающей среды отходами. Очень полезным свойством этих материалов является возможность их соединения нагреванием – сваркой.

К *термореактивным* ВМС относят фенолоальдегидные полимеры – полиамиды, полиуретаны, бутылкаучук. Термореактивные полимеры – полимеры пространственного строения – не плавятся, и получить из них деталь необходимой формы можно лишь механической обработкой – резанием, или совместив реакцию получения материала с формованием изделия. Свойства термореактивных ВМС (реактопластов) при изменении температуры меняются необратимо: при нагревании эти ВМС переходят в неплавкое, твердое и нерастворимое состояние. Такие ВМС не способны к повторному формованию, что является недостатком термореактивных материалов, но научно-исследовательские работы в этом направлении ведутся интенсивно.

По методу синтеза ВМС подразделяют на полимеризационные и поликонденсационные.

Полимеризационными называют такие ВМС, которые получают по реакции полимеризации за счет раскрытия кратных (двойных или тройных) связей или циклов в макромолекуле мономера без выделения побочных продуктов реакции, например, полиэтилен, полипропилен и др.

Поликонденсационными называют такие ВМС, которые получают по реакции поликонденсации за счет взаимодействия реакционно-способных атомов, групп атомов в молекуле мономера с образованием низкомолекулярных побочных продуктов реакции (H_2O , HCl и др.). К ним относят полиэферы, фенолоальдегидные полимеры и др.

По однородности звеньев, составляющих макромолекулу, ВМС подразделяют на гомополимеры (или просто полимеры) и сополимеры.

К гомополимерам относят ВМС, макромолекулы которых состоят из звеньев одной природы, то есть полученные на основе одного мономера –А-А-А-А-А-, например поливинилхлорид.

Сополимерами называют ВМС, макромолекулы которых состоят из звеньев различной природы -А-А-В-В-А-А-, то есть полученных на основе двух и большего числа мономеров. Их макромолекула состоит из чередующихся молекул (звеньев). Особое место занимают ВМС с сопряженной системой кратных связей:



Номенклатура ВМС зависит от их происхождения. Природные ВМС носят тривиальные названия – целлюлоза, каучук (от индейского названия сока гевеи «као-чо») и т. д. При превращении природных ВМС в искусственные тривиальные названия или сохраняются, или добавляется слово, выражающее природу превращения, например, ацетилцеллюлоза, нитроцеллюлоза и др.

Синтетические ВМС, полученные реакцией полимеризации, называют по исходному мономеру с добавлением приставки *поли-*, например, полиэтилен – полимер, полученный из этилена, поливинилхлорид – из винилхлорида.

Этот принцип не распространяется на полимеризационные каучуки, названия которых обычно отражают природу мономера и, как правило, содержат слово *каучук*, например, *бутил каучук*.

Синтетические ВМС, полученные реакцией поликонденсации, называют по исходным мономерам или природе возникших групп с добавлением слова *полимер*. Например, полимеры на основе формальдегида и гомологов фенола или фенолофурфурольные полимеры, карбамидформальдегидные полимеры и т. д.

Гетероцепные полимеры называют по названию класса соединений с приставкой *поли-*, например полиэферы, полиуретаны и т. д.

Элементоорганические полимеры. Перечень элементоорганических полимеров непрерывно увеличивается. Широкою известность

приобрели кремнийорганические полимеры: органосилоксаны (часто их называют силиконами), органосилазаны. Эти полимеры включают неорганический скелет, состоящий из силиксановых (SiOSi) и силазановых (SiNSi) группировок, обрамленных органическими группами.

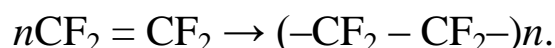
Впервые полиорганосилоксаны были синтезированы К.А. Андриановым. Им были получены производные ортокремниевой кислоты $\text{Si}(\text{OH})_4$, в которой одна, две или три гидроксильные группы заменены углеводородными радикалами. При гидролизе образованных эфиров должны получаться соответствующие гидроксилсодержащие соединения кремния, но они тотчас же конденсируются с отщеплением молекул воды и образованием поликонденсатов.

При небольшой степени конденсации (если молекулы содержат около десяти атомов кремния) получаются жидкости, применяемые в качестве *смазочных масел*. К их ценным свойствам относятся незначительное изменение вязкости в широком интервале температур и химическая стойкость.

При более высокой степени конденсации получают *смолообразные вещества*, которые весьма стойки к нагреванию; они обладают также хорошими электроизоляционными свойствами и применяются для изоляции электропроводов там, где обычная изоляция ввиду высокой температуры может быстро разрушаться. На основе кремнийорганических смол получают каучукоподобные материалы, сохраняющие свою эластичность при температурах от -60 до $+200$ °С и не разрушающиеся даже при 300 °С.

Физиологическая инертность полиорганосилоксанов позволяет использовать их в медицине

Политетрафторэтилен – полимер тетрафторэтилена:



Политетрафторэтилен выпускается в виде пластмассы, называемой *тефлоном*, или *фторопластом*. Весьма стоек по отношению к щелочам, концентрированным кислотам и другим реагентам. По химической стойкости превосходит золото и платину, негорюч, обладает высокими диэлектрическими свойствами. Применяется в химическом машиностроении, электротехнике.

Неорганические полимеры. Неорганических полимеров множество. Отличительным и практически важным свойством многих неорганических полимеров является их термическая и химическая стойкость. Другой отличительной чертой многих неорганических полиме-

ров является их твердость и хрупкость. Это обусловлено наличием пространственной кристаллической структуры и часто высокой долей ионной составляющей химической связи. Влияют и другие особенности природы химических связей углерода С – С и С – Н по отношению к химическим связям других элементов.

Простые вещества многих элементов имеют полимерную структуру. К ним относят металлы и часть неметаллов. В полимерных соединениях атомы могут соединяться ковалентными связями с образованием *пространственной решетки (координационные структуры), сеток (слоистые структуры) или цепей (волокнистые структуры)*.

Для элементов главной подгруппы VI группы (S, Se, Te) характерно образование линейных полимерных цепей: пластическая модификация из цепочек $\cdots - S - S - S - \cdots$, свернутых в спирали, что согласуется с ковалентностью атомов этих элементов. Для элементов главных подгрупп III – V групп полимеры могут быть линейными, плоской структуры и пространственными, что также согласуется с ковалентностями атомов.

Углеродные полимеры: древесный и каменный уголь, кокс, графит, алмаз.

Углеродные стекла имеют зеркальную поверхность и отличаются химической инертностью, непроницаемостью для газов и жидкостей, повышенной твердостью и устойчивостью к резким скачкам температуры. Широкое распространение получили *углеродные волокна*.

К неорганическим полимерам относят бинарные соединения: карбиды, нитриды, бориды и др.

Силикаты и алюмосиликаты. Самыми распространенными сложными соединениями – неорганическими полимерами – являются оксиды кремния, алюминия и других металлов. Основу земной коры составляют силикаты и алюмосиликаты, на долю которых приходится в базальтовых породах около 50 и 16 % (масс.) соответственно.

К типичным представителям полимеров с *координационной структурой* относятся структуры алмаза и цинковой обманки. Обе структуры отличаются лишь тем, что в одной из них все позиции заняты атомами одного вида, а в другой – атомами двух видов. Для этих структур характерна тетраэдрическая координация всех атомов, что приводит к высокосимметричной и довольно плотной упаковке. По такому структурному типу кристаллизуются также карбид кремния, кремний, германий и серое олово. Трехмерный каркас имеет

также в различных модификациях диоксид кремния SiO_2 (кварц, тридимит, кристобалит). Наличие трехмерного каркаса в структуре соединения с ковалентными связями легко объясняет их важнейшие свойства: высокую твердость, очень высокие температуры плавления и кипения, нерастворимость как в неполярных, так и в полярных растворителях.

Во второй важнейшей модификации реализуется типичная *слоистая структура*. В каждом слое плоские шестиугольники из атомов углерода объединены в плоские сетки, напоминающие соты. Между слоями относительно большое расстояние и слабая связь, поэтому слоистые минералы легко расщепляются на чешуйки. К ним относят слюду и тальк.

Со слоистой структурой некоторых силикатных минералов связано наличие у них ряда ценных свойств. Так, способность глин к набуханию и их пластичность обусловлены тем, что между двойными слоями кремнекислородных колец могут внедриться молекулы воды. В слюдах отдельные слои связываются через катионы. Способность катионов калия (K^+) вытеснять из слюд другие катионы (Na^+ , Ca^{2+}) приводит к накоплению калия, который может извлекаться растениями и использоваться при их росте, что немаловажно для сельского хозяйства.

Соединения с *цепочечной или волокнистой структурой* построены из длинных цепочек молекул, связанных между собой ван-дер-ваальсовыми силами. Появление сшивок между цепями придает полимерам новые свойства, в результате чего соответствующие минералы относятся к волокнистым. Эти соединения по своим свойствам в значительной степени приближаются к молекулярным веществам. К этой группе соединений относятся изополикислоты цепочечного строения и их анионы. Сходное строение имеют также асбестовидная модификация триоксида серы и шелковистые волокна сульфида кремния (неорганическое волокно).

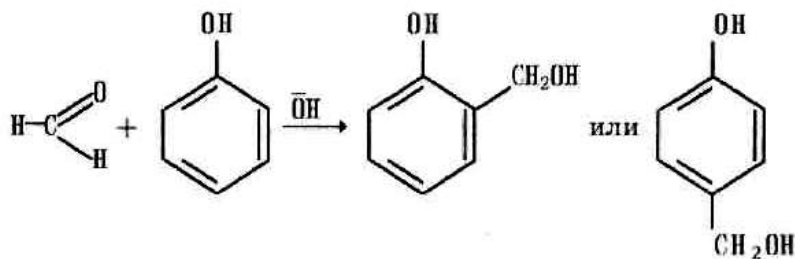
13.2. Примеры решения типовых задач

1. Чем отличаются процессы поликонденсации фенола и формальдегида, протекающие при участии кислоты и щелочи? Укажите, где в основном применяют фенолформальдегидные смолы.

Решение. Реакция поликонденсации – это процесс образования полимера из мономеров, содержащих две или несколько функцио-

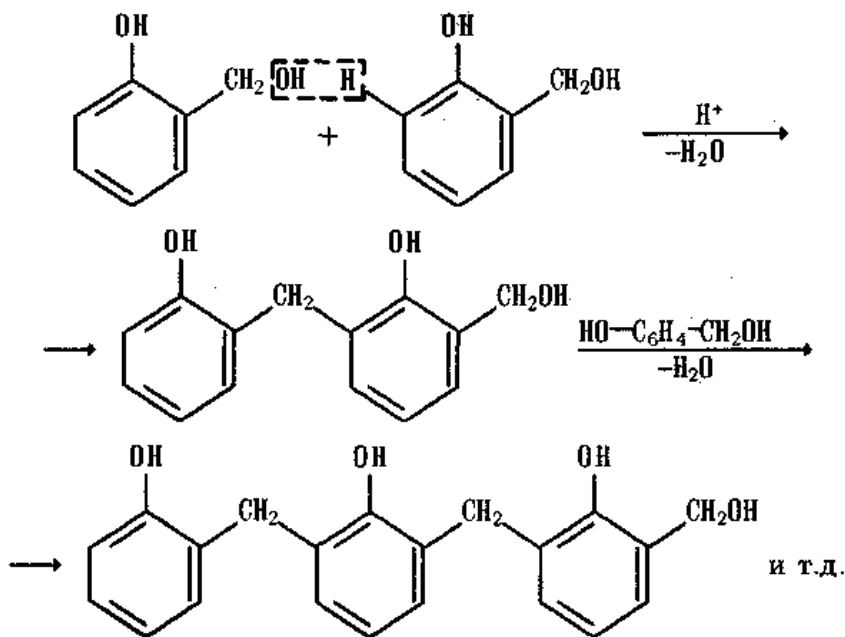
нальных групп, сопровождающийся выделением низкомолекулярных веществ (воды, хлороводородной кислоты, аммиака, спирта и др.). Фенолформальдегидные смолы получают при конденсации фенола (C_6H_5OH) и формальдегида ($CH_2=O$) в присутствии в качестве катализаторов кислот и щелочей. При соотношении фенола и формальдегида 7:6 в присутствии кислого катализатора (HCl , H_2SO_4 и др.) образуется линейный полимер – новолачная фенолформальдегидная терморезистивная смола. При нагревании новолачная смола размягчается, при охлаждении снова затвердевает. Новолаки используют для производства лаков и прессовочных порошков.

Присоединяясь к фенолу, формальдегид вначале образует метиллолпроизводные (фенолоспирты):

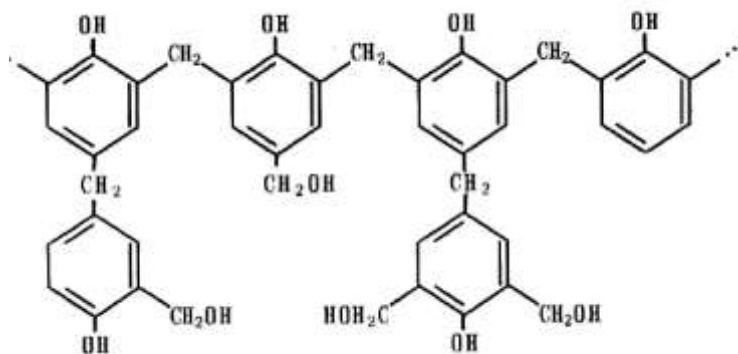


фенолоспирты

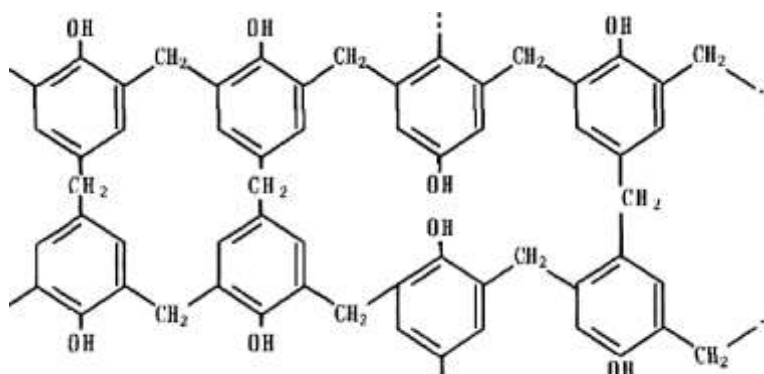
Затем следует поликонденсация фенолоспиртов с образованием линейного полимера *новолака* и выделением воды:



Если в качестве катализатора использовать щелочи (NaOH, NH₄OH и др.), получают разветвленные полимеры – *резолы*:



Или пространственные полимеры – *резиты*:



Реакция ведется при низкой температуре, так как при нагревании происходит пространственное сшивание полимера и смола переходит в необратимо нерастворимое состояние. Такие смолы называются термопластичными. Резолы находят применение в производстве пластмасс с наполнителями (фенопласты). Из них формуют различные изделия, а также используют для изготовления слоистых пластиков, пропитывая резолом ткани (текстолит) или бумагу (гетинакс). Фенолформальдегидные смолы обладают высокой химической и механической стойкостью, поэтому они используются для производства некоторых деталей автомашин, электрооборудования, телефонной и телевизионной аппаратуры.

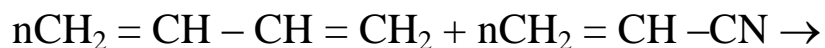
2. Составьте уравнение реакции сополимеризации бутадиена и акрилонитрила и приведите структурную формулу образующегося при этом бутадиен-нитрильного каучука.

Решение. Реакция сополимеризации (совместной полимеризации) отличается от реакции полимеризации тем, что исходные мономеры имеют различное строение, и они чередуются в цепочке полу-

чающегося сополимера. Этот тип реакций широко используется при получении различных видов синтетических каучуков (бутадиен-стирольного, бутадиен-нитрильного и др.). Натуральный (природный) каучук является высокомолекулярным полимером мономера изопрена.

Бутадиен-нитрильный каучук – это продукт сополимеризации бутадиена ($\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$) и акрилонитрила ($\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CN}$).

Схема реакции сополимеризации:



Часть 2. ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

Правила работы в лаборатории

Работа в химической лаборатории требует ответственного и осведомленного поведения. В противном случае не исключена возможность аварий и несчастных случаев, для предотвращения которых необходимо соблюдать правила работы в лаборатории.

1. Перед каждой лабораторной работой необходимо внимательно ознакомиться с теоретическим материалом, используя методические разработки, конспекты лекций, учебники. Тогда лабораторные занятия будут полезными и продуктивными.

2. В химической лаборатории следует работать в халате. Запрещено находиться в лаборатории в верхней одежде, громко разговаривать, курить, принимать пищу, трогать приборы и установки, не относящиеся к данной работе.

3. Рабочее место необходимо содержать в чистоте, не загромождать посторонними предметами. Запрещается класть на рабочее место портфели, посторонние книги, свертки и т. д.

4. Не расходовать реактивы больше требуемого количества. Это дает экономию реактивов и времени. Выполняя работу, необходимо пользоваться реактивами только указанной концентрации.

5. Чтобы не спутать пипетки и пробирки со склянками с химическими реактивами, их следует немедленно возвращать на место после отбора требуемого количества реактивов. Если раствор взят в избытке и полностью не израсходован, запрещается выливать его обратно в склянку для предотвращения порчи реактивов.

6. Категорически запрещается проводить опыты, не предусмотренные программой.

7. По окончании работы вымыть химическую посуду, тщательно убрать рабочее место, выключить воду и электроприборы.

8. Аккуратно вести записи проведенных работ в лабораторном журнале. Если выполненный опыт не записан, не переходить к следующему. Не следует вести записи на отдельных листках, так как они могут потеряться, кроме того, это приводит к ненужной переписке. Рекомендована следующая форма записи:

1. Дата выполнения и название лабораторной работы.
2. Номер опыта и его название. Уравнения реакций, расчеты, таблицы, графики.
3. Выводы.

Техника безопасности

1. Все опыты, связанные с применением или образованием ядовитых веществ, а также вредных паров и газов, разрешено проводить только в вытяжном шкафу с включенной вентиляцией. В случае прекращения работы вентиляционных установок опыты должны быть немедленно прекращены.

2. Запрещается проводить опыты со взрывоопасными и огнеопасными веществами. Опыты со спиртовыми растворами следует проводить вдали от огня и с малыми количествами (1–2 мл).

3. При нагревании и кипячении растворов в пробирке необходимо пользоваться держателями и следить за тем, чтобы отверстие пробирки не было обращено в сторону самого работающего или соседа по рабочему столу. Это особенно важно соблюдать при нагревании концентрированных растворов кислот и щелочей.

4. Во избежание попадания брызг в лицо или глаза не следует наклоняться над сосудом, в котором происходит нагрев или кипение жидкости. При необходимости определить запах выделяющегося пара или газа – не вдыхать их непосредственно из рабочего сосуда, а легким движением руки направить газы к себе и осторожно вдохнуть.

5. При разбавлении концентрированных кислот и щелочей следует небольшими порциями вливать кислоту и щелочь в воду, а не наоборот, непрерывно перемешивая раствор.

Оказание первой помощи

1. При воспламенении горючей жидкости на одежде работающего необходимо немедленно погасить пламя, завернув пострадавшего в асбестовое или шерстяное одеяло, которые должны находиться в лаборатории.

2. При ожогах концентрированными растворами кислот обожженное место промывают сильной струей воды в течение 2–3 минут, затем обрабатывают раствором с массовой долей соды 2–3 %, после чего накладывают марлевую повязку, смоченную раствором перманганата калия с массовой долей 1–2 %. При сильных ожогах после оказания первой помощи следует обратиться к врачу.

3. При ожогах концентрированными растворами щелочей обожженное место промывают большим количеством воды до тех пор, пока кожа не перестанет казаться скользкой, затем раствором борной

или уксусной кислот с массовой долей 1–2 %, после чего накладывают марлевую повязку, смоченную спиртовым раствором танина или раствором перманганата калия с массовой долей 1–2 %.

4. При ожогах горячим металлом или стеклом обожженное место многократно смачивают раствором перманганата калия или спиртом, а затем смазывают мазью от ожогов.

5. При попадании кислоты, щелочи или других реактивов в глаза их следует промыть большим количеством воды и немедленно отправить пострадавшего к врачу.

6. При отравлении сероводородом, хлором, парами брома, оксида углерода (II) пострадавшего надо вывести на свежий воздух, а затем направить к врачу.

1. СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

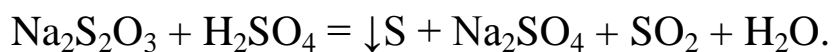
Лабораторная работа № 1

Опыт 1. Зависимость скорости химической реакции от концентрации

Взаимодействие тиосульфата натрия с серной кислотой.

Для проведения опыта готовят два раствора: раствор тиосульфата натрия и серной кислоты. В результате реакции между серной кислотой и тиосульфатом натрия образуется сера, выделяющаяся в виде мути.

Уравнение реакции:



Необходимо замерить по секундомеру время от момента сливания растворов до появления едва заметной мути серы. Зная время протекания реакции t , можно определить скорость реакции по величине, обратной времени:

$$V = \frac{1}{t}.$$

На стенках восьми сухих и чистых пробирок поставить восковым карандашом номера: 1, 2, 3, 4, 1¹, 2¹, 3¹, 4¹. В первые четыре пробирки налейте из бюретки по 6 мл раствора серной кислоты. В другие

четыре пробирки налейте указанное в таблице количество миллилитров раствора тиосульфата натрия и воды. Приведенную ниже таблицу перепишите в лабораторный журнал.

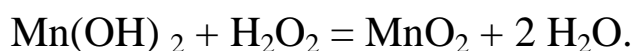
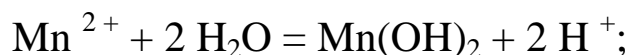
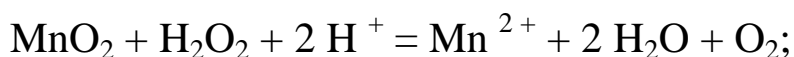
Вылейте содержимое пробирки 1¹ в пробирку 1 и тотчас же включите секундомер. Перемешайте растворы, зажав отверстие пробирки большим пальцем и опрокидывая вверх дном и обратно. Как только заметите появление мути (осадка), выключите секундомер. Данные запишите в таблицу. Проведите аналогичные опыты во всех остальных пробирках. По полученным данным постройте на миллиметровой бумаге график зависимости скорости реакции от концентрации и вклейте в журнал.

Результаты опыта

Номер пробирки	Число мл		Номер пробирки	Число мл	Время появления мути, t (сек)	Относительная концентрация Na ₂ S ₂ O ₃ , x	Скорость в условленных единицах $V = \frac{100 \cdot x}{t}$
	Na ₂ S ₂ O ₃	H ₂ O		H ₂ SO ₄			
1 ¹	6	0	1	6		1	
2 ¹	4	2	2	6		2/3	
3 ¹	3	3	3	6		1/2	
4 ¹	2	4	4	6		1/3	

Опыт 2. Влияние катализатора на скорость реакции

Изучите влияние гетерогенного катализатора (MnO₂) на скорость разложения пероксида водорода. Предполагается, что реакция с участием диоксида марганца протекает через следующие стадии:



В пробирку налейте 2–3 мл раствора пероксида водорода с массовой долей 3 %. Отметьте, что в обычных условиях заметного разложения пероксида водорода не наблюдается. На кончике шпателя добавьте в пробирку немного диоксида марганца. Наблюдайте энер-

гичное выделение газа и с помощью тлеющей лучинки убедитесь, что это кислород. Запишите уравнение реакции разложения пероксида водорода.

Контрольные вопросы и задачи

1. Что называется скоростью химической реакции (средней, истинной), каковы единицы измерения скорости?

2. Какую зависимость дает закон действующих масс? Сформулируйте его и дайте математическую запись закона для конкретных реакций: а) реакции синтеза аммиака; б) реакции окисления оксида серы (IV) в оксид серы (VI).

3. Как зависит скорость химических реакций от температуры? Дайте понятия энергии активации и активных молекул.

4. Что такое катализ? В чем заключается суть действия катализатора? Дайте понятие гомогенного и гетерогенного катализа.

5. Во сколько раз увеличится скорость химической реакции при повышении температуры от 20°C до 80°C? Температурный коэффициент равен двум.

6. Как изменится скорость реакции образования аммиака $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$, если увеличить давление в три раза?

7. Окисление аммиака идет по уравнению:
 $4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O$. Через некоторое время концентрации веществ стали равными: $C_{(NH_3)} = 0,09$ моль/л, $C_{(O_2)} = 0,002$ моль/л, $C_{(NO)} = 0,003$ моль/л. Вычислите концентрацию водяного пара в этот момент и исходные концентрации аммиака и кислорода.

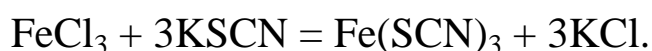
Ответ: $C_{(H_2O)} = 0,0045$ моль/л; $C_{(NH_3)исх.} = 0,093$ моль/л;
 $C_{(O_2)исх.} = 0,0057$ моль/л.

2. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Лабораторная работа № 2

Опыт 1. Влияние изменения концентрации реагирующих веществ на химическое равновесие

Смещение равновесия при изменении концентрации рассмотрим на примере обратимой реакции:



Из веществ этой реакции только тиоцианат железа, $\text{Fe}(\text{SCN})_3$, окрашен в красный цвет. Поэтому всякое изменение его концентрации сказывается на интенсивности изменения окраски раствора. Это позволяет наблюдать, в каком направлении смещается равновесие при изменении концентрации реагирующих веществ. Смешайте в стакане 10 мл 0,02н раствора хлорида железа(III) и 10 мл 0,02н раствора роданида калия. Разлейте полученную смесь в 4 пробирки. Прилейте в первую пробирку 0,5 – 1 мл насыщенного раствора хлорида железа(III), во вторую – 0,5 – 1 мл насыщенного раствора роданида калия, в третью – несколько кристаллов хлорида калия. Перемешайте содержимое пробирок стеклянной палочкой. Сравните окраску растворов в трех пробирках с окраской исходного раствора в четвертой пробирке. Как изменилась концентрация тиоцианата железа(III) в каждой из трех пробирок? По изменению интенсивности окраски определите направление смещения равновесия. Объясните наблюдаемое явление на основе принципа Ле Шателье. Результаты опытов запишите в таблицу:

Результаты опыта

Добавленный раствор	Изменение интенсивности окраски	Направление смещения равновесия (вправо, влево)	Изменение концентрации компонентов (увеличение, уменьшение)			
			$\text{Fe}(\text{SCN})_3$	KCl	KSCN	FeCl_3
FeCl_3						
KSCN						
KCl						

б) Рассмотрим реакцию образования димера диоксида азота из диоксида:



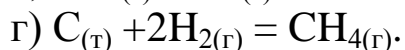
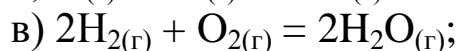
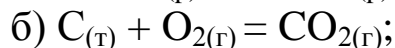
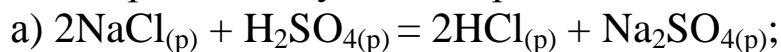
Состояние равновесия этой реакции в сильной степени зависит от температуры. Прибор, в котором изучается смещение равновесия, состоит из двух круглых стеклянных баллонов, соединенных между собой стеклянной трубкой и заполненных диоксидом азота. Один баллон прибора опустите в стакан горячей воды, другой в стакан с тающим льдом. Отметьте изменение окраски, смещение равновесия при нагревании в сторону образования красно-бурого диоксида азота, при охлаждении – в сторону образования бесцветного димера.

Контрольные вопросы и задачи

1. Какие реакции называют обратимыми? Что такое химическое равновесие? Что такое константа равновесия?

2. Каковы особенности математической записи константы равновесия для гетерогенных реакций?

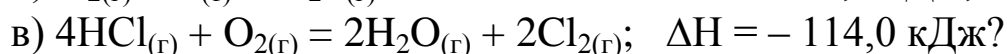
3. Напишите выражение для константы равновесия следующих обратимых реакций с учетом агрегатного состояния вещества:



4. Равновесие системы $2\text{SO}_{2(г)} + \text{O}_{2(г)} = 2\text{SO}_{3(г)}$ установилось, когда концентрации компонентов были (моль/л): $C_{(\text{SO}_2)}_{\text{равн.}} = 0,6$; $C_{(\text{O}_2)}_{\text{равн.}} = 0,24$; $C_{(\text{SO}_2)}_{\text{равн.}} = 0,21$. Вычислите константу равновесия этой реакции и исходные концентрации кислорода и оксида серы(IV).

Ответ: $K = 0,51$; $C_{(\text{SO}_2)}_{\text{исх.}} = 0,345$ моль/л; $C_{(\text{SO}_2)}_{\text{исх.}} = 0,81$ моль/л.

5. В каком направлении сместится равновесие в реакциях при повышении температуры, понижении давления, увеличения концентрации водорода и хлора:



Компетенции студента

Изучив содержание темы, студент должен **знать**:

- основной закон химической кинетики – закон действующих масс;
- влияние температуры на скорость реакции. Правило Вант-

Гоффа;

- теорию активных соударений, энергию активации, уравнение

Аррениуса;

- катализ, его виды: гомогенный и гетерогенный;
- колебательные реакции, их особенности;
- понятие химического равновесия;
- гомогенные и гетерогенные реакции;
- константу химического равновесия;
- условия необратимости реакций;
- смещение химического равновесия по принципу Ле Шателье.

Также студент должен **уметь**:

• определять экспериментально зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ;

• рассчитывать температурный коэффициент и определять, как изменится скорость реакции при повышении температуры;

• определять влияние катализатора на скорость химической реакции;

• вычислять скорость данной реакции, используя закон действия масс;

• определять тип реакций: гомогенная или гетерогенная;

• составлять математическую формулу константы равновесия для гомогенной и гетерогенной реакции;

• предсказывать направление смещения равновесия химической реакции по принципу Ле Шателье при изменении условий равновесия.

3. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ

Лабораторная работа № 3

Опыт 1. Сравнение химической активности сильных и слабых электролитов

В пробирку налейте 5 мл 0,1н раствора HCl, в другую – столько же 0,1н раствора уксусной кислоты. Опустите в каждую пробирку по одинаковому кусочку цинка. Обе пробирки поместите в стакан с горячей водой. Какой газ выделяется в пробирках? Напишите уравнения происходящих реакций. В какой кислоте процесс идет энергичнее?

Опыт 2. Влияние одноименного иона на степень электролитической диссоциации

Налейте в две пробирки по 1–2 мл 0,1н раствора гидроксида аммония, добавьте 1–2 капли фенолфталеина. Затем в одну из пробирок внесите несколько кристалликов хлорида аммония. Сравните цвет растворов в обеих пробирках. Пользуясь выражением константы диссоциации объясните причину смещения равновесия.

Аналогичный опыт проделайте с 0,1н раствором уксусной кислоты, применяя в качестве индикатора метиловый оранжевый и добавляя ацетат натрия.

Опыт 3. Реакции, идущие с образованием слабого электролита

В пробирку с 1–2 мл раствора ацетата натрия добавьте несколько капель серной кислоты (1:1). Растворы перемешайте и слегка подогрейте. Определите по запаху образование слабой уксусной кислоты. Во вторую пробирку внесите 1–2 мл раствора хлорида аммония и несколько капель 4н раствора щелочи, подогрейте раствор. Определите по запаху выделение аммиака. Составьте уравнения реакций в молекулярной и ионной формах.

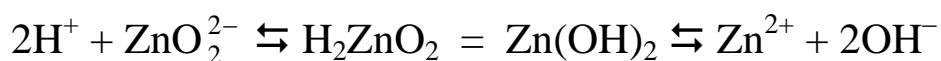
Опыт 4. Реакции, идущие с образованием газа

К 1–2 мл раствора карбоната натрия добавьте несколько капель серной кислоты (1:1) и наблюдайте выделение газа. Составьте уравнение реакции в молекулярном и ионно-молекулярном виде.

Опыт 5. Смещение равновесия в растворах амфотерных электролитов

Электролиты, которые при диссоциации образуют и ионы водорода, и ионы гидроксида, называются амфотерными электролитами.

Налейте в пробирку 3–4 мл раствора хлорида цинка и по каплям прибавьте раствор едкого натрия. Раствор с выпавшим осадком разлейте в две пробирки. Прилейте в одну пробирку раствор HCl, в другую – избыток раствора едкого натрия. Напишите в молекулярной и ионно-молекулярной форме уравнения реакций: образование осадка и растворение его в кислоте и щелочи. Почему гидроксид цинка ведет себя в кислом растворе как основание, а в щелочном – как кислота? Дайте объяснение, исходя из смещения равновесия:



Контрольные вопросы и задачи

1. Дайте определение следующим понятиям: электролит, неэлектролит, катион, анион, электролитическая диссоциация.

2. От каких факторов зависит степень электролитической диссоциации? Как ее увеличить?

3. Сильные и слабые электролиты. Приведите примеры.

4. Составьте уравнения диссоциации для следующих электролитов: NH_4OH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, H_2S , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, CH_3COOH , Na_3PO_4 , H_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, ZnCl_2 .

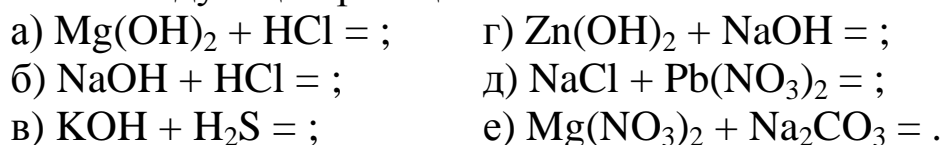
5. Составьте уравнения ступенчатой диссоциации для следующим электролитов: H_3PO_4 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, H_2S .

6. Что называют константой диссоциации электролита? Приведите примеры.

7. Какие уравнения называют ионно-молекулярными? Каковы условия смещения равновесия в ионных реакциях?

8. Раствор содержит смесь солей: AgNO_3 , $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, BaI_2 . К нему добавили в избытке HCl. Напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения возможных реакций.

9. Допишите молекулярные и напишите ионно-молекулярные уравнения следующих реакций:



10. Напишите уравнение ступенчатой диссоциации сероводородной кислоты. В каком направлении сместится равновесие при добавлении Na_2S и при добавлении NaOH ?

Компетенции студента

Изучив содержание темы, студент должен **знать**:

- свойства растворов электролитов, теорию электролитической диссоциации;
- понятие степени и константы электролитической диссоциации;
- константы основности и кислотности соединений.

Также студент должен **уметь**:

- определять по величине степени электролитической диссоциации силу электролита (сильный он или слабый);
- записывать выражения для констант кислотности и основности электролита по ступеням;
- писать уравнения ионно-обменных реакций.

4. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Лабораторная работа № 4

Опыт 1. Окисление ионов двухвалентного железа дихроматом калия

Налейте в пробирку 1–2 мл раствора дихромата калия, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, подкислите его серной кислотой (1 мл) и прибавьте немного кристаллического сульфата железа (II), FeSO_4 . Перемещайте содержимое пробирки. Как изменится цвет раствора? Составьте уравнение реакции, учитывая, что ионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ восстанавливаются до Cr^{3+} .

Опыт 2. Окисление ионов трехвалентного хрома пероксидом водорода

Налейте в пробирку 1–2 мл раствора хлорида хрома (III) и по каплям раствор щелочи до полного растворения выпавшего осадка. К раствору добавьте пероксид водорода. Переход зеленой окраски раствора в желтый свидетельствует о появлении в растворе ионов CrO_4^{2-} .

Опыт 3. Окислительные и восстановительные свойства нитритов

а) 1–2 мл раствора перманганата калия подкислите серной кислотой и прибавьте раствор нитрита натрия, NaNO_2 . Наблюдайте обесцвечивание раствора вследствие восстановления ионов MnO_4^- до Mn^{2+} .

б) Налейте в пробирку 2–3 капли раствора йодида калия, KI , 1–2 мл серной кислоты и несколько капель раствора крахмала. Прибавьте немного раствора нитрита натрия. Что наблюдается? Сравните опыты а) и б). В каком случае нитрит натрия является окислителем, а в каком – восстановителем? Напишите уравнения реакций.

Опыт 4. Влияние реакции среды на восстановление

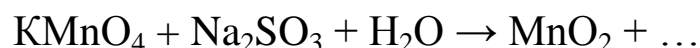
а) В пробирку налейте 1–2 мл раствора KMnO_4 , 1–2 мл концентрированного раствора KOH и по каплям приливайте свежеприготовленный раствор сульфита натрия, Na_2SO_3 до перехода малиновой окраски в зеленую.

Закончите уравнение реакции:



б) В пробирку налейте 1–2 мл раствора KMnO_4 , 1–2 мл воды и по каплям раствор Na_2SO_3 до образования темно-коричневого осадка.

Закончите уравнение реакции:



в) В пробирку налейте 1–2 мл раствора KMnO_4 , 1–2 мл раствора H_2SO_4 и по каплям приливайте до обесцвечивания раствор Na_2SO_3 .

Закончите уравнение реакции:



Контрольные вопросы и задачи

1. Какие реакции называют окислительно-восстановительными и чем они отличаются от других химических реакций?

2. Что называют степенью окисления, процессами окисления и восстановления, окислителем, восстановителем? Приведите примеры.

3. Какие вещества могут быть только окислителями? Только восстановителями? Выполнять функцию окислителя и восстановителя? Почему? Приведите примеры.

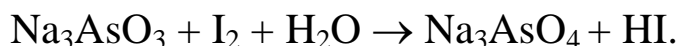
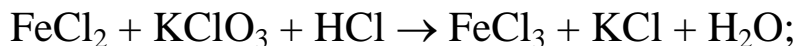
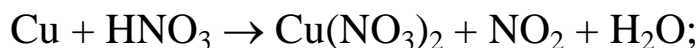
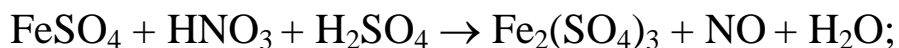
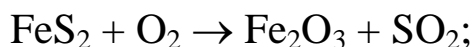
4. Почему все металлы проявляют только восстановительные свойства, а многие неметаллы могут быть и окислителями, и восстановителями?

5. Укажите, какие из ионов и атомов могут являться только восстановителями, только окислителями, а какие обладают окислительно-восстановительной двойственностью: S^{2-} , S^{+4} , S^{+2} , Zn^{2+} , F_2^0 , N^{+3} , N^{+7} , Cl^- , Sb^{+3} .

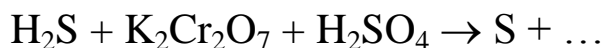
6. Укажите, какие из приведенных процессов представляют собой окисление, а какие – восстановление: $S^0 \rightarrow S^{+6}$, $Br_2^0 \rightarrow 2Br^-$, $2H^+ \rightarrow H_2$, $Cl^- \rightarrow Cl^{+5}$, $Mn^{+7} \rightarrow Mn^{+2}$.

7. Определите степень окисления серы и марганца в следующих соединениях: MnO_2 , K_2MnO_4 , $Mn(OH)_3$, MnO , $KMnO_4$, K_2S , S , H_2SO_4 , SO_2 , H_2SO_3 .

8. Найдите окислитель и восстановитель и поставьте коэффициенты в окислительно-восстановительных реакциях, используя метод электронного баланса:



9. Допишите уравнения окислительно-восстановительных реакций, учитывая, что Cr^{+6} в кислой среде восстанавливается до Cr^{+3} :



10. Можно ли восстановить сульфат железа (III) до сульфата железа (II): а) раствором H_2SO_3 ; б) железными опилками?

11. При взаимодействии цинка с разбавленной азотной кислотой образуются нитраты цинка и аммония. Напишите уравнение реакции.

Компетенции студента

Изучив содержание темы, студент должен *знать*:

- признаки окислительно-восстановительных реакций;
- виды окислительно-восстановительных реакций;
- степень окисления, вещества окислители, восстановители и вещества, обладающие одновременно и окислительными и восстановительными свойствами.

Также студент должен *уметь*:

- определять степень окисления элементов;
- отличать окислительно-восстановительную реакцию от реакции ионного обмена;
- определять ионы и атомы, обладающие окислительными свойствами, восстановительными и с двойственной природой;
- уравнивать окислительно-восстановительные реакции по методу электронного баланса и методу полуреакций;
- определять в реакции окислитель и восстановитель.

5. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ. ЭЛЕКТРОЛИЗ

Лабораторная работа № 5

Опыт 1 (групповой). Изготовление гальванического элемента

Соберите гальванический элемент. Для этого опустите медную пластинку в 2М раствор сульфата меди(II), а цинковую пластинку – в 0,1М раствор сульфата цинка (рис. 2.1). Оба раствора соедините изогнутой стеклянной трубкой (солевой мостик), заполненной раствором KCl. Концы проводников от электродов (пластин) присоедините к клеммам милливольтметра. Что наблюдается? Какие окислительно-восстановительные процессы происходят на аноде и катоде гальванического элемента?

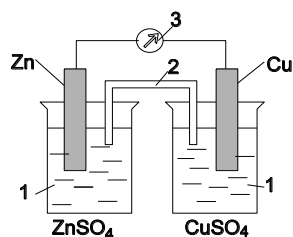


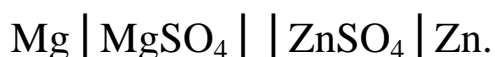
Рисунок 7 – Медно-цинковый гальванический элемент:
1 – растворы ZnSO₄ и CuSO₄; 2 – электролитический мостик;
3 – милливольтметр

Составьте схему данного гальванического элемента, напишите электронные уравнения электродных процессов, суммарное уравнение реакции и вычислите стандартную ЭДС элемента.

Сравните опытные данные с теоретически вычисленными и определите процент ошибки.

Рассчитайте электродные потенциалы $E_{\text{Zn/Zn}^{2+}}$ для указанных концентраций по уравнению Нернста и ЭДС элементов. Данные расчетов занесите в таблицу.

Составьте гальванический элемент по ниже приведенной схеме и определите ЭДС:



Результаты расчетов электродных потенциалов и ЭДС

[M ⁿ⁺], моль/л		E _{M/Mⁿ⁺} , В		ЭДС, В		Ошибка измерения
[Cu ²⁺]	[Zn ²⁺]	$\overset{0}{A}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$	$\overset{0}{A}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$	Экспериментальная	Расчетная	
1	0,001	0,34				
1	0,01	0,34				
1	0,1	0,34				
1	1	0,34	-0,76			

Опыт 2. Электролиз раствора йодида калия

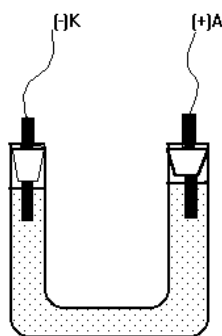


Рисунок 8 – Схема установки для проведения электролиза

В U-образную трубку налейте раствор KI, прибавьте несколько капель крахмала и 2–3 капли раствора фенолфталеина. Вставьте в оба колена трубки угольные электроды и включите постоянный электри-

ческий ток. Что наблюдается? Составьте схему электролиза водного раствора KI.

Опыт 3. Электролиз раствора сульфата натрия

В U-образную трубку для электролиза налейте раствор сульфата натрия, к которому добавлен раствор нейтрального (фиолетового) лакмуса. Включите ток. Что наблюдается? Объясните происходящие явления, составив схему электролиза Na_2SO_4 . Каковы реакции у катода и у анода?

Опыт 4. Электролиз раствора сульфата меди

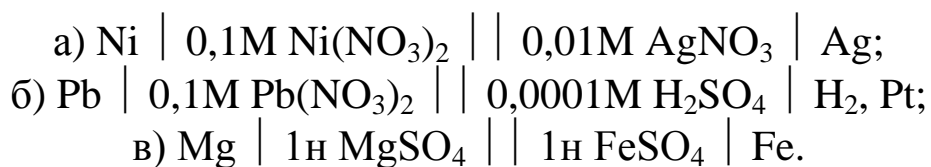
Налейте в U-образную трубку раствор сульфата меди. Пользуясь угольными электродами, пропустите ток в течение 2–3 минут. Что выделяется на электродах? Составьте схему электролиза раствора сульфата меди.

Опыт 5. Электролиз с растворимым анодом

Смените полюса у электродов предыдущего опыта: электрод с отложившейся медью подсоедините к положительному полюсу постоянного тока, а другой – к отрицательному полюсу и пропустите ток. Что наблюдается? Составьте схему электролиза водного раствора сульфата меди с медным (растворимым) анодом.

Контрольные вопросы и задачи

1. Что называют электродным потенциалом? Как он возникает?
2. От каких факторов зависит электродный потенциал?
3. Что называют стандартным электродным потенциалом?
4. Как измеряют электродные потенциалы? Что такое водородный электрод?
5. Какие процессы протекают на катоде и на аноде при электролизе?
6. В чем отличия процессов электролиза с растворимым и нерастворимым анодами?
7. Какова последовательность разряда ионов на катоде и на аноде? Чем она определяется?
8. Напишите уравнения электродных реакций, укажите катод, анод и вычислите ЭДС следующих гальванических элементов:



Ответ: а) 1,02 В, б) 0,062 В, в) 2,80 В.

9. Проходя через раствор электролита, ток силой 2А за 44 минуты выделяет 2,3 г металла. Определите молярную массу эквивалента металла.

10. При электролизе водного раствора нитрата висмута на катоде выделилось в течение 1 часа 14 г висмута. Вычислите силу тока.

Компетенции студента

Изучив содержание темы, студент должен **знать**:

- механизм возникновения двойного электрического слоя (электродного потенциала металла);
- стандартные электродные потенциалы. Ряд напряжений металлов;
- уравнение Нернста;
- устройство и принцип действия гальванических элементов, их ЭДС;
- концентрационные гальванические элементы, их ЭДС, назначение гальванических элементов;
- основные законы электролиза (законы Фарадея);
- назначение электролиза;
- потенциал разложения вещества;
- анодное и катодное перенапряжение;
- последовательность протекания электродных процессов;
- аноды растворимые и нерастворимые;
- электролиз растворов и расплавов соединений;
- применение процессов электролиза в промышленности.

Также студент должен **уметь**:

- вычислять электродный потенциал любого металла при условиях, отличающихся от стандартных;
- составлять гальванический элемент, который бы имел наибольшее или, если необходимо, наименьшее значение электродвижущей силы (ЭДС);

- вычислять ЭДС концентрационного гальванического элемента;
- составлять уравнения токообразующих реакций в гальванических элементах;
- определять факторы, лимитирующие продолжительность работы гальванических элементов;
- вычислять массу вещества, выделившегося на электроде, используя законы Фарадея;
- определять, какие металлы, и в какой последовательности будут электрохимически восстанавливаться на катоде;
- обосновывать последовательность окисления ионов на аноде,
- вычислять коэффициент выхода по току;
- рассчитать теоретическое количество электричества, необходимое для получения определенной массы вещества в результате электролиза;
- обосновать необходимость проведения электролиза раствора или расплава соединения с целью получения определенного металла или газа и экспериментального его выполнения.

6. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ. ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ

Лабораторная работа № 6

Опыт 1. Влияние образования гальванопары на процесс растворения металла в кислоте

Налейте в пробирку 0,1н раствор соляной кислоты и опустите в нее кусочек цинка. Наблюдайте выделение водорода.

Прикоснитесь к цинку медной проволокой. На каком металле выделяется водород? Изменилась ли скорость его выделения? Какие процессы протекают в созданной гальванической паре? Что в этой паре является катодом? И что анодом?

Опыт 2. Ускоряющее действие гальванической пары на процесс растворения металлов в кислоте

В пробирку с 2–3 мл раствора сульфата меди опустите кусочек цинка. Через 4–5 минут слейте осторожно раствор. В две пробирки налейте по 3–4 мл раствора соляной кислоты. В одну из пробирок

спустите кусочек цинка, покрытого медью, в другую – кусочек цинка, не подвергавшегося действию раствора сульфата меди. В какой из пробирок водород выделяется более энергично? Почему? Напишите уравнение происходящей реакции.

Опыт 3. Роль защитной пленки в ослаблении коррозии

Тщательно очистите кусочек алюминия, опустите его на 1–2 минуты в раствор нитрата ртути (II), после чего промойте водой и оставьте лежать на воздухе. Через некоторое время наблюдайте образование продукта коррозии – рыхлые хлопья гидроксида алюминия.

Причины быстрой коррозии алюминия:

а) образование из алюминия и ртути сплава – амальгамы, препятствующей образованию на поверхности алюминия защитной пленки;

б) образование гальванопары алюминий-ртуть.

Напишите уравнение реакции.

Опыт 4. Защитное свойство металлических покрытий

Налейте в пробирку 2–3 мл раствора сульфата железа (II) и добавьте несколько капель раствора гексацианоферрата (III) калия, $K_3[Fe(CN)_6]$. Что наблюдается? Составьте уравнение реакции.

В две пробирки налейте по 4–5 мл раствора серной кислоты и по 2 капли раствора $K_3[Fe(CN)_6]$. В одну из пробирок опустите полоску оцинкованного железа, в другую – луженого железа. В какой пробирке наблюдается синее окрашивание? Дайте объяснение происходящих процессов.

Опыт 5. Протекторная защита стали

В два стеклянных стаканчика налейте по 10 мл разбавленной (~10 %) серной кислоты и по 2–3 капли гексацианоферрата(III) калия. В один стаканчик опустите стальную пластинку, в другой – стальную пластинку, соединенную металлическим проводником с цинковой пластинкой. Объясните коррозию железа в одном из стаканчиков и ее отсутствие в другом.

Контрольные вопросы и задачи

1. Что такое коррозия металлов? Почему этот процесс самопроизвольный?
2. Какие виды коррозии вы знаете? Приведите примеры.
3. Химическая коррозия, ее сущность. Факторы, влияющие на скорость химической коррозии.
4. Чем обусловлена электрохимическая коррозия? Отличие ее от химической коррозии.
5. Какие процессы протекают на аноде и катоде при электрохимической коррозии в различных средах?
6. Какие существуют методы защиты металлов от коррозии?
7. Какие металлические покрытия называют анодными?
8. Какие металлические покрытия называют катодными?
9. В чем заключается метод электрозащиты?
10. Какую роль выполняют ингибиторы коррозии?
11. Можно ли ставить цинковые заклепки при изготовлении днища корабля из железных листов?

Компетенции студента

Изучив содержание темы, студент должен **знать**:

- виды коррозии;
- химическую коррозию и меры по ее предотвращению;
- электрохимическую коррозию и процессы протекающие на металлах в разных средах;
- факторы, определяющие интенсивность коррозии;
- методы защиты металлов от коррозии;
- металлические покрытия;
- ингибиторы коррозии.

Также студент должен **уметь**:

- составлять уравнения окислительно-восстановительных процессов, протекающих при химической и электрохимической коррозии;
- подобрать при изготовлении металлического изделия из разных металлов такую пару металлов, в которой была бы наименьшая скорость коррозии;
- защитить экспериментально любой металл методом протекторной защиты;

- уменьшить скорость коррозии путем изменения среды, окружающей данное металлическое изделие;
- нанести экспериментально анодное или катодное покрытие на защищаемый металл и определить его эффективность;
- уменьшить агрессивность окружающей металл среды и замедлить скорость коррозии, применив ингибиторы.

7. ЖЕСТКОСТЬ ВОДЫ.

Лабораторная работа № 7

Опыт 1. Определение карбонатной жесткости воды

Карбонатную жесткость определяют титрованием воды раствором хлороводородной кислоты, при этом растворенные в воде гидрокарбонаты количественно реагируют с хлороводородной кислотой по уравнению реакции:



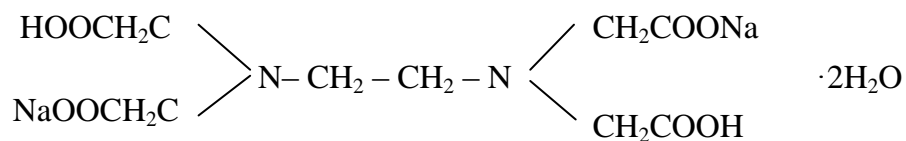
В коническую колбу для титрования пипеткой внесите 100 мл исследуемой воды [$V_{\text{H}_2\text{O}}$], добавьте 2–3 капли раствора метилового оранжевого. Титруйте раствором хлороводородной кислоты известной концентрации (0,1н HCl) при постоянном перемешивании до тех пор, пока раствор не приобретет красноватую окраску. Титрование повторите еще 2–3 раза с другими порциями воды и, если результаты титрования совпадают с точностью $\pm 0,1$ мл, возьмите среднее арифметическое $V_{(\text{HCl})}$. Карбонатную жесткость воды (ммоль-экв./л) рассчитать по формуле

$$Ж = \frac{V_{(\text{HCl})} \cdot C_{Э(\text{HCl})}}{V_{(\text{H}_2\text{O})}} \cdot 1000.$$

Опыт 2. Определение общей жесткости воды комплексометрическим методом

Этот метод, наиболее точный и быстрый, получил большое распространение. Он основан на титровании исследуемой воды двузамещенной натриевой солью этилендиаминтетрауксусной кислоты

(тривиальное название – комплексон III или трилон Б). Трилон Б титрует непосредственно ионы кальция и магния.



С помощью трилона Б можно определить любую жесткость (общую, временную и постоянную). В качестве индикатора применяется краситель эриохром черный Т, дающий с ионами Ca^{2+} и Mg^{2+} растворимые комплексы винно-красного цвета. Эти комплексы менее устойчивы, чем комплексы кальция и магния с трилоном Б. Поэтому при титровании пробы воды трилоном Б в присутствии этого индикатора винно-красные комплексы разрушаются и образуются бесцветные соединения Mg^{2+} и Ca^{2+} с трилоном Б, а индикатор приобретает собственную синюю окраску.

В коническую колбу налейте 100 мл водопроводной воды. При титровании в растворе должна быть слабо щелочная реакция ($\text{pH} = 10$), которая создается введением в исследуемую воду определенного количества аммонийного буферного раствора.

Прилейте 5 мл буферного раствора и бросьте несколько кристалликов индикатора эриохрома черного Т. Содержимое колбы перемешайте и титруйте 0,05 н раствором трилона Б до перехода окраски от винно-красной к синей. Конец титрования наиболее заметен, если рядом поставить заведомо перетитрованную пробу. При дальнейшем прибавлении трилона Б цвет и интенсивность окраски раствора не изменяются. Повторить титрование еще два раза. Результаты титрования должны совпадать ($\Delta V \leq 0,1$ мл). Найдите средний объем трилона Б, израсходованного на титрование.

Расчет содержания суммы ионов кальция и магния производится по формуле

$$J_{\text{общ}} = \frac{V_{(\text{ТрБ})} \cdot C_{Э(\text{ТрБ})}}{V_{(\text{H}_2\text{O})}} \cdot 1000,$$

где $V_{(\text{ТрБ})}$ – объем раствора трилона Б, пошедшего на титрование, мл; $C_{Э(\text{ТрБ})}$ – концентрация раствора трилона Б, н; $V_{(\text{H}_2\text{O})}$ – объем воды, мл.

Опыт 3. Устранение временной жесткости воды

В коническую колбу налейте 100 мл водопроводной воды и прокипятите в течение 30–40 минут. Какие соли выпадают в осадок? Охладите колбу, отфильтруйте осадок через фильтр, промойте два-три раза небольшими порциями дистиллированной воды. Оттитруйте исследуемую пробу трилоном Б по методике, описанной в опыте 2. Сравните полученные результаты.

Опыт 4. Умягчение воды катионированием

100 мл водопроводной воды с известной жесткостью пропустите через колонку с катионитом в коническую колбу, затем определите ее жесткость комплексонометрическим способом. Сопоставьте полученные данные. Если вода после пропускания ее через катионит оказалась все же жесткой, значит катионит истощился. Катионит следует регенерировать, промывая его 10 %-м раствором хлорида натрия, а затем дистиллированной водой для удаления освободившихся ионов кальция и магния. Составьте уравнения реакций умягчения воды катионированием и регенерации катионита.

Контрольные вопросы и задачи

1. Что такое карбонатная и некарбонатная жесткость воды?
2. Из чего складывается общая жесткость воды?
3. Какие методы применяют для умягчения воды?
4. Какая реакция будет протекать при кипячении воды, содержащей гидрокарбонат магния?
5. В чем состоит сущность реагентного метода?
6. Можно ли добавлением к воде гидроксида кальция устранить жесткость: а) карбонатную; б) некарбонатную?
7. Какой химический реагент устраняет и карбонатную, и некарбонатную жесткость?
8. Карбонатную жесткость можно устранить кипячением. Добавление каких из приведенных ионов может заменить этот процесс: H^+ , OH^- , CO_3^{2-} , Cl^- , PO_4^{3-} ?
9. Какое примерное значение рН имеет природная вода?

10. Вычислите жесткость воды, если известно, что на реакцию с гидрокарбонатом, содержащемся в 100 мл этой воды, израсходовано 5 мл 0,1 н раствора хлороводородной кислоты.

11. Какова жесткость воды, в одном литре которой содержится 0,146 г гидрокарбоната магния?

12. Чему равна общая жесткость воды, если в одном литре исследуемой воды содержится 21 мг ионов магния и 56 мг ионов кальция?

Компетенции студента

Изучив содержание темы, студент должен **знать**:

- классификацию по видам жесткости воды;
- единицы измерения жесткости воды;
- методы устранения жесткости.

Также студент должен **уметь**:

- рассчитать жесткость воды по формулам;
- экспериментально определить жесткость воды;
- экспериментально устранить жесткость воды.

8. АЦИДИМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЩЕЛОЧИ В РАСТВОРЕ

Лабораторная работа № 8

Цель работы – определение содержания щелочи в растворе

Необходимые реактивы и посуда:

1. Стандартизированный раствор хлороводородной кислоты.
2. Анализируемый раствор щелочи, NaOH.
3. Раствор индикатора метилового оранжевого (0,1 %-й раствор в 60 %-м растворе этилового спирта).
4. Мерные колбы на 100 мл.
5. Пипетки для отбора аликвот.

Порядок выполнения работы

В мерную колбу на 100 мл получите задачу (раствор щелочи), разбавьте дистиллированной водой до метки и перемешайте.

Промойте пипетку анализируемым раствором щелочи. Отберите пипеткой в три конические колбы раствор щелочи, прибавьте по од-

ной капле метилового оранжевого в каждую и титруйте раствором кислоты до перехода от одной капли желтой окраски индикатора в бледно-розовую. После каждого титрования записывайте объем HCl, пошедший на титрование. Если одно из значений выпадает (значительно отличается от других), сделайте дополнительное титрование.

Из сходящихся результатов титрования возьмите среднее. Вычислите сначала нормальную концентрацию щелочи, а затем массу ее в 100 мл анализируемого раствора по следующим формулам:

$$C_{\text{Э}(\text{NaOH})} = \frac{C_{\text{Э}(\text{HCl})} \cdot V_{(\text{HCl})}}{V_{(\text{NaOH})}},$$

где $C_{\text{Э}(\text{NaOH})}$ – молярная концентрация эквивалентов NaOH, моль-экв/л; $C_{\text{Э}(\text{HCl})}$ – молярная концентрация эквивалентов HCl, моль-экв/л; $V_{(\text{HCl})}$ – средний объем кислоты (HCl), пошедшей на титрование, мл; $V_{(\text{NaOH})}$ – объем пипетки со щелочью, мл;

$$m_{\text{NaOH}} = C_{\text{Э}(\text{NaOH})} \cdot M_{\text{Э}(\text{NaOH})} \cdot V_{\text{NaOH}}$$

где m_{NaOH} – масса щелочи, г; $M_{\text{Э}(\text{NaOH})}$ – молярная масса эквивалента NaOH, равная 40 г/моль; V_{NaOH} – объем анализируемого раствора щелочи, равный 0,1 л.

Часть 3. ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ И КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТ

Будущие специалисты должны обладать достаточными знаниями в области химии. Изучение курса химии способствует развитию логического химического мышления, позволяет получить современное научное представление о материи и формах ее движения, о веществе как одном из видов движущейся материи, о механизме превращения химических соединений. Необходимо прочно усвоить основные законы и теории химии и овладеть техникой химических расчетов, выработать навыки самостоятельного выполнения химических экспериментов и обобщения наблюдаемых фактов. Знание химии необходимо для успешного изучения последующих общенаучных и специальных дисциплин.

Основной вид учебных занятий студентов-заочников – самостоятельная работа над учебными материалами. По курсу химии она складывается из следующих элементов: изучение материала по учебникам и учебным пособиям; выполнение контрольных заданий; выполнение лабораторного практикума; индивидуальные консультации; посещение лекций; сдача экзамена по всему курсу.

Контрольные задания. В процессе изучения курса химии студент должен выполнить контрольную работу. К выполнению контрольной работы можно приступить, когда будет изучена определенная часть курса и тщательно разобраны решения примеров. Решение задач и ответы на теоретические вопросы должны быть коротко, но четко обоснованы, 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. При решении задач нужно приводить весь ход решения и математические преобразования.

Контрольная работа должна быть аккуратно оформлена; для замечаний рецензента надо оставлять широкие поля; писать четко и ясно; номера и условия задач переписывать в том порядке, в каком они указаны в задании. В конце работы следует дать список использованной литературы с указанием года издания. Работа должна быть датирована, подписана студентом и представлена в университет на рецензирование.

Если контрольная работа не зачтена, ее нужно выполнить повторно в соответствии с указаниями рецензента и вернуть обратно на

проверку. Исправление следует выполнить в конце тетради, а не в рецензированном тексте. *Контрольная работа, выполненная не по своему варианту, преподавателем не рецензируется и не зачитывается.*

Консультации. Если у студента возникают затруднения при изучении курса, следует обращаться за консультацией к преподавателю, рецензирующему контрольные работы.

Зачет. К сдаче зачета допускают студентов, которые выполнили контрольные задания и сдали зачет по лабораторному практикуму. Экзаменатору студенты предъявляют зачетную книжку и зачетную контрольную работу.

Выполнение контрольной работы

Каждый студент выполняет задание согласно своему варианту, определяемому по двум последним цифрам шифра. Обратите внимание на то, что данные некоторых задач представлены в обобщенных таблицах. Так, задачи № 61–70 имеют общее условие, которое изложено под номером 61–70. Для каждой из этих десяти задач числа для расчета нужно брать в таблице против номера задачи, соответствующей вашему варианту. В задачах не приведены табличные данные, они помещены в приложении.

Варианты контрольных заданий

Вариант	Номер задачи													
	2													
01	1	21	41	61	81	101	121	151	171	191	211	231	271	281
02	2	22	42	62	82	102	122	152	172	192	212	232	272	282
03	3	23	43	63	83	103	123	153	173	193	213	233	273	283
04	4	24	44	64	84	104	124	154	174	194	214	234	274	284
05	5	25	45	65	85	105	125	155	175	195	215	235	275	285
06	6	26	46	66	86	106	126	156	176	196	216	236	276	286
07	7	27	47	67	87	107	127	157	177	197	217	237	277	287
08	8	28	48	68	88	108	128	158	178	198	218	238	278	288
09	9	29	49	69	89	109	129	159	179	199	219	239	279	289
10	10	30	50	70	90	110	130	160	180	200	220	240	280	290
11	11	31	51	71	91	111	131	161	181	201	221	241	271	291
12	12	32	52	72	92	112	132	162	182	202	222	242	272	292
13	13	33	53	73	93	113	133	163	183	203	223	243	273	293
14	14	34	54	74	94	114	134	164	184	204	224	244	274	294
15	15	35	55	75	95	115	135	165	185	205	225	245	275	295
16	16	36	56	76	96	116	136	166	186	206	226	246	276	296

1	2													
17	17	37	57	77	97	117	137	167	187	207	227	247	277	297
18	18	38	58	78	98	118	138	168	188	208	228	248	278	298
19	19	39	59	79	99	119	139	169	189	209	229	249	279	299
20	20	40	60	80	100	120	140	170	190	210	230	250	280	300
21	1	22	43	64	85	106	141	158	179	200	221	251	271	281
22	2	23	44	65	86	107	142	159	180	201	222	252	272	282
23	3	24	45	66	87	108	143	160	181	202	223	253	273	283
24	4	25	46	67	88	109	144	161	182	203	224	254	274	284
25	5	26	47	68	89	110	145	162	183	204	225	255	275	285
26	6	27	48	69	90	111	146	163	184	205	226	256	276	286
17	7	28	49	70	91	112	147	164	185	206	227	257	277	287
28	8	29	50	71	92	113	148	165	186	207	228	258	278	288
29	9	30	51	72	93	114	149	166	187	208	229	259	279	289
30	10	31	52	73	94	115	150	167	188	209	230	260	280	290
31	11	32	53	74	95	116	127	168	189	210	211	261	271	291
32	12	33	54	75	96	117	128	169	190	191	212	262	272	292
33	13	34	55	76	97	118	129	170	171	192	213	263	273	293
34	14	35	56	77	98	119	130	151	172	193	214	264	274	294
35	15	36	57	78	99	120	131	152	173	194	215	265	275	295
36	16	37	58	79	100	101	132	153	174	195	216	266	276	296
37	17	38	59	80	81	102	133	154	175	196	217	267	277	297
38	18	39	60	65	86	107	134	155	176	197	218	268	278	298
39	19	40	44	66	87	108	135	156	177	198	219	269	279	299
40	20	23	45	67	88	109	136	157	178	199	220	270	280	300
41	1	24	46	68	89	110	137	158	180	200	211	242	271	281
42	2	25	47	69	90	111	138	159	181	201	212	243	272	282
43	3	26	48	70	91	112	139	160	182	202	213	244	273	283
44	4	27	49	71	92	113	140	161	183	203	214	245	274	284
45	5	28	50	72	93	114	141	162	184	204	215	246	275	285
46	6	29	51	73	94	115	142	163	185	205	216	247	276	286
47	7	30	52	74	95	116	143	164	186	206	217	248	277	287
48	8	31	53	75	96	117	144	165	187	207	218	249	278	288
49	9	32	54	76	97	118	145	166	188	208	219	250	279	289
50	10	33	55	77	98	119	146	167	189	209	220	251	280	300

1. Моль. Эквиваленты и молярные массы эквивалентов простых и сложных веществ. Закон эквивалентов

Пример 1. 0,075 г металла вытесняет из раствора соли никеля 0,183 г никеля, а из раствора кислоты – 70 мл водорода, измеренного при нормальных условиях. Определите молярные массы эквивалентов металла и никеля.

Решение. Эквивалентом называется реальная или условная частица вещества, которая может замещать, присоединять, высвобождать или быть каким-либо другим способом эквивалентна одному иону водорода в обменных реакциях или одному электрону в окислительно-восстановительных.

Масса одного эквивалента называется молярной массой эквивалента. Задачу решают по закону эквивалентов: «Массы (объемы) реагирующих друг с другом веществ пропорциональны молярным массам эквивалентов (объемам)»:

$$m_1 : m_2 = M_{\text{ЭКВ.1}} : M_{\text{ЭКВ.2}}.$$

В условии задачи количество выделившегося водорода дано в объемных единицах. Поэтому в выражении закона эквивалентов масса и молярная масса эквивалента газа заменяются объемом и молярным объемом эквивалента:

$$\frac{m(\text{Me})}{V(\text{H}_2)} = \frac{M_{\text{ЭКВ.}}(\text{Me})}{V_{\text{ЭКВ.}}(\text{H}_2)}.$$

Молярный объем эквивалента водорода (объем, занимаемый молярной массой эквивалента газа при нормальных условиях):

$$22,4 : 2 = 11,2 \text{ л/моль}.$$

Рассчитываем молярную массу эквивалента металла:

$$\frac{0,075}{0,070} = \frac{M_{\text{ЭКВ.}}(\text{Me})}{11,2}, \quad M_{\text{ЭКВ.}}(\text{Me}) = \frac{0,075 \cdot 11,2}{0,070} = 12 \text{ [г/моль]}.$$

Зная молярную массу эквивалента металла, по закону эквивалентов можно определить молярную массу эквивалента никеля:

$$\frac{m(\text{Me})}{m(\text{Ni})} = \frac{M_{\text{ЭКВ.}}(\text{Me})}{M_{\text{ЭКВ.}}(\text{Ni})}, \quad \frac{0,075}{0,183} = \frac{12}{M_{\text{ЭКВ.}}(\text{Ni})}$$

$$M_{\text{ЭКВ.}}(\text{Ni}) = \frac{0,183 \cdot 12}{0,075} = 29,35 \text{ г/моль}.$$

Пример 2. При сгорании трехвалентного металла в количестве 23,48 г было получено 44,40 г его оксида. Какой металл был сожжен? Определите массу оксида.

Решение. Чтобы определить, какой металл был сожжен, рассчитаем молярную массу его эквивалента по закону эквивалентов:

$$\frac{m(\text{Me})}{M_{\text{экв.}}(\text{Me})} = \frac{m(\text{O}_2)}{M_{\text{экв.}}(\text{O}_2)}, \quad M_{\text{экв.}}(\text{Me}) = \frac{23,48 \cdot 8}{20,92} = 9 \text{ [г/моль]}.$$

Молярная масса эквивалента кислорода равна 8 г/моль, а массу соединившегося с металлом кислорода определяем из соотношения:

$$m(\text{Me}_2\text{O}_3) = m(\text{Me}) + m(\text{O}_2), \quad m(\text{O}_2) = 44,40 - 23,48 = 20,92 \text{ г.}$$

Из формулы $A(\text{Me}) = M_{\text{экв.}}(\text{Me}) \cdot n$ рассчитываем атомную массу металла:

$$A_{\text{Me}} = 9 \cdot 3 = 27 \text{ г.}$$

По Периодической системе Д.И. Менделеева определяем, что металл с атомной массой 27 – алюминий. Формула оксида алюминия Al_2O_3 . Его молярная масса эквивалента:

$$M_{\text{экв.}}(\text{Al}_2\text{O}_3) = M_{\text{экв.}}(\text{Al}) + M_{\text{экв.}}(\text{O}_2);$$

$$M_{\text{экв.}}(\text{Al}_2\text{O}_3) = 9 + 8 = 17 \text{ г/моль.}$$

Пример 3. Определите молярные массы эквивалентов кислот и гидроксидов в реакциях.

1. $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$.
2. $2\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.
3. $\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{NaCl} = \text{AlCl}_3 + 3\text{NaOH}$.
4. $\text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{NaCl} = \text{ZnOHCl} + \text{NaOH}$.

Решение. Молярные массы эквивалентов сложных веществ могут иметь различные значения (в зависимости от реакции, в которую они вступают).

Молярная масса эквивалента кислоты (гидроксида) равна ее молекулярной массе, деленной на количество атомов водорода (для гидроксида на количество OH^- групп), замещенных в данной реакции другими атомами или ионами.

В первой реакции в молекуле серной кислоты 2 атома водорода замещаются на металл, во второй – 1 атом водорода фосфорной кислоты замещается на металл, поэтому

$$M_{\text{экв.}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{M(\text{H}_2\text{SO}_4)}{2} = \frac{98}{2} ;$$

$$M_{\text{экв.}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 49 \text{ г/моль.}$$

$$M_{\text{экв.}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{M(\text{H}_3\text{PO}_4)}{1} = \frac{98}{1} ;$$

$$M_{\text{экв.}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 98 \text{ г/моль.}$$

Соответственно, в 3-й и 4-й реакциях в гидроксидах замещаются на хлорид-ионы три и одна гидроксогруппы, и их молярные массы эквивалентов равны:

$$M_{\text{экв.}}[\text{Al}(\text{OH})_3] = \frac{M[\text{Al}(\text{OH})_3]}{3} = \frac{78}{3} = 26 \text{ г/моль};$$

$$M_{\text{экв.}}[\text{Zn}(\text{OH})_2] = \frac{M[\text{Zn}(\text{OH})_2]}{1} = \frac{99,4}{1} = 99,4 \text{ г/моль.}$$

Пример 4. На реакцию с 13,61 г дигидрофосфата калия израсходовано 5,61 г гидроксида калия. Вычислите молярную массу эквивалента дигидрофосфата калия и напишите уравнения реакции.

Решение. Молярную массу эквивалента дигидрофосфата калия можно рассчитать по закону эквивалентов:

$$\frac{m(\text{KH}_2\text{PO}_4)}{m(\text{KOH})} = \frac{M_{\text{экв.}}(\text{KH}_2\text{PO}_4)}{M_{\text{экв.}}(\text{KOH})} ;$$

$$M_{\text{экв.}}(\text{KH}_2\text{PO}_4) = \frac{m(\text{KH}_2\text{PO}_4) \cdot M_{\text{экв.}}(\text{KOH})}{m(\text{KOH})} .$$

Молярная масса эквивалента гидроксида калия рассчитывается из соотношения

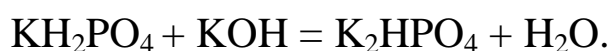
$$M_{\text{экв.}}(\text{KOH}) = \frac{M(\text{KOH})}{n} = \frac{56,1}{1} = 56,1 \text{ г/моль};$$

$$M_{\text{экв.}}(\text{KH}_2\text{PO}_4) = \frac{13,61 \cdot 56,1}{5,61} = 136,1 \text{ г/моль.}$$

Чтобы написать уравнения реакции, необходимо рассчитать число молей дигидрофосфата калия, вступивших в реакцию. Для этого разделим молекулярную массу дигидрофосфата калия на его молярную массу эквивалента:

$$\frac{M(\text{KH}_2\text{PO}_4)}{M_{\text{экв.}}(\text{KH}_2\text{PO}_4)} = \frac{136,1}{136,1} = 1 \text{ моль.}$$

Уравнение реакции имеет вид



Задания

1. Определите эквивалент и молярную массу эквивалента фосфора, кислорода и брома в соединениях PH_3 , H_2O , HBr .

2. Молярная масса эквивалента трехвалентного металла равна 9 г/моль. Вычислите молярную и атомную массу металла, молярную массу эквивалента его оксида и процентное содержание кислорода в оксиде.

3. Из 1,35 г оксида металла получается 3,15 г его нитрата. Вычислите молярную массу эквивалента металла.

Ответ: 32,5 г/моль.

4. Укажите, с какими из нижеперечисленных веществ могут взаимодействовать кислотные оксиды, составьте уравнения соответствующих реакций: 1) вода; 2) кислота; 3) основание; 4) амфотерный оксид; 5) амфотерный гидроксид.

5. Укажите, с какими из нижеперечисленных веществ могут взаимодействовать основные оксиды, составьте уравнения соответствующих реакций: 1) вода; 2) кислота; 3) основание; 4) кислотный оксид; 5) основной оксид; 6) амфотерный оксид.

6. Оксид трехвалентного элемента содержит 31,58 % кислорода. Вычислите молярную массу эквивалента, молярную массу и атомную массу этого элемента.

7. Укажите все соли, которые можно получить при взаимодействии гидроксида калия с серной кислотой, составьте уравнения соот-

ветствующих реакций: 1) гидросульфат; 2) сульфат; 3) гидросульфат; 4) ди-гидросульфат.

8. Укажите все соли, которые можно получить при взаимодействии гидроксида алюминия с серной кислотой, составьте уравнения соответствующих реакций.

9. Выразите в молях: а) $6,02 \cdot 10^{22}$ молекул C_2H_2 ; б) $1,80 \cdot 10^{14}$ атомов N_2 ; в) $3,01 \cdot 10^{23}$ молекул NH_3 . Чему равна молярная масса указанных веществ?

10. Вычислите эквивалент и молярную массу эквивалента H_3PO_4 в реакциях образования: а) гидрофосфата; б) дигидрофосфата; в) ортофосфата.

11. В 2,48 г оксида одновалентного металла содержится 1,84 г металла. Вычислите молярные массы эквивалента металла и его оксида. Чему равна молярная и атомная масса этого металла?

12. 3,04 г некоторого металла вытесняют 0,252 г водорода, 26,965 г серебра и 15,885 г меди из соединений этих элементов. Вычислите молярные массы эквивалентов указанных металлов.

Ответ: 12,16 г/моль, 107,86 г/моль, 63,54 г/моль.

13. Напишите уравнения реакций $Fe(OH)_3$ с хлороводородной (соляной) кислотой, при которых образуются следующие соединения железа: а) дигидрохлорид; б) гидроксохлорид; в) трихлорид. Вычислите эквивалент и молярную массу эквивалента $Fe(OH)_3$ в каждой из этих реакций.

14. Избытком гидроксида калия подействовали на растворы: а) дигидрофосфата калия; б) дигидроксонитрата висмута(III). Напишите уравнения реакций этих веществ с КОН и определите их эквиваленты и молярные массы эквивалентов.

15. Избытком хлороводородной (соляной) кислоты подействовали на растворы: а) гидрокарбоната кальция; б) гидроксодихлорида алюминия. Напишите уравнения реакций этих веществ с HCl и определите их эквиваленты и молярные массы эквивалентов.

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

17. Какой объем при н. у. занимает молярная масса эквивалента кислорода? Вычислите молярную и атомную массу двухвалентного металла, если на окисление 6,34 г этого металла пошло 0,68 л кислорода (н. у.).

18. На нейтрализацию 0,943 г фосфористой кислоты H_3PO_3 израсходовано 1,291 г КОН. Вычислите эквивалент, молярную массу эквивалента и основность кислоты.

Ответ: 0,5 моль, 41 г/моль.

19. Укажите, какие из нижеперечисленных веществ реагируют с водой, составьте уравнения соответствующих реакций: 1) углекислый газ; 2) оксид кальция; 3) серный ангидрид; 4) хлороводород; 5) аммиак; 6) азот; 7) медь; 8) натрий.

20. Укажите все соли, которые можно получить при взаимодействии гидроксида кальция и серной кислоты, составьте уравнения соответствующих реакций: 1) гидросульфат; 2) сульфат; 3) гидрокосульфат; 4) ди-гидрокосульфат.

2. Строение атома

Пример 1. Определите количество протонов и нейтронов в ядре атома платины.

Решение. Символ ядра атома обозначается символом соответствующего элемента. Слева вверху над символом указывается массовое число (A), слева внизу – заряд атома (Z), численно равный порядковому номеру элемента.

Согласно современным представлениям, ядро атома состоит из положительно заряженных протонов (p), не обладающих электрическим зарядом нейтронов (n). Массовое число атома и есть сумма протонов и нейтронов. Число протонов равно порядковому номеру элемента (т. е. его положительному заряду), тогда количество нейтронов находим по разности между массовым числом и порядковым номером элемента: $A - Z = N$.

Для платины с зарядом ядра 78 число протонов равно 78, а число нейтронов рассчитываем по разности атомной массы и заряда ядра атома:

$$195 - 78 = 117; \quad {}_{78}^{195}\text{Pt} (78 p, 117 n).$$

Пример 2. Электрон в атоме характеризуется набором квантовых чисел: $n = 3, l = 1, m_l = 0$. Какая форма записи отражает энергетическое состояние электрона?

Решение. Квантовая химия атомов и молекул состояние каждого электрона описывает волновой функцией ψ , называемой атомной ор-

биталью и характеризуемой набором квантовых чисел. Волновая функция ψ выводится из уравнения Шредингера, а квантовые числа входят в это уравнения в виде целочисленных параметров. Квантовые числа принимают следующие значения:

$$\begin{aligned}n &= 1, 2, 3, 4, \dots, 7; \\l &= 0, 1, 2, 3, \dots, (n - 1); \\m_l &= 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l; \\m_s &= \pm 1/2.\end{aligned}$$

Главное квантовое число n характеризует энергию электрона на энергетическом уровне и размер электронного облака, орбитали. При $n = 3$ электрон находится на третьем энергетическом уровне. При записи электронной формулы главное квантовое число пишется цифрой.

Орбитальное квантовое число l характеризует энергию электрона на энергетическом подуровне, определяет значение орбитального момента количества движения электрона и форму электронного облака. Орбитальное квантовое число при записи электронной формулы пишется буквой. При $l = 0$, s-подуровень; $l = 1$, p-подуровень; $l = 2$, d-подуровень; $l = 3$, f-подуровень. Соответственно электроны этих подуровней называются s-, p-, d-, f-электронами. По условию задачи $l = 1$ – это p-электрон.

Магнитное квантовое число m_l определяет пространственную ориентацию атомной орбитали в магнитном поле и принимает при данном l – $(2l + 1)$ значений. S-состоянию ($l = 0$) отвечает всегда только одна орбиталь, p-состоянию ($l = 1$) – три орбитали с одинаковой энергией, d-состоянию ($l = 2$) – пять орбиталей, f-состоянию ($l = 3$) – семь орбиталей с одинаковой энергией. В условии задачи $l = 1$ этому состоянию отвечают три орбитали – p_x , p_y , p_z – соответственно координатным осям.

Итак, запись, отражающая энергетическое состояние электрона при $n = 3$, $l = 1$, $m_l = 0$, будет иметь вид $3p_z$.

Четыре квантовых числа полностью характеризуют состояние электрона в атоме. Они определяют энергию электрона, его размер и форму, спиновый момент количества движения электрона. При переходе электрона с одной орбитали на другую меняются квантовые числа, соответственно меняется состояние электрона в атоме.

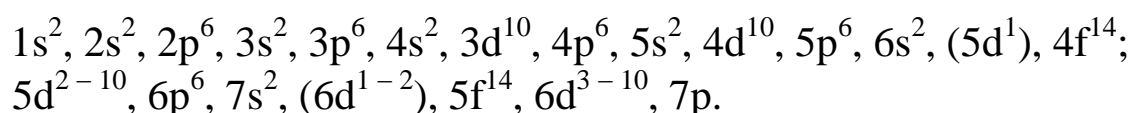
Пример 3. Какой энергетический подуровень заполняется электронами раньше: 5s, или 4d; 6s, или 5p? Почему?

Решение. Заполнение электронами энергетических уровней и подуровней подчиняется принципу «минимума энергии», т. е. вначале заполняются орбитали с меньшей энергией. Энергетическое состояние электрона характеризуется главным и орбитальным квантовыми числами и заполнение орбиталей происходит в последовательности увеличения их суммы ($n + l$). Для 5s-орбитали эта сумма равна $5 + 0 = 5$, а для 4d-орбитали $4 + 2 = 6$, поэтому 5s-орбиталь заполняется электронами раньше.

Если сумма главного и орбитального квантовых чисел для двух орбиталей одинакова, то раньше заполняется та, у которой меньше значение главного квантового числа. Так, для 6s- и 5d-орбиталей эти суммы одинаковы ($6 + 0 = 6$ и $5 + 1 = 6$), поэтому вначале заполняется 5p-орбиталь, а потом 6s.

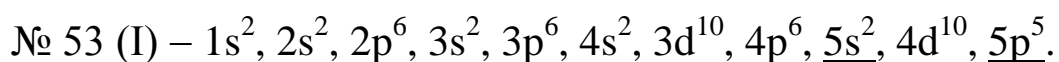
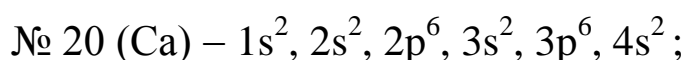
Пример 4. Составьте электронные формулы атомов элементов № 20 и № 53. На каких энергетических уровнях и подуровнях находятся валентные электроны?

Решение. Порядковый номер элемента, равный заряду ядра атома, указывает число электронов в структуре атома. Согласно принципу «минимума энергии» заполнение электронами энергетических уровней и подуровней идет в следующем порядке:



Цифрой указывается значение главного квантового числа n – энергетический уровень, буквой – значение орбитального квантового числа l – энергетический подуровень. Индекс справа вверху показывает число электронов на данном подуровне. Суммарное число индексов должно совпадать с числом электронов в атоме, то есть с его порядковым номером. При записи электронной формулы используют только главное и орбитальное квантовые числа.

Электронные формулы атомов элементов № 20 и № 53 имеют вид:



Валентные электроны в атоме расположены на последнем энергетическом уровне и на заполняющемся подуровне. У Ca это $4s^2$, у I – $5s^2 5p^5$. Поскольку в атоме кальция последним заполняется электронами s-подуровень, то он относится к семейству s-элементов, а I – к семейству p-элементов.

Пример 5. Определите, каким элементам соответствуют приведенные электронные структуры:

- а) $4s^2 3d^6$;
- б) $6s^2 5d^1 4f^7$;
- в) $5s^2 4d^{10} 5p^2$.

Решение. В электронной формуле главное квантовое число n (пишется цифрой) определяет энергетический уровень и совпадает с номером периода в Периодической таблице Д.И. Менделеева. Число валентных электронов (электроны последнего энергетического уровня) равно номеру группы, в котором находится элемент.

В примере 2а $n = 4$, следовательно, элемент находится в четвертом периоде. Число валентных электронов (показатель степени в электронной формуле) равно $2 + 6 = 8$, т. е. элемент расположен в восьмой группе. Это железо.

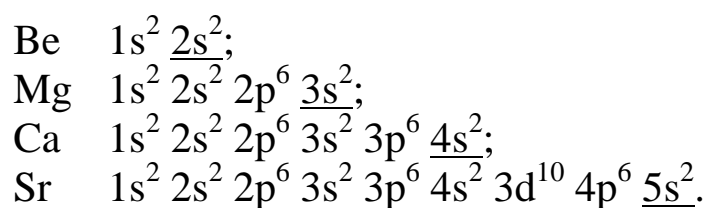
В примере 2б $n = 6$ элемент шестого периода, а в атоме заполняется электронами f-подуровень ($7\bar{e}$) при частично заполненном d-подуровне ($1\bar{e}$). Один электрон на d-подуровне имеет лантан № 57, за ним в таблице расположены лантаноиды (№ 58–71, f-элементы) и семь электронов на f-подуровне у гадолиния.

В примере 2в $n = 5$ элемент пятого периода. Валентные электроны $2 + 2 = 4$, т. е. это элемент четвертой группы – олово.

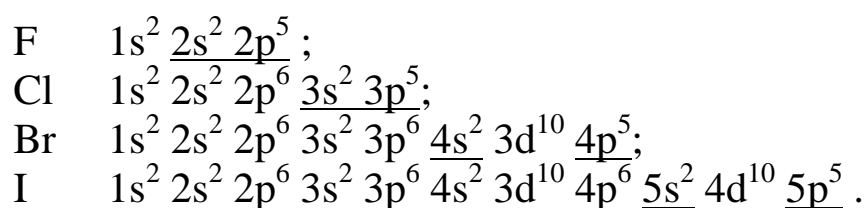
Пример 6. Заряды ядер элементов в Периодической системе непрерывно увеличиваются, а свойства простых веществ повторяются периодически. Как это объяснить?

Решение. Д.И. Менделеев заметил, что свойства элементов периодически повторяются с возрастанием значений их массовых чисел. Он расположил открытые к тому времени 63 элемента в порядке увеличения их атомных масс с учетом химических и физических свойств. Менделеев считал, что открытый им Периодический закон является отражением глубоких закономерностей во внутреннем строении вещества, он констатировал факт периодических изменений свойств элементов, но причины периодичности не знал.

Дальнейшее изучение строения атома показало, что свойства веществ зависят от заряда ядра атомов, и элементы можно систематизировать, основываясь на их электронной структуре. Свойства простых веществ и их соединений зависят от периодически повторяющейся электронной структуры атомов, и «электронные аналоги» являются также и «химическими аналогами». Распишем электронные формулы атомов элементов главных подгрупп второй и седьмой групп. Элементы второй группы имеют общую электронную формулу валентных электронов ns^2 . Распишем их электронные формулы:



У элементов седьмой группы общая электронная формула валентных электронов $ns^2 np^5$, а полные электронные формулы имеют вид:



Итак, электронные структуры атомов периодически повторяются у элементов одной группы, поэтому периодически повторяются и их свойства, так как они зависят в основном от электронного строения валентных электронов. Элементы одной группы имеют общие свойства, но есть и отличия. Это можно объяснить тем, что хотя атомы и имеют одинаковую электронную структуру валентных электронов, но эти электроны расположены на разном расстоянии от ядра, сила притяжения их к ядру при переходе от периода к периоду ослабевает, они становятся более подвижными, что отражается на свойствах веществ.

Задания

21. Напишите электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 9 и 28. Распределите электроны этих атомов по квантовым ячейкам. К какому электронному семейству относится каждый из этих элементов?

22. Напишите электронные формулы атомов фосфора и ванадия. Распределите электроны этих атомов по квантовым ячейкам. К какому электронному семейству относится каждый из этих элементов?

23. Какое максимальное число электронов может занимать s-, p-, d- и f-орбитали данного энергетического уровня? Почему?

24. Напишите электронные формулы атомов марганца и селена. К какому электронному семейству относится каждый из этих элементов?

25. Какие орбитали атома заполняются электронами раньше: 4s, или 3d; 5s, или 4p? Почему? Составьте электронную формулу атома элемента с порядковым номером 21.

26. Составьте электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 17 и 29. У последнего происходит провал одного 4s-электрона на 3d-подуровень. К какому электронному семейству относится каждый из этих элементов?

27. Что такое изотопы? Чем можно объяснить, что у большинства элементов Периодической системы атомные массы выражаются дробным числом? Могут ли атомы разных элементов иметь одинаковую массу? Как называются подобные атомы?

28. Сколько и какие значения может принимать магнитное квантовое число m_l при орбитальном квантовом числе $l = 0; 1; 2; 3$? Какие элементы в Периодической системе носят название s-, p-, d-, f-элементов? Приведите примеры.

29. Какие значения могут принимать квантовые числа n , l , m_l и m_s , характеризующие состояние электронов в атоме. Какие значения они принимают для внешних электронов атома магния?

30. Значения какого квантового числа определяют число s-, p-, d-, f-орбиталей на энергетическом уровне? Сколько всего s-, p-, d-электронов в атоме кобальта?

31. В чем заключается принцип несовместимости Паули? Может ли быть на каком-нибудь подуровне атома p^7 или d^{12} -электронов? Почему? Составьте электронную формулу атома элемента с порядковым номером 22 и укажите его валентные электроны.

32. Что такое энергия ионизации? В каких единицах она выражается? Как изменяется восстановительная активность s- и p-элементов в группах Периодической системы с увеличением порядкового номера? Почему?

33. Что такое электроотрицательность? Как изменяется электроотрицательность р-элементов в периоде, в группе Периодической системы с увеличением порядкового номера?

34. Что такое сродство к электрону? В каких единицах оно выражается? Как изменяется окислительная активность неметаллов в периоде и в группе Периодической системы с увеличением порядкового номера? Ответ мотивируйте строением атома соответствующего элемента.

35. Составьте формулы оксидов и гидроксидов элементов третьего периода Периодической системы, отвечающих их высшей степени окисления. Как изменяется химический характер этих соединений при переходе от натрия к хлору?

36. Какую низшую степень окисления проявляют хлор, сера, азот и углерод? Почему? Составьте формулы соединений алюминия с данными элементами в этой их степени окисления. Как называются соответствующие соединения?

37. Исходя из положения металла в Периодической системе, дайте мотивированный ответ на вопрос, какой из двух гидроксидов более сильное основание: $\text{Ba}(\text{OH})_2$ или $\text{Mg}(\text{OH})_2$; $\text{Ca}(\text{OH})_2$ или $\text{Fe}(\text{OH})_2$; $\text{Cd}(\text{OH})_2$ или $\text{Sr}(\text{OH})_2$?

38. Какую низшую и высшую степени окисления проявляют кремний, мышьяк, селен и хлор? Почему? Составьте формулы соединений данных элементов, отвечающих этим степеням окисления.

39. Атомные массы элементов в Периодической системе непрерывно увеличиваются, тогда, как свойства простых тел изменяются периодически. Чем это можно объяснить?

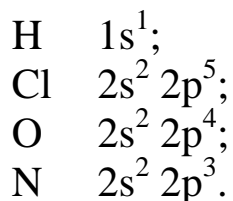
40. Какова современная формулировка Периодического закона? Объясните, почему в периодической системе элементов аргон, кобальт, теллур и торий помещены соответственно перед калием, никелем, йодом и протактинием, хотя и имеют большую атомную массу?

3. Химическая связь и строение молекул. Конденсированное состояние вещества

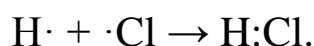
Пример 1. Исходя из теории ковалентной связи, изобразите в виде валентных схем строение молекул: HCl , H_2O , NH_3 .

Решение. Согласно методу валентных схем (метод ВС), ковалентная связь образуется путем перекрывания электронных облаков неспаренных электронов. Эта связь двухэлектронная, двуцентровая.

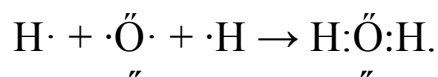
Выпишем валентные электроны атомов, образующих указанные молекулы, и распределим их по орбиталям:



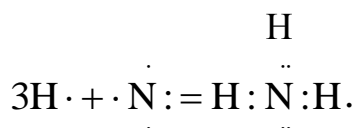
При образовании молекулы HCl происходит перекрывание неспаренных s-электрона атома водорода и p-электрона атома хлора:



В молекуле воды перекрываются два неспаренных p-электрона атома кислорода и два s-электрона атомов водорода:



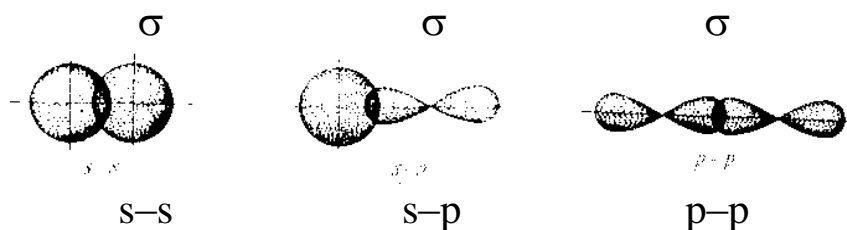
И наконец, в молекуле аммиака три неспаренных p-электрона атома азота перекрываются с тремя s-электронами атомов водорода:

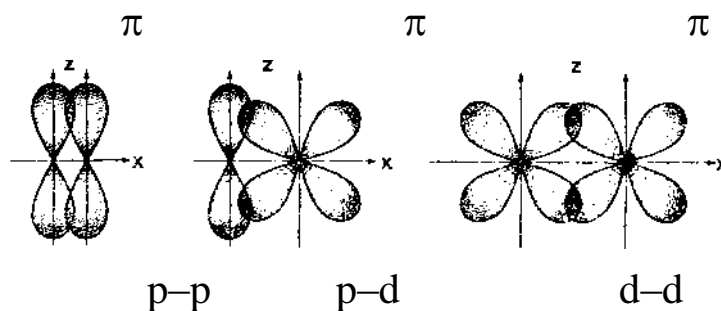


Во всех трех случаях у атомов при обобществлении электронов происходит достройка внешнего энергетического уровня до устойчивой двухэлектронной (гелиевой) конфигурации у атомов водорода или восьмиэлектронной (неоновой) у атомов кислорода и азота.

Пример 2. Почему энергия двойной связи C = C (613,2 кДж) не равна удвоенному значению энергии одинарной связи C – C (348,6 кДж)?

Решение. Энергия связи в значительной мере зависит от способа перекрывания электронных облаков при образовании связи. Если область перекрывания лежит на линии связи, то это σ -связь. Если область перекрывания электронных облаков перпендикулярна линии связи, то это π -связь; σ - и π -связи неравноценны по энергии, прочнее σ -связь.





Соединяющиеся атомы не могут образовывать между собой более одной σ -связи. Поэтому одинарная связь $C - C$ – это одна σ -связь с энергией 348,6 кДж. π -связь двойной связи $C = C$ равна 264,6 кДж, поэтому энергия двойной связи $C=C$ не равна удвоенному значению одинарной связи $C - C$.

Пример 3. Как изменяется полярность связи и прочность молекул в ряду HF, HCl, HBr, HI ?

Решение. Если ковалентная связь образована при взаимодействии разных атомов, то электронное облако связи всегда смещается к атому с большей относительной электроотрицательностью и связь будет полярной, то есть полярность связи зависит от электроотрицательности атомов. Чем больше разность относительных электроотрицательностей, тем полярнее связь. Элементы F, Cl, Br, I находятся в одной группе Периодической системы Д.И. Менделеева. В группе электроотрицательность сверху вниз падает, значит, самый электроотрицательный элемент фтор, поэтому связь в молекуле будет самой полярной.

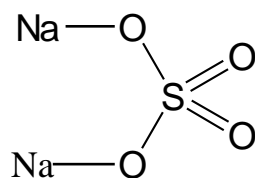
Приведенные в условии задачи молекулы двухатомны, и прочность их определяется прочностью связи водород-галоген. Прочность же связи при прочих равных условиях зависит от длины связи, то есть от радиуса атома галогена. По группе сверху вниз радиусы атомов увеличиваются, длина связи галогена с водородом растет, а прочность связи соответственно падает, так как чем длиннее связь, тем она менее прочна. Уменьшается и прочность молекул.

Задания

41. Постройте графическую формулу гидросульфата натрия. Укажите виды химической связи в этой молекуле:

1) ионная; 2) ковалентная полярная; 3) ковалентная неполярная; 4) металлическая; 5) водородная.

Пример: графическая формула сульфата натрия.



Связь Na–O ионная; связь O–S ковалентная полярная.

42. Ваше задание: карбонат алюминия (см. условия задачи № 41).

43. Ваше задание: тиосульфат натрия (см. условия задачи № 41).

44. Ваше задание: гидрокарбонат кальция (см. условия задачи № 41).

45. Ваше задание: гидросульфит натрия (см. условия задачи № 41).

46. Ваше задание: дигидрофосфат кальция (см. условия задачи № 41).

47. Ваше задание: гидрофосфат кальция (см. условия задачи № 41).

48. Ваше задание: нитрит аммония (см. условия задачи № 41).

49. Ваше задание: гидроксонитрат кальция (см. условия задачи № 41).

50. Ваше задание: фосфат алюминия (см. условия задачи № 41).

51. Какую химическую связь называют ковалентной? Чем можно объяснить направленность ковалентной связи? Как метод валентных связей (ВС) объясняет строение молекулы воды?

52. Какая ковалентная связь называется σ -связью, а какая полярной? Что служит количественной мерой полярности ковалентной связи? Составьте электронные схемы строения молекул N_2 , H_2O , HJ . Какие из них являются диполями?

53. Какая ковалентная связь называется σ -связью, а какая π -связью? Разберите на примере строения молекулы азота.

54. Сколько неспаренных электронов имеет атом хлора в нормальном и возбужденном состоянии? Распределите эти электроны по квантовым ячейкам. Чему равна валентность хлора, обусловленная неспаренными электронами?

55. Распределите электроны атома серы по квантовым ячейкам. Сколько неспаренных электронов имеют ее атомы в нормальном и возбужденном состояниях? Чему равна валентность серы, обусловленная неспаренными электронами?

56. Составьте электронные схемы строения молекул Cl_2 , H_2S , CCl_4 . В каких молекулах ковалентная связь является полярной? Как метод валентных связей (ВС) объясняет угловое строение молекулы H_2S ?

57. Какая химическая связь называется водородной? Между молекулами каких веществ она образуется? Почему H_2O и HF , имея меньшую молекулярную массу, плавятся и кипят при более высоких температурах, чем их аналоги?

58. Какая химическая связь называется ионной? Каков механизм ее образования? Какие свойства ионной связи отличают ее от ковалентной? Приведите два примера типичных ионных соединений. Напишите уравнения превращения соответствующих ионов в нейтральные атомы.

59. Что следует понимать под степенью окисления атома? Определите степень окисления атома углерода и его валентность, обусловленную числом неспаренных электронов в соединениях CH_4 , CH_3OH , HCOOH , CO_2 .

60. Какая химическая связь называется металлической? Каков механизм ее образования? Какие свойства металлической связи отличают ее от ковалентной?

4. Энергетика химических процессов (термохимические расчеты)

Пример 1. Вычислите энтальпию образования хлорида меди, если известно, что при образовании 8,10 г этой соли выделилось 13,39 кДж тепла.

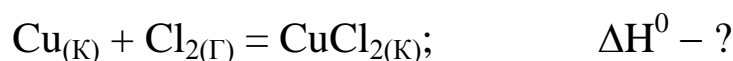
Решение. Раздел химии, в котором изложено количественное изучение тепловых эффектов реакций, называется термохимией. Было установлено, что если при образовании соединения выделяется какое-то количество теплоты, то при разложении этого соединения в тех же условиях то же количество теплоты поглощается. Таким образом, в любом процессе соблюдается закон сохранения энергии:

$$Q = \Delta U + A.$$

Это равенство показывает, что если к системе подвести теплоту Q , то она расходуется на изменение ее внутренней энергии $\Delta U = U_2 - U_1$ и на совершение работы A . Если давление постоянно, то $Q_p = \Delta U + P\Delta V$. Сумму $\Delta U + P\Delta V$ обозначили H и назвали энтальпией (теплосодержанием) системы.

Стандартной энтальпией образования ΔH^0 называется изменение энтальпии в реакции образования 1 моля химического соединения из простых веществ при стандартных условиях (298 К, 101325 Па). Энтальпия образования простых веществ приравнивается к нулю.

Запишем термохимическое уравнение реакции образования хлорида меди:



Мольная масса хлорида меди – 134,44 г/моль. При образовании 8,10 г этой соли выделилось 13,39 кДж тепла. Чтобы найти стандартную энтальпию, рассчитаем количество теплоты, выделяющееся при образовании 134,44 г (1 моля) хлорида меди:

$$\Delta H^0 = \frac{134,44 \cdot 13,39}{8,10} = 222,24 \text{ кДж.}$$

Пример 2. Вычислите теплоту образования оксида железа, исходя из уравнения



Энтальпия образования оксида алюминия равна 1669 кДж/моль.

Решение. В основе термохимических расчетов лежит закон Гесса: «Тепловой эффект реакции зависит только от конечного и начального состояния веществ и не зависит от промежуточных стадий процесса». Часто в термохимических расчетах используется следствие из закона Гесса: «Тепловой эффект реакции равен сумме энтальпий образования продуктов реакции за вычетом суммы энтальпий образования исходных веществ с учетом коэффициентов реакции»:

$$\Delta H^0_{\text{х.р.}} = \sum n \cdot \Delta H^0_{\text{продуктов}} - \sum n \cdot \Delta H^0_{\text{исходных веществ}}$$

Распишем тепловой эффект реакции восстановления железа, используя следствие из закона Гесса:

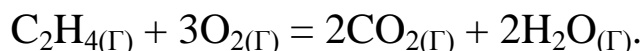
$$\Delta H^0_{\text{х.р.}} = (9 \cdot \Delta H^0(\text{Fe}) + 4 \cdot \Delta H^0(\text{Al}_2\text{O}_3)) - (8 \cdot \Delta H^0(\text{Al}) + 3 \cdot \Delta H^0(\text{Fe}_3\text{O}_4)).$$

Поскольку энтальпии образования простых веществ равны нулю, а тепловой эффект реакции и энтальпия образования оксида алюминия даны в условии задачи, то можно рассчитать энтальпию образования оксида железа.

$$-3326 = [9 \cdot 0 + 4 \cdot (-1669)] - (2 \cdot 0 + 3\Delta H^0(\text{Fe}_3\text{O}_4));$$

$$\Delta H^0(\text{Fe}_3\text{O}_4) = \frac{4 \cdot (-1669) + 3326}{3} = -1116,7 \text{ кДж/моль.}$$

Пример 3. Вычислите изменение энтропии в реакции горения этана:



Решение. Термодинамическая функция энтропия (S) характеризует возможные состояния вещества и их непрерывные изменения. Частицы вещества – атомы, молекулы, ионы совершают непрерывные колебательные и другие виды движения, переходя в каждый момент времени из одного микросостояния в другое. Чем больше таких изменений, тем больше беспорядок в системе, количественной характеристикой которого и служит энтропия.

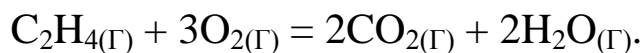
Так, газообразное состояние более неупорядочено по сравнению с жидким, поэтому переход жидкости в газ (испарение, кипение) сопровождается увеличением энтропии. Энтропия возрастает также в реакциях, идущих с увеличением объема, усложнением состава молекул, повышением температуры.

Чтобы можно было сравнивать энтропии различных веществ, пользуются стандартной энтропией S^0 . Величины стандартных энтропий приведены в термодинамических таблицах [1, 2, 3, 4].

Энтропия, как и энтальпия, является функцией состояния, то есть подчиняется закону Гесса и следствию из него:

$$\Delta S^0_{\text{х.р.}} = \sum n S^0_{\text{продукт.}} - \sum n S^0_{\text{исход. веществ.}}$$

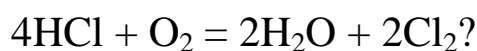
По условию задачи нужно вычислить ΔS^0 реакции горения этана. Для этого из таблицы [1] выпишем энтропии образования веществ и подставим их в уравнение:



Вещество	$\text{C}_2\text{H}_{4(\Gamma)}$	$\text{O}_{2(\Gamma)}$	$\text{CO}_{2(\Gamma)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\Gamma)}$,
S^0 , Дж/моль·К	219,45	205,03	213,65	188,72,

$$\begin{aligned} \Delta S^0_{\text{х.р.}} &= [2S^0(\text{H}_2\text{O}) + 2S^0(\text{CO}_2)] - [S^0(\text{C}_2\text{H}_4) + 3S^0(\text{O}_2)] = \\ &= (2 \cdot 188,72 + 2 \cdot 213,65) - (219,45 + 3 \cdot 205,03) = -29,80 \text{ Дж}\cdot\text{К}. \end{aligned}$$

Пример 4. Возможна ли в стандартных условиях реакция



Решение. Для процессов, протекающих в природе самопроизвольно, характерно стремление к минимуму энергии, то есть понижение энтальпии и стремление перейти в наиболее вероятное состояние с максимально допустимой в данных условиях степенью беспорядка, то есть повышение энтропии.

Для реакций, протекающих при постоянном давлении и температуре, введена термодинамическая функция ΔG – энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал), определяющая влияние энтальпии и энтропии на ход реакции. Энергия Гиббса является функцией состояния, и расчет ее ведут по формулам:

$$\Delta G_{\text{х.р.}}^0 = \Delta H_{\text{х.р.}}^0 - T \Delta S_{\text{х.р.}}^0;$$
$$\Delta G_{\text{х.р.}}^0 = \sum n \Delta G_{\text{продукт.}}^0 - \sum n \Delta G_{\text{исх. веществ.}}^0$$

По знаку и величине энергии Гиббса можно судить о направлении реакции. Если $\Delta G^0 < 0$, возможно самопроизвольное протекание реакции в прямом направлении, если $\Delta G^0 = 0$, то в системе наступает состояние равновесия.

Чтобы ответить на вопрос, поставленный в условии задачи, необходимо рассчитать энергию Гиббса реакции горения хлороводорода. Выпишем из справочных таблиц [1] необходимые данные:

Вещество	HCl (г)	O ₂ (г)	Cl ₂ (г)	H ₂ O (г),
ΔH^0 , кДж/моль	-92,31	0	0	-241,83,
S^0 , Дж/моль·К	-186,68	205,03	222,95	188,72,

$$\Delta H_{\text{х.р.}}^0 = [2\Delta H^0(\text{H}_2\text{O}) + 2\Delta H^0(\text{Cl}_2)] - [4\Delta H^0(\text{HCl}) + \Delta H^0(\text{O}_2)] =$$
$$= [(2 \cdot (-241,83)) + 2 \cdot 0] - [4 \cdot (-92,31) + 0] = -112 \text{ кДж},$$

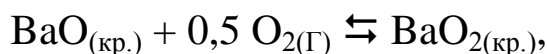
$$\Delta S_{\text{х.р.}}^0 = [2S^0(\text{H}_2\text{O}) + 2S^0(\text{Cl}_2)] - [4S^0(\text{HCl}) + 3S^0(\text{O}_2)] =$$
$$= (2 \cdot 188,72 + 2 \cdot 222,95) - (4 \cdot 186,68 + 205,03) = -130 \text{ Дж}\cdot\text{К} =$$
$$= -0,13 \text{ кДж}\cdot\text{К},$$

$$\Delta G_{\text{х.р.}}^0 = \Delta H_{\text{х.р.}}^0 - T\Delta S_{\text{х.р.}}^0,$$

$$\Delta G_{\text{х.р.}}^0 = (-112) - 298 \times (-0,13) = -73,36 \text{ кДж.}$$

Энергия Гиббса химической реакции меньше нуля, следовательно, в стандартных условиях эта реакция возможна.

Пример 5. При какой температуре наступит равновесие в системе



если $\Delta H_{\text{х.р.}}^0 = -81,51 \text{ кДж}$, а $\Delta S_{\text{х.р.}}^0 = -0,11 \text{ кДж}\cdot\text{К}^{-1}$?

Решение. В состоянии равновесия энергия Гиббса равна нулю, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, если $\Delta G = 0$, то $\Delta H = T\Delta S$. Из этого равенства можно рассчитать температуру, при которой наступит равновесие в системе:

$$T_p = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0}; T_p = \frac{-81,51}{-0,11} = 731,9 \text{ К, или } 458,9 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Задания

61–70. Сформулируйте закон Гесса и следствия из него. В каких условиях теплота реакции может быть заменена изменением энтальпии процесса? Найдите энтальпию реакции по величинам энтальпий образования исходных веществ и продуктов реакции (в соответствии со своим вариантом).

Данные для задач 61–70

Номер задачи	Процесс
61	$2\text{C}_2\text{H}_2 + 5\text{O}_2 = 4\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
62	$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
63	$2\text{CH}_3\text{OH} + 3\text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$
64	$\text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
65	$\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2$
66	$2\text{CO} + 4\text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$
67	$\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_3 = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$
68	$4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 = 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$
69	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} = 2\text{Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3$
70	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{CO} = 2\text{Fe} + 3\text{CO}_2$

71–75. Какая термодинамическая функция называется энтропией? Каково ее статистическое толкование? Как вычисляется изменение энтропии в равновесном изотермическом процессе? Найдите изменение энтропии в указанных ниже процессах при стандартных условиях.

Данные для задач 71–75

Номер задачи	Процесс
71	$N_2 + 3H_2 = 2NH_3$
72	$H_2 + J_2 = 2HJ$
73	$2NO + O_2 = 2NO_2$
74	$H_2 + Cl_2 = 2HCl$
75	$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + H_2O$

76–80. Как определить возможность протекания реакции в стандартных условиях по знаку энергии Гиббса? Найдите энергию Гиббса реакции по закону Гесса и определите ее направление.

Данные для задач 76–80

Номер задачи	Процесс
76	$Fe_2O_3 + 3CO = 2Fe + 3CO_2$
77	$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + H_2O$
78	$2CO + 4H_2 = C_2H_5OH + H_2O$
79	$Fe_2O_3 + 2Al = 2Fe + Al_2O_3$
80	$CaO + H_2O = Ca(OH)_2$

5. Химическая кинетика и равновесие

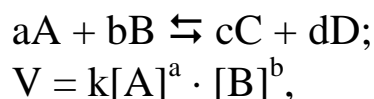
Пример 1. Как изменится скорость реакции образования аммиака $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$, если увеличить давление в системе в два раза и увеличить объем газовой смеси в три раза?

Решение. Для того чтобы началась химическая реакция, необходимо выполнение условия $\Delta G < 0$. Это условие необходимо, но недостаточно. Оно указывает на то, что нет энергетического запрета на протекание реакции, однако скорость ее может быть настолько мала, что реакция практически не идет.

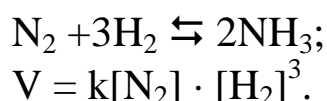
Раздел химии, изучающий закономерности протекания химических реакций, называется химической кинетикой. Скорость химической реакции – это изменение концентрации реагирующих веществ (или продуктов реакции) в единицу времени в единице объема:

$$V = \pm \frac{dc}{dt}.$$

По условию задачи меняется объем и давление в системе, которые тесно связаны с изменением концентрации компонентов реакции. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ выражает закон действующих масс (з. д. м.): «При постоянной температуре скорость реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в степени, равные коэффициентам реакции». Аналитическая запись закона для реакции в общем виде следующая:



где k – константа скорости реакции, равная скорости реакции при концентрации компонентов равной единице. Запишем уравнение реакции и по закону действующих масс и выразим скорость реакции:



Чтобы увеличить давление в системе в два раза, можно в два раза уменьшить объем, при этом во столько же раз увеличится концентрация каждого компонента, и скорость реакции в этих случаях будет представлена формулой

$$V' = k' [2N_2] \cdot [2H_2]^3 = k' \cdot 16 [N_2][H_2]^3.$$

Найдем отношение скоростей реакций до и после увеличения давления:

$$\frac{V}{V'} = \frac{k \cdot 16 [N_2][H_2]^3}{k \cdot [N_2][H_2]^3} = 16.$$

Таким образом, при увеличении давления в два раза скорость реакции увеличится в 16 раз.

Увеличение объема газовой смеси в три раза равносильно уменьшению концентрации компонентов во столько же раз, и скорость реакции будет представлена формулой

$$V' = k' \cdot \left[\frac{N_2}{3} \right] \left[\frac{H_2}{3} \right]^3 = k' \cdot \frac{1}{81} \cdot [N_2][H_2]^3.$$

Найдем отношение скоростей до и после увеличения объема:

$$\frac{V'}{V} = \frac{k' \cdot 1 \cdot [N_2][H_2]^3}{k \cdot 81 \cdot [N_2][H_2]^3} = \frac{1}{81}.$$

Итак, при увеличении объема газовой смеси в три раза скорость химической реакции уменьшится в 81 раз.

Пример 2. Вычислите температурный коэффициент скорости реакции, зная, что с повышением температуры на 60°C скорость возрастает в 128 раз.

Решение. Зависимость скорости химической реакции от температуры выражается эмпирическим правилом Вант-Гоффа: «При повышении температуры на каждые 10°C скорость большинства реакций увеличивается в два – четыре раза»:

$$V_{t_2} = V_{t_1} \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}},$$

где V_{t_2} – скорость реакции при температуре t_2 ; V_{t_1} – скорость реакции при температуре t_1 ; γ – температурный коэффициент скорости реакции:

$$V_{t_2} = V_{t_1} \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}};$$

$$V_{t_2} = V_{t_1} \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}},$$

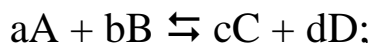
где V_{t_2} – скорость реакции при температуре t_2 ; V_{t_1} – скорость реакции при температуре t_1 ; γ – температурный коэффициент скорости реакции:

$$V_{t_2} = V_{t_1} \cdot \gamma^{\frac{t_2-t_1}{10}}; \quad 128 = \gamma^{\frac{60}{10}}; \quad 128 = \gamma^6; \quad \gamma = 2.$$

Пример 3. Равновесие системы $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$ установилось, когда концентрации компонентов (моль/л) были: $[\text{SO}_2]_{\text{равн.}} = 0,6$; $[\text{O}_2]_{\text{равн.}} = 0,24$; $[\text{SO}_3]_{\text{равн.}} = 0,21$.

Вычислите константу равновесия этой реакции и исходные концентрации кислорода и диоксида серы.

Решение. Химическим равновесием называется такое состояние, когда скорости прямой и обратной реакций равны. Характеризуется химическое равновесие константой K , она имеет вид



$$K = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}.$$

В условии задачи даны равновесные концентрации, поэтому сразу можно рассчитать константу химического равновесия для реакции:

$$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3;$$

$$K = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]} = \frac{0,21^2}{0,6^2 \cdot 0,24} = 0,51.$$

Чтобы рассчитать исходные концентрации кислорода и диоксида серы, необходимо найти, сколько этих компонентов было израсходовано на получение 0,21 моля триоксида серы и сложить с равновесными концентрациями. Согласно уравнению реакции, для получения 2 молей триоксида серы требуется 2 моля диоксида серы, а для получения 0,21 моля триоксида серы – X молей диоксида серы. Отсюда

$$X = \frac{0,21 \cdot 2}{2} = 0,21 \text{ моля.}$$

Итак, $[\text{SO}_2]_{\text{изр.}} = 0,21$ моль/л.

На получение SO_3 было израсходовано 0,21 моля SO_2 , тогда

$$[\text{SO}_2]_{\text{исх.}} = [\text{SO}_2]_{\text{равн.}} + [\text{SO}_2]_{\text{изр.}} = 0,6 + 0,21 = 0,81 \text{ моль/л;}$$

$$[\text{SO}_2]_{\text{исх}} = 0,81 \text{ моль/л.}$$

Для получения 2 молей SO_3 требуется 1 моль O_2 .

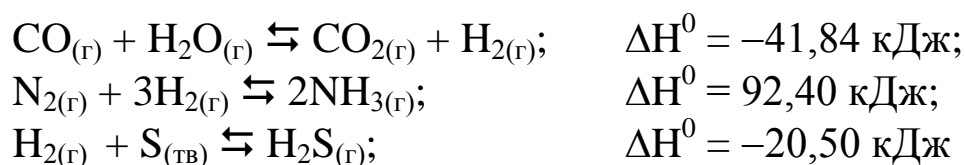
Для получения 0,21 моля SO_3 – X молей O_2 .

$$X = \frac{0,21 \cdot 1}{2} = 0,105 \text{ молей.}$$

Итак, $[\text{O}_2]_{\text{изр.}} = 0,105 \text{ моль/л.}$

$$[\text{O}_2]_{\text{исх.}} = [\text{O}_2]_{\text{равн.}} + [\text{O}_2]_{\text{изр.}} = 0,24 + 0,105 = 0,345 \text{ моль/л.}$$

Пример 4. В каком направлении сместится равновесие в реакциях



при повышении температуры, понижении давления и увеличении концентрации водорода?

Решение. Химическое равновесие в системе устанавливается при постоянстве внешних параметров (P, C, T и др.). Если эти параметры меняются, то система выходит из состояния равновесия и начинает преобладать прямая или обратная реакции. Влияние различных факторов на смещение равновесия отражено в принципе Ле Шателье: «Если на систему, находящуюся в равновесии, оказать какое-либо воздействие, то равновесие сместится в таком направлении, что оказанное воздействие уменьшится». Используем этот принцип для решения задачи.

При повышении температуры равновесие смещается в сторону эндотермической реакции, то есть реакции, идущей с поглощением тепла. Первая и третья реакции – экзотермические ($\Delta H^0 < 0$), следовательно, при повышении температуры равновесие сместится в сторону обратной реакции, а во второй реакции ($\Delta H^0 > 0$) – в сторону прямой реакции.

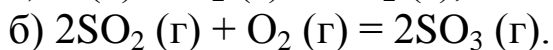
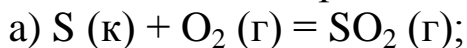
При понижении давления равновесие смещается в сторону возрастания числа молей газов, то есть в сторону большего давления. В первой и третьей реакциях в левой и правой частях уравнения одинаковое число молей газов (2–2 и 1–1 соответственно). Поэтому из-

менение давления не вызовет смещения равновесия в системе. Во второй реакции в левой части 4 моля газов, в правой – 2 моля, поэтому при понижении давления равновесие сместится в сторону обратной реакции.

При увеличении концентрации компонентов реакции равновесие смещается в сторону их расхода. В первой реакции водород находится в продуктах, и увеличение его концентрации усилит обратную реакцию, в ходе которой он расходуется. Во второй и третьей реакциях водород входит в число исходных веществ, поэтому увеличение его концентрации смещает равновесие в сторону прямой реакции, идущей с расходом водорода.

Задания

81. Окисление серы и ее диоксида протекает по уравнениям:



Как изменятся скорости этих реакций, если объемы каждой из систем уменьшить в четыре раза?

82. Напишите выражение для константы равновесия гомогенной системы $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$. Как изменится скорость прямой реакции образования аммиака, если увеличить концентрацию водорода в три раза?

83. Реакция идет по уравнению $N_2 + O_2 = 2NO$. Концентрации исходных веществ до начала реакция были следующими: $[N_2] = 0,049$ моль/л; $[O_2] = 0,01$ моль/л. Вычислите концентрацию этих веществ в момент, когда $[NO]=0,005$ моль/л.

Ответ: $[N_2] = 0,465$ моль/л; $[O_2] = 0,0075$ моль/л.

84. Реакция идет по уравнению $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$. Концентрации участвующих в ней веществ были следующими: $[N_2] = 0,80$ моль/л, $[H_2] = 1,5$ моль/л; $[NH_3] = 0,10$ моль/л. Вычислите концентрацию водорода и аммиака, когда $[N_2] = 0,5$ моль/л.

Ответ: $[NH_3] = 0,7$ моль/л; $[H_2] = 0,60$ моль/л.

85. В системе, где происходит реакция $H_2 + Cl_2 = 2HCl$, увеличили давление в 3 раза. Во сколько раз при этом возросла скорость синтеза хлороводорода?

86. Вычислите, во сколько раз уменьшится скорость реакции, протекающей в газовой фазе, если понизить температуру от 120 до 80 °С. Температурный коэффициент скорости реакции 3.

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

88. Как изменится скорость реакции, протекающей в газовой фазе, при понижении температуры на 30°С, если температурный коэффициент скорости данной реакции 3?

89. Напишите выражение для константы равновесия гомогенной системы $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$. Как изменится скорость прямой реакции – образования SO_3 , если увеличить концентрацию SO_2 в три раза?

90. Напишите выражения для константы равновесия гомогенной системы $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + 2\text{H}_2$. Как следует изменить температуру и давление, чтобы повысить выход водорода? Реакция образования водорода эндотермическая.

91. Реакция идет по уравнению $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$. Концентрации исходных веществ: $[\text{NO}] = 0,03$ моль/л; $[\text{O}_2] = 0,05$ моль/л. Как изменится скорость реакции, если увеличить концентрацию кислорода до 0,10 моль/л и концентрацию NO до 0,06 моль/л?

92. Напишите выражение для константы равновесия гетерогенной системы $\text{CO}_2 + \text{C} \rightleftharpoons 2\text{CO}$. Как изменится скорость прямой реакции – образования CO , если концентрацию CO_2 уменьшить в четыре раза? Как следует изменить давление, чтобы повысить выход CO ?

93. Напишите выражение для константы равновесия гетерогенной системы $\text{C} + \text{H}_2\text{O} (\text{г}) \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2$. Как следует изменить концентрацию и давление, чтобы сместить равновесие в сторону обратной реакции – образования водных паров?

94. Какие из нижеперечисленных факторов вызовут в системе $\text{C} (\text{т}) + \text{O}_2 (\text{г}) \rightleftharpoons \text{CO}_2 (\text{г})$ смещение равновесия влево:

а) уменьшение концентрации CO_2 ; б) увеличение концентрации O_2 ; в) увеличение концентрации CO_2 ; г) увеличение давления?

95. Вычислите константу равновесия для гомогенной системы $\text{CO} (\text{г}) + \text{H}_2\text{O} (\text{г}) \rightleftharpoons \text{CO}_2 (\text{г}) + \text{H}_2 (\text{г})$, если равновесные концентрации реагирующих веществ: $[\text{CO}] = 0,004$ моль/л; $[\text{H}_2\text{O}] = 0,064$ моль/л; $[\text{CO}_2] = 0,016$ моль/л; $[\text{H}_2] = 0,016$ моль/л.

Ответ: $K = 1$.

96. Константа равновесия гомогенной системы $\text{CO} (\text{г}) + \text{H}_2\text{O} (\text{г}) \rightleftharpoons \text{CO}_2 (\text{г}) + \text{H}_2 (\text{г})$ при некоторой температуре равна 1. Вычислите равновесные концентрации всех реагирующих веществ, если исходные концентрации: $[\text{CO}] = 0,10$ моль/л; $[\text{H}_2\text{O}] = 0,40$ моль/л.

Ответ: $[CO_2] = [H_2] = 0,08$ моль/л $[CO] = 0,02$ моль/л;
 $[H_2O] = 0,32$ моль/л.

97. Константа равновесия гомогенной системы $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ при температуре 400 °С равна 0,1. Равновесные концентрации водорода и аммиака соответственно равны 0,2 и 0,08 моль/л. Вычислите равновесную концентрацию азота.

Ответ: 8 моль/л.

98. При некоторой температуре равновесие гомогенной системы $2NO + O_2 \rightleftharpoons 2N_2$ установилось при следующих концентрациях реагирующих веществ: $[NO] = 0,2$ моль/л; $[O_2] = 0,1$ моль/л; $[NO_2] = 0,1$ моль/л. Вычислите константу равновесия.

Ответ: $K = 2,5$.

99. Почему при изменении давления смещается равновесие системы $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ и не смещается равновесие системы $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$? Напишите выражения для констант равновесия каждой из данных систем.

100. Исходные концентрации NO и Cl_2 в гомогенной системе $2NO + Cl_2 \rightleftharpoons 2NOCl$ составляют соответственно 0,5 и 0,2 моль/л. Вычислите константу равновесия, если к моменту наступления равновесия прореагировало 20 % NO.

Ответ: 0,416.

6. Растворы неэлектролитов

Пример 1. Вычислите осмотическое давление раствора глицерина, содержащего 0,46 г глицерина в 100 мл раствора при 20 °С.

Решение. По закону Вант-Гоффа:

$$P_{\text{осм.}} = CRT,$$

где C – концентрация вещества в молях на литр раствора (молярная);
 T – абсолютная температура; R – универсальная газовая постоянная
 $R = 8,314$ Дж/моль К; $P_{\text{осм.}}$ – осмотическое давление раствора.

Молярная концентрация C определяется из соотношения

$$C = \frac{n}{V} = \frac{g}{MV},$$

где n – число молей растворенного вещества в данном объеме раствора;
 g – масса растворенного вещества в граммах; V – объем раствора в литрах; M – молекулярная масса растворенного вещества.

Тогда

$$P_{\text{осм.}} = \frac{gRT}{MV}; \quad P_{\text{осм.}} = \frac{0,46 \cdot 8,314 \cdot 293 \cdot 1000}{92 \cdot 100};$$

$$P_{\text{осм.}} = 121,7 \text{ Па} = 1,2 \text{ атм.}$$

Пример 2. Раствор, содержащий 0,48 г глицерина на 25 г воды, замерзает при температуре $-0,387^\circ\text{C}$. Вычислите молекулярную массу глицерина и осмотическое давление раствора при 0°C .

Решение. а) Определение молекулярной массы глицерина:

$$\Delta t = K \cdot C_m,$$

где K – криоскопическая константа, равная для водных растворов $1,86^\circ\text{C}$; C_m – моляльная концентрация (число молей растворенного вещества на 1000 г растворителя).

$$C_m = \frac{m \cdot 1000}{M \cdot m_1},$$

где m – масса растворенного вещества в граммах; m_1 – масса растворителя в граммах; M – молекулярная масса вещества.

$$\Delta t = K \frac{m \cdot 1000}{M \cdot m_1}; \quad M = K \frac{m \cdot 1000}{M \cdot m_1};$$

$$\Delta t = 0^0 - (-0,387^0) = 0,387^0;$$

$$M = \frac{1,86 \cdot 0,48 \cdot 1000}{25 \cdot 0,387}; \quad M = 92.$$

б) Определение осмотического давления.

Осмотическое давление раствора вычисляется с помощью уравнений

$$P_{\text{осм.}} = CRT \quad \text{и} \quad \Delta t = K \cdot C_m; \quad C_m = \frac{\Delta t}{K};$$

$$P_{\text{осм.}} = \frac{\Delta t}{K} RT; \quad P_{\text{осм.}} = \frac{0,387 \cdot 0,082 \cdot 273}{1,86}; \quad P_{\text{осм.}} = 4,67 \text{ атм.}$$

Пример 3. Вычислите температуры кристаллизации и кипения раствора с массовой долей сахара $C_{12}H_{22}O_{11}$ 5 %.

Решение. При растворении в растворителе нелетучего вещества давление пара растворителя над раствором уменьшается, что вызывает повышение температуры кипения раствора и понижение температуры его замерзания по сравнению с чистым растворителем. При этом, согласно закону Рауля, повышение температуры кипения ($\Delta t_{\text{кип.}}$) и понижение температуры замерзания ($\Delta t_{\text{зам.}}$) раствора пропорционально молярной концентрации раствора:

$$\Delta t_k = \mathcal{E} \cdot C_m; \quad \Delta t_3 = K \cdot C_m.$$

Здесь C_m – молярная концентрация раствора (число молей растворенного вещества в 1000 г растворителя); \mathcal{E} – эбуллиоскопическая константа растворителя, град; K – криоскопическая константа растворителя, град.

Так как молярная концентрация равна

$$C_m = \frac{m \cdot 1000}{M \cdot m_1},$$

где m – масса растворенного вещества, г; M – молярная масса растворенного вещества, г/моль; m_1 – масса растворителя, г, то формулы закона Рауля можно записать следующим образом:

$$\Delta t_k = \mathcal{E} \cdot \frac{m \cdot 1000}{M \cdot m_1}; \quad \Delta t_3 = K \cdot \frac{m \cdot 1000}{M \cdot m_1}.$$

Эти формулы позволяют определить температуры замерзания и кипения растворов по их концентрации, а также находить молекулярную массу растворенного вещества по понижению температуры замерзания и повышению температуры кипения раствора.

Для воды криоскопическая константа (K) и эбуллиоскопическая константа (\mathcal{E}) соответственно равны 1,86 и 0,52 град. Молярная масса сахара 342 г/моль. Рассчитаем понижение температуры кристаллизации раствора с массовой долей сахара 5 %:

$$\Delta t_3 = \frac{1,86 \cdot 5 \cdot 1000}{342 \cdot 95} = 0,29 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

Вода кристаллизуется при $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, следовательно, температура кристаллизации раствора будет $0 - 0,29 = -0,29\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Из формулы рассчитываем повышение температуры кипения этого раствора:

$$\Delta t_{\text{к}} = \frac{0,52 \cdot 5 \cdot 1000}{342 \cdot 95} = 0,06\text{ }^{\circ}\text{C}.$$

Вода кипит при $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Следовательно, температура кипения этого раствора будет $100 + 0,06 = 100,06\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Пример 4. Рассчитайте, при какой температуре будет кристаллизоваться раствор, содержащий 200 г бензола, 12 г нафталина?

Решение. Криоскопическая константа бензола равна $5,10$ град. Молярная масса нафталина $\text{C}_{10}\text{H}_8 = 128$ г/моль. Из формулы понижение температуры замерзания этого раствора

$$\Delta t_{\text{з}} = \frac{5,10 \cdot 12 \cdot 1000}{128 \cdot 200} = 2,38\text{ }^{\circ}\text{C}.$$

Бензол кристаллизуется при $5,53\text{ }^{\circ}\text{C}$. Таким образом, температура кристаллизации раствора равна: $5,5 - 2,38 = 2,15\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Пример 5. В каком количестве воды следует растворить 20 г глюкозы, чтобы получить раствор с температурой кипения $100,2\text{ }^{\circ}\text{C}$?

Решение. Температура кипения воды $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Повышение температуры кипения раствора $\Delta t_{\text{к}} = 100,2 - 100 = 0,2\text{ }^{\circ}\text{C}$. Молярная масса глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = 180$ г/моль.

Из формулы находим количество воды, в котором нужно растворить 20 г глюкозы, чтобы получить раствор с температурой кипения $100,2\text{ }^{\circ}\text{C}$:

$$\Delta t_{\text{к}} = \mathcal{E} \frac{m \cdot 1000}{M \cdot m_1}, \Rightarrow m_1 = \mathcal{E} \frac{m \cdot 1000}{M \cdot \Delta t_{\text{к}}} = \frac{0,52 \cdot 20 \cdot 1000}{0,2 \cdot 180} = 289\text{ г}.$$

Пример 6. При растворении 6,9 г глицерина в 500 г воды температура замерзания понизилась на $0,279\text{ }^{\circ}\text{C}$. Определите молярную массу глицерина.

Решение. Для расчета молярной массы глицерина преобразуем формулу и подставим известные величины:

$$\Delta t_3 = K \frac{m \cdot 1000}{M \cdot m_1}, \Rightarrow M = K \frac{m \cdot 1000}{m_1 \cdot \Delta t_3} = \frac{1,86 \cdot 6,9 \cdot 1000}{0,279 \cdot 500} = 92 \text{ г/моль.}$$

Здесь 1,86 – криоскопическая константа воды.

Задания

101–110. Для приведенных ниже растворов рассчитайте осмотическое давление при 20 °С и молекулярную массу растворенного вещества (среднюю для биологических объектов), руководствуясь данными нижеприведенной таблицы.

Данные для задач 101–110

Номер задачи	Раствор	Концентрация	$\Delta t_{\text{замерз.}}$	Криоскопическая константа	Молекулярная масса
101	Вода/моносахарид	3,6 %	0,385	1,86	?
102	Вода/мочевина	7,24 %	2,420	1,86	?
103	Вода/дисахарид	68,4 %	6,510	1,86	?
104	Вода/спирт	0,79 %	0,354	1,86	?
105	Вода/поливиниловый спирт	5,33 г на 257 г H ₂ O	0,113	1,86	?
106	Клеточный сок	Изотоничен с 7 % раствором глюкозы	0,620	1,86	?
107	Клеточный сок	Изотоничен с 4 % раствором сахарозы	0,760	1,86	?
108	Сера (S ₈)/бензол	18 г серы, 25 г C ₆ H ₆	0,514	?	32·8
109	Кровь	Изотонична с 0,34 М раствором неэлектролита	0,540	1,86	?
110	Ацетон/уксусная кислота	0,502 г ацетона + 100 г кислоты	0,339	?	58

111. Раствор, содержащий 0,512 г неэлектролита в 100 г бензола, кристаллизуется при 5,296 °С. Температура кристаллизации бензола

5,5 °С. Криоскопическая константа – 5,1 град. Вычислите мольную массу растворенного вещества.

Ответ: 128 г/моль.

112. Вычислите массовую долю сахара $C_{12}H_{22}O_{11}$ в водном растворе, зная температуру кристаллизации раствора (–0,93 °С). Криоскопическая константа воды – 1,86 град.

Ответ: 14,6 %.

113. Вычислите мольную массу неэлектролита, зная, что раствор, содержащий 2,25 г этого вещества в 250 г воды, кристаллизуется при –0,279 °С. Криоскопическая константа воды – 1,86 град.

Ответ: 60 г/моль.

114. Вычислите температуру кипения раствора с массовой долей нафталина $C_{10}H_8$ в бензоле 5 %. Температура кипения бензола 80,2 °С. Эбуллиоскопическая константа – 2,57 град.

Ответ: 81,25 °С.

115. Раствор, содержащий 25,65 г некоторого неэлектролита в 300 г воды, кристаллизуется при –0,465 °С. Вычислите мольную массу растворенного вещества. Криоскопическая константа воды – 1,86 град.

Ответ: 342 г/моль.

116. Сколько граммов анилина $C_6H_5NH_2$ следует растворить в 50 г этилового эфира, чтобы температура кипения раствора была выше температуры кипения этилового эфира на 0,53 °С. Эбуллиоскопическая константа этилового эфира – 2,12 град.

Ответ: 1,16 г.

117. Сколько граммов мочевины $(NH_2)_2CO$ следует растворить в 75 г воды, чтобы температура кристаллизации понизилась на 0,465 °С? Криоскопическая константа воды – 1,86 град.

Ответ: 1,12 г.

118. Сколько граммов мочевины $(NH_2)_2CO$ следует растворить в 250 г воды, чтобы температура кипения повысилась на 0,26 °С? Эбуллиоскопическая константа воды – 0,52 град.

Ответ: 7,5 г.

119. При растворении 2,3 г некоторого неэлектролита в 125 г воды температура кристаллизации понижается на 0,372 °С. Вычислите мольную массу растворенного вещества. Криоскопическая константа воды – 1,86 град.

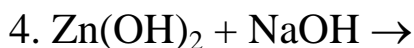
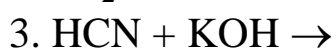
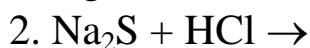
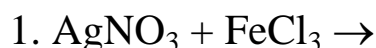
Ответ: 92 г/моль.

120. Вычислите массовую долю метанола CH_3OH в водном растворе, температура кристаллизации которого $-2,79^\circ\text{C}$. Криоскопическая константа воды $1,86$ град.

Ответ: 4,58 %.

7. Растворы электролитов

Пример 1. Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций, протекающих между веществами:

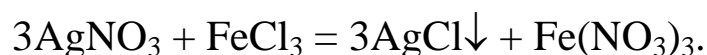


Решение. Реакции в растворах электролитов протекают между ионами, их записывают с помощью ионных уравнений. Большинство этих реакций относят к типу обменных, и их сущность сводится к соединению ионов в молекулы новых веществ. Обязательным условием протекания реакций обмена между электролитами в растворах является присутствие малорастворимых веществ, слабых электролитов, газообразных веществ, комплексных ионов.

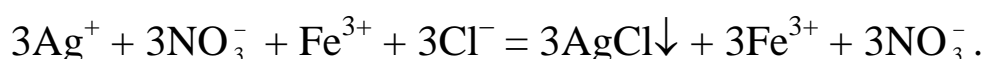
При составлении ионного уравнения все перечисленные выше вещества пишутся в виде молекул, а сильные электролиты – в виде ионов, независимо от того, в левой или правой частях уравнения они находятся.

Распишем реакции, приведенные в условии задачи в молекулярном и ионном виде.

Молекулярное уравнение:



Полное ионное уравнение:

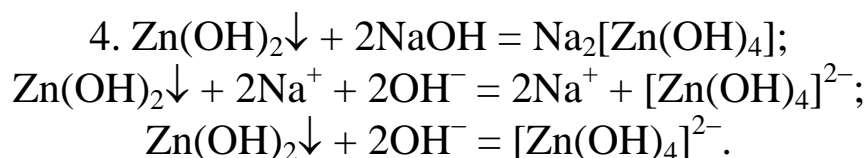
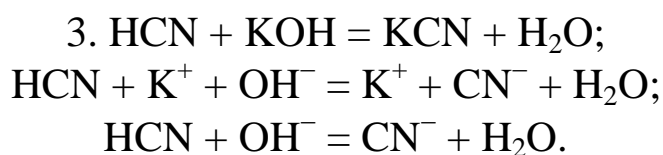
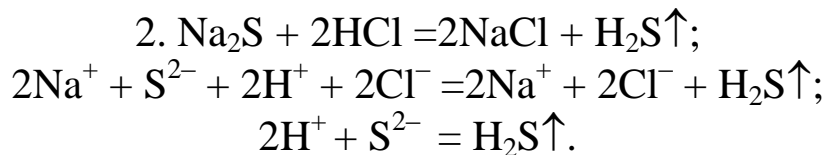


Если из правой и левой частей уравнения исключить одинаковые ионы, то получим краткое ионное уравнение, выражающее суть данной реакции.

Краткое ионное уравнение:

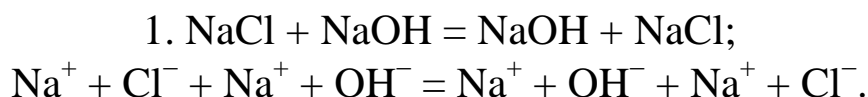


Подобным образом расписываем остальные реакции:

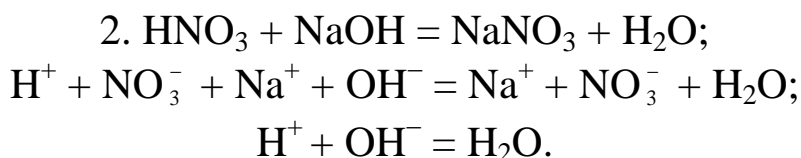


Пример 2. К растворам NaCl, HNO₃, CuSO₄, KNO₃ прибавили раствор гидроксида натрия. В каком случае произошла реакция? Напишите молекулярные и ионные уравнения этих реакций.

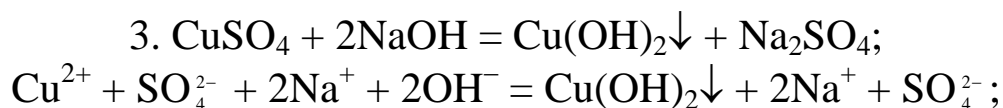
Решение. Чтобы определить, произошла или нет реакция, распишем молекулярные и ионные уравнения:

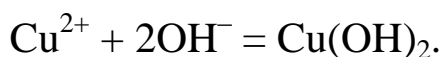


В левой и правой части уравнения одни и те же ионы, нет никакого изменения, реакция не идет.

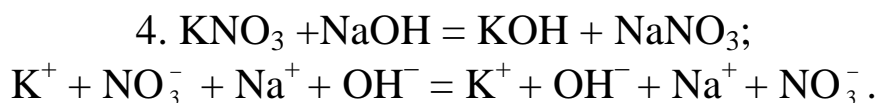


Реакция протекает с образованием слабого электролита – воды.





Реакция протекает с образованием осадка гидроксида меди.



Реакция не идет, левая и правая части уравнения идентичны.

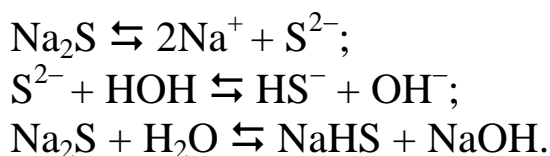
Пример 3. Какое значение рН (больше или меньше 7) имеют растворы следующих солей: Na_2SO_4 , Na_2S , NaCl , CuSO_4 ? Ответ мотивируйте, составив молекулярные и ионные уравнения гидролиза соответствующих солей.

Решение. Гидролиз солей – это реакция обменного разложения между водой и ионами соли, ведущая к образованию слабого электролита, нарушающая диссоциацию воды и, как правило, изменяющая рН раствора. Поэтому гидролизу не подвергаются соли, образованные сильным основанием и сильной кислотой, так как они не могут дать слабых электролитов.

Если гидролизу подвергаются многозарядные ионы, гидролиз всегда протекает ступенчато с преобладанием первой стадии и образованием основных и кислых солей. Гидролиз можно усилить, если раствор подогреть или сильно разбавить.

Из солей, приведенных в условии задачи, NaCl и Na_2SO_4 образованы сильными основаниями и сильными кислотами, поэтому они гидролизу не подвергаются, рН растворов этих солей будет примерно равен 7.

Соль Na_2S образована сильным основанием NaOH и слабой кислотой H_2S . Гидролиз пойдет по слабому звену – аниону – ступенчато:

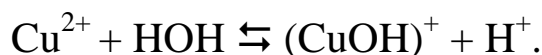


Выше записано краткое ионное уравнение гидролиза. Чтобы написать на его основе молекулярное уравнение, необходимо к ионам краткого ионного уравнения дописать до компенсации зарядов противоионы от исходной соли, в данном случае ионы Na^+ .

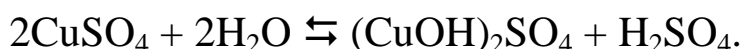
Соль CuSO_4 образована слабым основанием $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и сильной кислотой H_2SO_4 . Гидролиз пойдет по слабому звену – катиону Cu^{2+} :



Краткое ионное уравнение гидролиза:

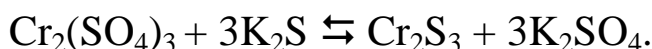


Молекулярное уравнение гидролиза:



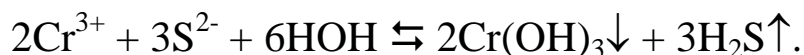
Пример 4. Составьте молекулярные и ионные уравнения гидролиза, происходящего при сливании растворов $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ и H_2S , зная, что образующийся сульфид хрома не существует в водной среде и полностью гидролизуется.

Решение. При сливании растворов солей происходит следующая обменная реакция:



Соль K_2SO_4 образована сильным основанием KOH и сильной кислотой H_2SO_4 и гидролизу не подвергается. Соль Cr_2S_3 образована слабым основанием $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и слабой кислотой H_2S , поэтому гидролиз пойдет по катиону и по аниону до конца.

Краткое ионное уравнение гидролиза соли Cr_2S_3 :



Молекулярное уравнение реакции с учетом гидролиза соли:



Задания

121. Электролитическая диссоциация есть процесс распада электролита на ионы под действием: 1) электрического тока; 2) энергии ионов; 3) энергии молекул вещества; 4) полярных молекул растворителя.

122. Степень диссоциации есть отношение: 1) произведения концентраций ионов, образовавшихся при диссоциации; к концентрации непродиссоциировавших молекул; 2) числа распавшихся на ионы молекул к общему числу растворенных молекул; 3) концентрации ионов к общей концентрации растворенных молекул; 4) концентрации продиссоциированных молекул к концентрации непродиссоциировавших молекул.

123. Константа диссоциации слабых электролитов характеризует их способность диссоциировать на ионы и не зависит от: 1) температуры; 2) концентрации; 3) природы растворителя; 4) природы растворенного вещества.

124. Укажите самое правильное определение понятия «электролиты»: 1) вещества, водные растворы которых проводят электрический ток; 2) вещества, проводящие электрический ток; 3) вещества, растворы и расплавы которых проводят электрический ток; 4) вещества, разлагающиеся под действием электрического тока.

125. Укажите наиболее сильную с точки зрения электролитической диссоциации кислоту: H_2S , HF , HI .

126. Укажите наиболее сильную с точки зрения электролитической диссоциации кислоту: 1) HClO_2 ; 2) HClO_3 ; 3) HBrO_2 ; 4) HBrO_3 .

127. Укажите среди перечисленных $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Ni}(\text{OH})_3$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ наиболее сильное с точки зрения электролитической диссоциации основание.

128. Для каких из приведенных электролитов можно составить выражение для константы диссоциации: а) KOH ; б) H_2SO_4 ; в) HCN ; г) KNO_3 ; д) NH_4OH .

129. Какие из перечисленных ионов OH^- , Be^{2+} , BeOH^+ , H^+ могут образоваться при диссоциации гидроксида бериллия: 1) OH^- , Be^{2+} , BeOH^+ ; 2) все перечисленные; 3) OH^- , BeOH^+ , H^+ ; 4) OH^- , BeOH^+ ?

130. Какие из перечисленных Fe^{3+} , SO_3^{2-} , FeOH^{2+} , $(\text{FeOH})_2^+$, OH^- ионов преобладают при диссоциации гидрокосульфита железа (II) $(\text{FeOH})_2\text{SO}_3$: 1) Fe^{2+} , SO_3^{2-} ; 2) FeOH^{2+} , OH^- ; 3) SO_3^{2-} , FeOH^+ ; 4) $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, SO_3^{2-} ; 5) Fe^{2+} , OH^- , SO_3^{2-} ?

131. Чему равно ионное произведение воды при 25°C : 1) 7; 2) 14; 3) 10^{-14} ; 4) 10^{-18} ?

132. Во сколько раз надо изменить концентрацию, ионов водорода в растворе, чтобы pH его увеличился: 1) на 1; 2) 10; 3) 10^{-1} ; 4) 7?

133. Концентрация ионов водорода в растворе равна $2,5 \cdot 10^{-8}$ моль/л. Вычислите концентрацию гидроксид-ионов: 1) $4 \cdot 10^{-7}$; 2) $4 \cdot 10^{-5}$; 3) $0,4 \cdot 10^{-7}$; 4) $0,4 \cdot 10^{-5}$.

134. Рассчитайте концентрацию гидроксид-ионов в растворе, рН которого равен 3: 1) 10^{-3} моль/л; 2) 10^{-11} моль/л; 3) 3 моль/л; 4) 11 моль/л.

135. Рассчитайте концентрацию водородных ионов в растворе, если $\text{pOH} = 11$: 1) 11 моль/л; 2) 10^{-11} моль/л; 3) 10^{-3} моль/л; 4) 3 моль/л.

136. рН раствора равен 11. Вычислите концентрацию гидроксид-ионов в растворе (моль/л): 1) $-\lg 10^{-11}$; 2) $\lg 10^{-3}$; 3) 10^{-11} ; 4) 10^{-3} .

137. Чему равна концентрация ионов $[\text{H}^+]$ в нейтральном растворе: 1) 1; 2) 0; 3) 7; 4) 10^{-14} ; 5) 10^{-7} ?

138. Чему равна рН 0,001 н. раствора хлороводородной кислоты (степень диссоциации принять равной 100 %): 1) 1; 2) 2; 3) 3; 4) -2?

139. Какая из приведенных концентраций соответствует кислой среде: 1) $[\text{OH}^-] = 10^{-10}$ моль/л; 2) $[\text{H}^+] = 10^{-10}$ моль/л; 3) $[\text{OH}^-] = 10^{-3}$ моль/л; 4) $[\text{H}^+] = 10^{-12}$ моль/л?

140. Рассчитайте pOH , если рН равен 8: 1) 10; 2) 8; 3) 6; 4) 4.

141. Укажите, какие из перечисленных солей будут подвергаться гидролизу: а) KCl ; б) NaCN ; в) CH_3COONa ; г) NaNO_3 ; д) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Ответ подтвердите уравнением реакции.

142. Укажите, какие из перечисленных солей не подвергаются гидролизу: а) NH_4NO_3 ; б) AlCl_3 ; в) Na_2SO_4 ; г) BaCl_2 ; д) K_3PO_4 ;

143. Укажите, какие из перечисленных солей полностью гидролизуются: а) $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3$, б) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, в) FeCl_3 , г) Al_2S_3 , д) K_2S ;

144. Укажите, растворы каких из перечисленных солей будут иметь значение рН меньше 7: а) K_3PO_4 ; б) AlCl_3 ; в) BaCl_2 ; г) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$; д) K_2S . Ответ подтвердите уравнением реакции.

145. Укажите, растворы каких из перечисленных солей будут иметь значение рН больше 7: а) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; б) $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$; в) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$; г) K_2S ; д) Na_2CO_3 . Ответ подтвердите уравнением реакции.

146. От каких из перечисленных факторов не зависит степень гидролиза: а) природа соли; б) концентрация; в) температура; г) давление; д) природа растворителя?

147. От каких из перечисленных факторов зависит константа гидролиза: а) концентрация; б) температура; в) давление; г) присутствие одноименных ионов; д) рН среды ?

148. Что следует написать в правую часть сокращенного ионного уравнения гидролиза хлорида железа(III) по первой ступени: 1) $\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{H}^+$; 2) $\text{Fe}(\text{OH})_2^+ + \text{H}^+$; 3) $\text{FeOH}^{2+} + \text{Cl}^-$; 4) $\text{Fe}^{3+} + \text{Cl}^-$; 5) $\text{FeOH}^{2+} + \text{H}^+$; 6) $\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{HCl}$? Ответ подтвердите уравнением реакции.

149. Что следует написать в правую часть сокращенного ионного уравнения гидролиза хлорида аммония: 1) $\text{NH}_4\text{OH} + \text{HCl}$; 2) $\text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$; 3) $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}^+$; 4) $\text{NH}_4^+ + \text{HCl}$; 5) $\text{OH}^- + \text{H}^+$?

150. Укажите фактор, усиливающий гидролиз соли: 1) увеличение концентрации; 2) уменьшение концентрации; 3) влияние одноименного иона; 4) понижение температуры.

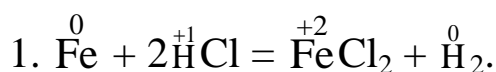
8. Окислительно-восстановительные реакции

Пример 1. Какие из приведенных ниже реакций являются окислительно-восстановительными? Укажите для каждой из них окислитель и восстановитель.

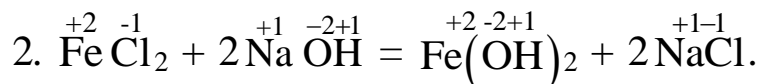
1. $\text{Fe} + 2\text{HCl} = \text{FeCl}_2 + \text{H}_2$.
2. $\text{FeCl}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{NaCl}$.
3. $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4 + 2\text{KNO}_3$.
4. $2\text{KI} + \text{Cl}_2 = 2\text{KCl} + \text{I}_2$.

Решение. Окислительно-восстановительными называются реакции, протекающие с изменением степеней окисления атомов. Степень окисления – это условный заряд, появляющийся на атоме в результате смещения электронного облака к более электроотрицательному атому. Степень окисления может быть отрицательной, положительной и нулевой.

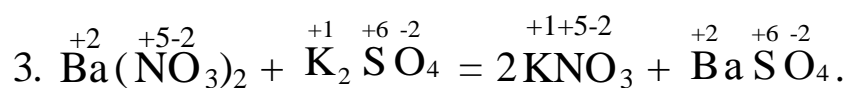
Окисление – это процесс отдачи электронов, сопровождающийся повышением степени окисления. Атомы, молекулы и ионы, отдающие электроны, называются восстановителями. Восстановление – процесс присоединения электронов, сопровождающийся понижением степени окисления. Атомы, молекулы и ионы, принимающие электроны, называют окислителями. Определим степени окисления атомов:



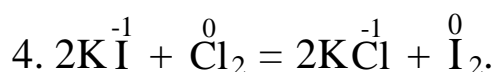
Железо и водород меняют степени окисления. Следовательно, данная реакция относится к окислительно-восстановительным:



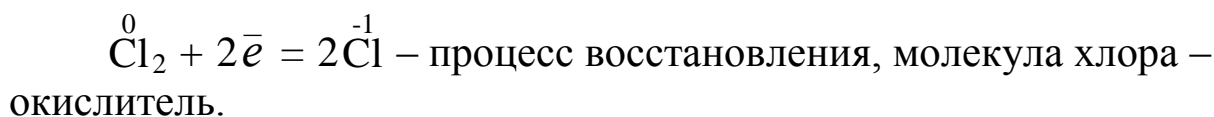
Степени окисления атомов в веществах не изменяются, поэтому реакция не является окислительно-восстановительной.



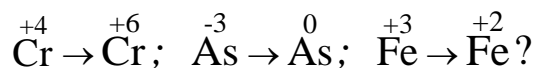
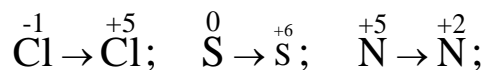
Эта реакция также не относится к окислительно-восстановительным, степени окисления атомов постоянны:



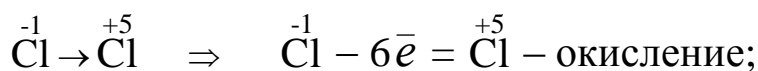
Хлор и йод меняют степени окисления, это – окислительно-восстановительная реакция:

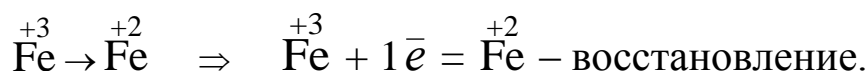
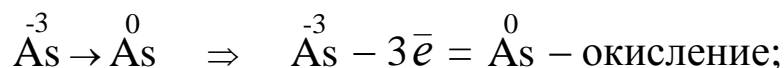
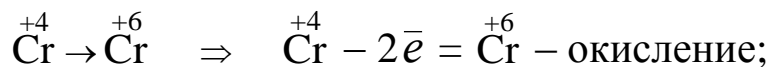
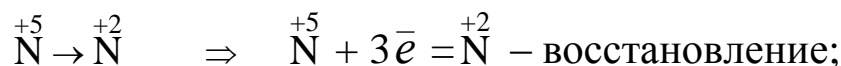
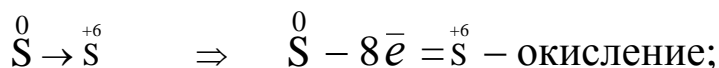


Пример 2. Какой процесс, окисления или восстановления, происходит при следующих превращениях:

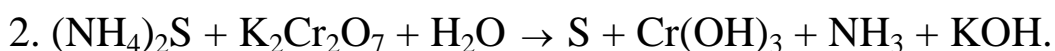


Решение. Повышение степени окисления происходит в результате отдачи электронов (окисления), понижение – за счет присоединения электронов (восстановления):





Пример 3. Реакция выражается схемами:



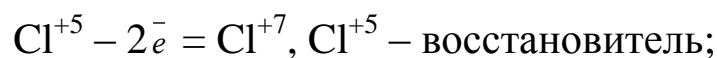
Составьте электронные уравнения, расставьте коэффициенты, укажите окислитель и восстановитель.

Решение. Для подбора коэффициентов уравнения воспользуемся методом электронного баланса.

1. Записываем уравнение реакции и находим атомы, меняющие степень окисления:

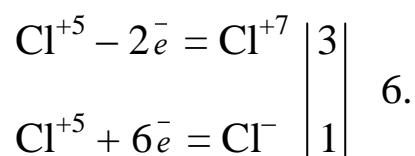


2. Составляем электронные уравнения и находим окислитель и восстановитель:



В этом уравнении $\text{Cl}^{+5}(\text{KClO}_3)$ является одновременно и окислителем, и восстановителем. Такая окислительно-восстановительная реакция называется реакцией диспропорционирования (самоокисления–самовосстановления).

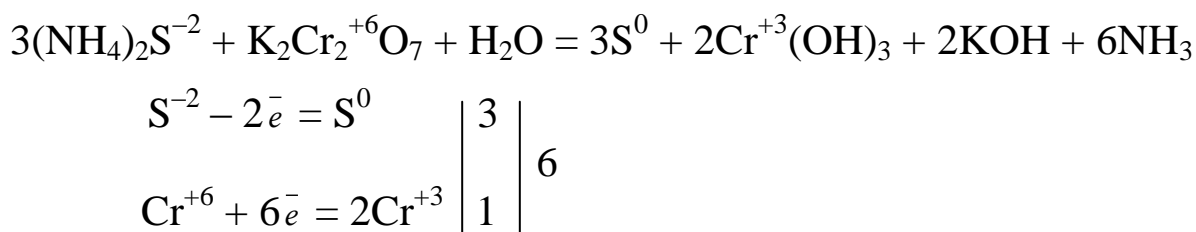
3. Находим коэффициенты для окислителя, восстановителя и продуктов их превращения. Число электронов, отданных восстановителем, должно быть равно числу электронов, принятых окислителем. Для этого находим наименьшее общее кратное и множители:



Ставим эти множители в уравнение. Перед KClO_3 (Cl^{+5}) ставится суммарный множитель ($3 + 1 = 4$). Коэффициенты у формул остальных веществ подбираются как обычно, путем сопоставления числа атомов в правой и левой частях уравнения:

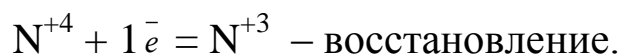
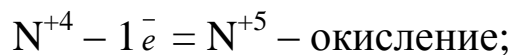


По той же методике расставим коэффициенты в уравнении:

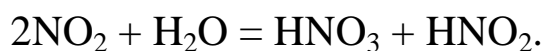


Пример 4. Диоксид азота при растворении в воде образует смесь двух кислот. Напишите уравнение реакции.

Решение. Исходными веществами являются вода и диоксид азота NO_2 . Кислород и водород имеют в молекуле воды степени окисления (-2) и $(+1)$, характерные и устойчивые для них. Следовательно, реакция происходит только за счет изменения степени окисления азота. В молекуле NO_2 азот находится в промежуточной степени окисления $(+4)$, он может и отдавать, и принимать электроны по схеме:

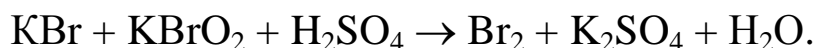


Поэтому при растворении NO_2 в воде образуются азотная (N^{+5}) и азотистая (N^{+3}) кислоты:

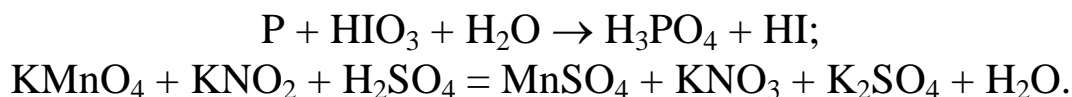


Задания

151. Исходя из степени окисления хлора в соединениях HCl , HClO_3 , HClO_4 , определите, какое из них является только окислителем, только восстановителем и какое может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства. Почему? На основании электронных уравнений расставьте коэффициенты в уравнении реакции, идущей по схеме



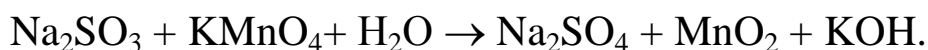
152. Реакции выражаются схемами:



Составьте электронные уравнения. Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций. Для каждой реакции укажите, какое вещество является окислителем, какое – восстановителем; какое вещество окисляется, какое – восстанавливается?

153. Составьте электронные уравнения и укажите, какой процесс – окисление или восстановление – происходит при следующих превращениях: $\text{As}^{3-} \rightarrow \text{As}^{5+}$; $\text{N}^{3+} \rightarrow \text{N}^{3-}$; $\text{S}^{2-} \rightarrow \text{S}^0$?

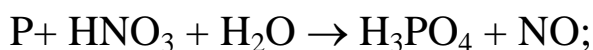
На основании электронных уравнений расставьте коэффициенты в уравнении реакции, идущей по схеме

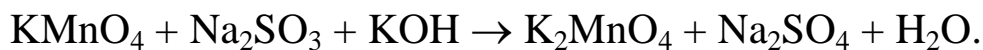


154. Исходя из степени окисления фосфора в соединениях PH_3 , H_3PO_4 , H_3PO_3 , определите, какое из них является только окислителем, только восстановителем и какое может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства. Почему? На основании электронных уравнений расставьте коэффициенты в уравнении реакции, идущей по схеме



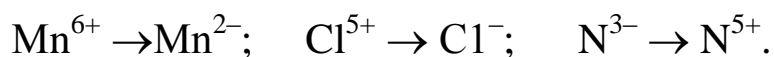
155. Реакции выражаются схемами:



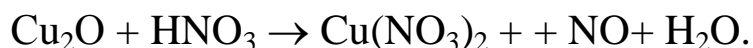


Составьте электронные уравнения. Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций. Для каждой реакции укажите, какое вещество является окислителем, какое – восстановителем; какое вещество окисляется, какое – восстанавливается.

156. Составьте электронные уравнения и укажите, какой процесс – окисление или восстановление – происходит при следующих превращениях:



На основании электронных уравнений расставьте коэффициенты в уравнении реакции, идущей по схеме

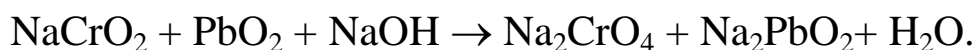


157. Реакции выражаются схемами:

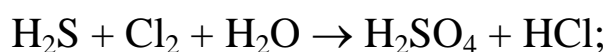


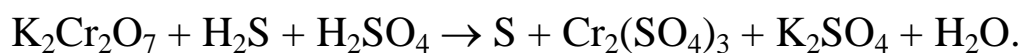
Составьте электронные уравнения. Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций. Для каждой реакции укажите, какое вещество является окислителем, какое – восстановителем; какое вещество окисляется, какое – восстанавливается.

158. Исходя из степени окисления хрома, йода и серы в соединениях $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KI и H_2SO_3 , определите, какое из них является только окислителем, только восстановителем и какое может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства. Почему? На основании электронных уравнений расставьте коэффициенты в уравнении реакции, идущей по схеме



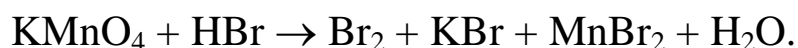
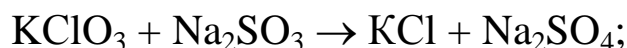
159. Реакции выражаются схемами:





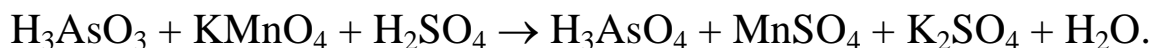
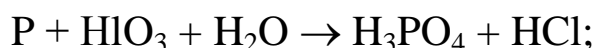
Составьте электронные уравнения. Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций. Для каждой реакции укажите, какое вещество является окислителем, какое – восстановителем; какое вещество окисляется, какое – восстанавливается.

160. Реакции выражаются схемами:



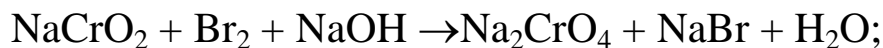
Составьте электронные уравнения. Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций. Для каждой реакции укажите, какое вещество является окислителем, какое – восстановителем; какое вещество окисляется, какое – восстанавливается.

161. Реакции выражаются схемами:



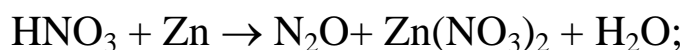
Составьте электронные уравнения. Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций. Для каждой реакции укажите, какое вещество является окислителем, какое – восстановителем; какое вещество окисляется, какое – восстанавливается.

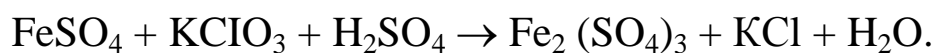
162. Реакции выражаются схемами:



Составьте электронные уравнения. Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций. Для каждой реакции укажите, какое вещество является окислителем, какое – восстановителем; какое вещество окисляется, какое – восстанавливается.

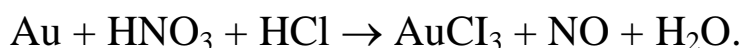
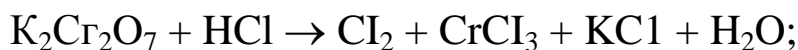
163. Реакции выражаются схемами:





Составьте электронные уравнения. Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций. Для каждой реакции укажите, какое вещество является окислителем, какое – восстановителем; какое вещество окисляется, какое – восстанавливается.

164. Реакции выражаются схемами:



Составьте электронные уравнения. Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций. Для каждой реакции укажите, какое вещество является окислителем, какое – восстановителем; какое вещество окисляется, какое – восстанавливается.

165. Могут ли происходить окислительно-восстановительные реакции между веществами: а) NH_3 и KMnO_4 ; б) HNO_2 и HJ ; в) HCl и H_2Se ? Почему? На основании электронных уравнений расставьте коэффициенты в уравнении реакции, идущей по схеме:

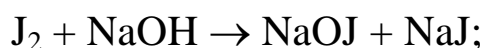


166. Реакции выражаются схемами:



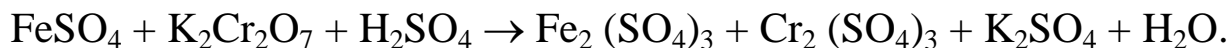
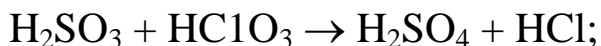
Составьте электронные уравнения. Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций. Для каждой реакции укажите, какое вещество является окислителем, какое – восстановителем; какое вещество окисляется, какое – восстанавливается.

167. Реакции выражаются схемами:



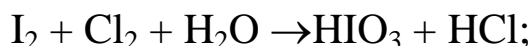
Составьте электронные уравнения. Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций. Для каждой реакции укажите, какое вещество является окислителем, какое – восстановителем; какое вещество окисляется, какое – восстанавливается.

168. Реакции выражаются схемами:



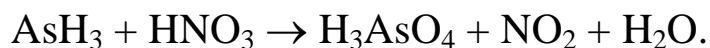
Составьте электронные уравнения. Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций. Для каждой реакции укажите, какое вещество является окислителем, какое – восстановителем; какое вещество окисляется, какое – восстанавливается.

169. Реакции выражаются схемами:



Составьте электронные уравнения. Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций. Для каждой реакции укажите, какое вещество является окислителем, какое – восстановителем; какое вещество окисляется, какое – восстанавливается.

170. Могут ли происходить окислительно-восстановительные реакции между веществами: а) PH_3 и HBr ; б) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и H_3PO_3 ; в) HNO_3 и H_2S ? На основании электронных уравнений расставьте коэффициенты в уравнении реакции, идущей по схеме



9. Электродные потенциалы. Гальванические элементы

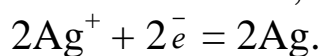
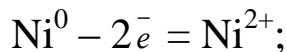
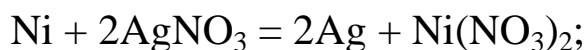
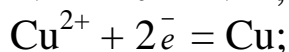
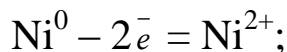
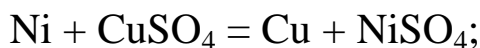
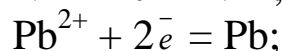
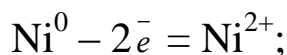
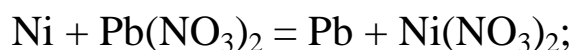
Пример 1. Увеличивается, уменьшается или остается без изменения масса никелевой пластинки, опущенной в растворы $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$; ZnSO_4 ; AgNO_3 ; FeSO_4 ; $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; CuSO_4 ?

Составьте молекулярные и электронные уравнения соответствующих реакций.

Решение. Чтобы ответить на вопрос, поставленный в условии задачи, необходимо знать значение стандартного электродного потенциала металла.

Стандартным (нормальным) электродным потенциалом металла называется скачок потенциала, возникающий на границе раздела фаз металл–раствор его соли с активной концентрацией ионов I моль-ион/л. Измеряется он по отношению к нормальному водородному электроду, величина потенциала которого условно принята равной нулю. Если расположить металлы в ряд по мере возрастания значений потенциалов, получится ряд напряжений металлов (ряд стандартных электродных потенциалов). Каждый металл вытесняет из растворов солей все металлы, стоящие за ним в ряду напряжений, то есть менее активные.

Итак, никель ($E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = -0,23 \text{ В}$) будет вытеснять из растворов солей ионы свинца Pb^{2+} ($E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 = -0,13 \text{ В}$), меди Cu^{2+} ($E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,34 \text{ В}$), серебра Ag^+ ($E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = 0,80 \text{ В}$). Запишем уравнения реакций:



Никелевая пластинка при этом частично растворяется, а восстановленный металл оседает на ее поверхности. Так как атомная масса никеля (58,7 а. е. м.) меньше, чем атомные массы свинца (207,2 а. е. м.), меди (63,5 а. е. м.) и серебра (107,8 а. е. м.), то масса никелевой пластинки увеличится.

В растворах солей железа, цинка и алюминия масса никелевой пластинки не изменится, так как никель не может вытеснить эти металлы из растворов их солей и реакция не пойдет.

Пример 2. Вычислите величину электродного потенциала кобальта в 0,001-молярном растворе его соли.

Решение. Значение электродного потенциала металла зависит от многих факторов – природы металла, температуры, концентрации соли и т. д. Эта зависимость выражается уравнением Нернста:

$$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg [\text{Me}^{n+} \cdot \text{mH}_2\text{O}],$$

где $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$ – электродный потенциал металла; $E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0$ – стандартный электродный потенциал металла; n – заряд иона металла в соли; $[\text{Me}^{n+} \cdot \text{mH}_2\text{O}]$ – активная концентрация ионов металла в растворе.

Рассчитаем значение электродного потенциала кобальта в 0,001-молярном растворе его соли. Величину стандартного электродного потенциала кобальта выписываем из ряда напряжений [1]:

$$E_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}} = E_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg [\text{Co}^{2+} \cdot \text{mH}_2\text{O};$$

$$E_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}} = -0,27 + \frac{0,059}{n} \lg 0,001;$$

$$E_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}} = -0,27 + \frac{0,059}{n} (-3);$$

$$E_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}} = -0,27 - 0,088;$$

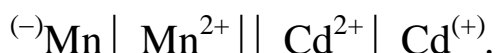
$$E_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}} = -0,358 \text{ В.}$$

Пример 3. Составьте схемы двух гальванических элементов, в одном из которых кадмий будет анодом, в другом – катодом. Напишите для каждого из этих элементов электронные уравнения реакций, протекающих на электродах, и посчитайте электродвижущую силу (ЭДС) элементов.

Решение. Устройства, используемые для преобразования энергии химической реакции в электрическую, называются гальваническими элементами. Элемент работает за счет протекания окислительно-восстановительной реакции. Электрод, на котором идет восстановление, называется катодом, а окисление протекает на аноде. Если анод и катод изготовлены из разных металлов, то на электроде из более активного металла (с меньшим значением электродного потен-

циала) идет процесс окисления, и он играет роль анода. Менее активный металл будет катодом, и на нем протекает процесс восстановления. Электродвижущая сила гальванического элемента равна разности значений электродных потенциалов катода и анода: $\mathcal{E} = E_{\text{К}} - E_{\text{А}}$.

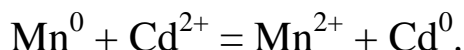
Чтобы в гальваническом элементе кадмий был катодом ($E_{\text{Cd}}^0 = -0,40 \text{ В}$), в качестве анода нужно подобрать электрод из более активного металла, например, марганца ($E_{\text{Mn}}^0 = -1,18 \text{ В}$). Схема гальванического элемента:



Уравнения реакций, протекающих на электродах:

на аноде (-) $\text{Mn}^0 - 2\bar{e} = \text{Mn}^{2+}$ – окисление;

на катоде (+) $\text{Cd}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cd}^0$ – восстановление,



Рассчитаем ЭДС элемента по формуле

$$\mathcal{E} = E_{\text{К}} - E_{\text{А}} = E_{\text{Cd}} - E_{\text{Mn}} = -0,40 - (-1,18) = 0,78 \text{ В.}$$

Если в пару с кадмием в качестве другого электрода взять менее активный металл, например, свинец ($E_{\text{Pb}}^0 = -0,13 \text{ В}$), то кадмий будет играть роль анода.

Схема гальванического элемента:



Уравнения реакций протекающих на электродах:

на аноде (-) $\text{Cd}^0 - 2\bar{e} = \text{Cd}^{2+}$ – окисление;

на катоде (+) $\text{Pb}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Pb}^0$ – восстановление.

Рассчитаем ЭДС элемента по формуле

$$\mathcal{E} = E_{\text{К}} - E_{\text{А}} = E_{\text{Pb}} - E_{\text{Cd}} = -0,13 - (-0,40) = 0,27 \text{ В.}$$

Пример 4. Рассчитайте ЭДС концентрационного гальванического элемента, в котором один медный электрод находится в 0,0001-молярном растворе соли меди, другой такой же электрод в 0,01-молярном растворе соли.

Решение. Если медные электроды опущены в раствор сульфата меди разной концентрации, то, поскольку значение электродного потенциала металла зависит от концентрации раствора соли, возникает разность потенциалов, и появляется электродвижущая сила. Такой гальванический элемент работает за счет выравнивания концентрации соли и называется концентрационным.

Чтобы рассчитать ЭДС элемента, найдем значения электродных потенциалов меди в растворах разной концентрации:

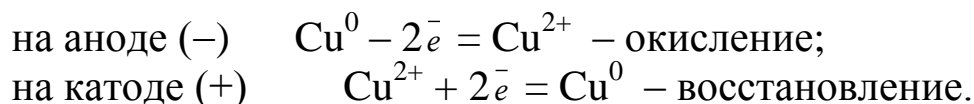
$$E_{\text{Cu}} = E^0_{\text{Cu}} + \frac{0,059}{n} \lg [\text{Cu}^{2+} \cdot m\text{H}_2\text{O}];$$

$$E^1_{\text{Cu}} = 0,34 + \frac{0,059}{2} \lg 0,0001 = 0,34 - 0,118 = 0,222 \text{ В};$$

$$E^2_{\text{Cu}} = 0,34 + \frac{0,059}{2} \lg 0,01 = 0,34 - 0,059 = 0,281 \text{ В};$$

$$E^1_{\text{Cu}} < E^2_{\text{Cu}}.$$

Медный электрод в 0,0001-молярном растворе соли будет анодом и на нем идет процесс окисления, а в 0,01-молярном растворе – катодом, на нем идет процесс восстановления:



$$\text{ЭДС} = E_{\text{К}} - E_{\text{А}} = E^2_{\text{Cu}} - E^1_{\text{Cu}} = 0,281 - 0,222 = 0,059 \text{ В}.$$

Задания

171. В два сосуда с голубым раствором медного купороса поместили в первый цинковую пластинку, а во второй серебряную. В каком сосуде цвет раствора постепенно пропадает? Почему? Составьте электронные и молекулярные уравнения соответствующей реакции.

172. Увеличится, уменьшится или останется без изменения масса цинковой пластинки при взаимодействии ее с растворами: а) CuSO_4 ; б) MgSO_4 в) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$? Почему? Составьте электронные и молекулярные уравнения соответствующих реакций.

173. При какой концентрации ионов Zn^{2+} (моль/л) потенциал цинкового электрода будет на 0,015 В меньше его стандартного электродного потенциала.

Ответ: 0,30 моль/л.

174. Увеличится, уменьшится или останется без изменения масса кадмиевой пластинки при взаимодействии ее с растворами: а) $AgNO_3$; б) $ZnSO_4$; в) $NiSO_4$? Почему? Составьте электронные и молекулярные уравнения соответствующих реакций.

175. Марганцевый электрод в растворе его соли имеет потенциал – 1,23 В. Вычислите концентрацию ионов Mn^{2+} в моль/л.

Ответ: $1,89 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

176. Потенциал серебряного электрода в растворе $AgNO_3$ составил 95 % от величины его стандартного электродного потенциала. Чему равна концентрация ионов Ag^+ в моль/л.

Ответ: 0,20 моль/л.

177. Никелевый и кобальтовый электроды опущены соответственно в растворы $Ni(NO_3)_2$ и $Co(NO_3)_2$. В каком соотношении должна быть концентрация ионов этих металлов, чтобы потенциалы обоих электродов были одинаковыми?

Ответ: $[Ni^{2+}] : [Co^{2+}] \approx 0,117$.

178. Составьте схемы двух гальванических элементов, в одном из которых медь была бы катодом, а в другом – анодом. Напишите для каждого из этих элементов электронные уравнения реакций, протекающих на катоде и на аноде.

179. При какой концентрации ионов Cu^{2+} (моль/л) значение потенциала медного электрода становится равным стандартному потенциалу водородного элемента?

Ответ: $1,89 \cdot 10^{-12}$ моль/л.

180. Какой гальванический элемент называется концентрационным? Составьте схему, напишите электронные уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС гальванического элемента, состоящего из серебряных электродов, опущенных первый в 0,01 н., а второй – в 0,1 н. растворы $AgNO_3$.

Ответ: 0,058 В.

181. При каком условии будет работать гальванический элемент, электроды которого сделаны из одного и того же металла? Составьте схему, напишите электронные уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС гальванического элемента, в котором один никеле-

вый электрод находится в 0,001 М растворе, а другой такой же электрод – в 0,01 М растворе сульфата никеля.

Ответ: 0,029 В.

182. Составьте схему, напишите электронные уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС гальванического элемента, состоящего из свинцовой и магниевой пластин, опущенных в растворы своих солей с концентрацией $[Pb^{2+}] = [Mg^{2+}] = 0,01$ моль/л. Изменится ли ЭДС этого элемента, если концентрацию каждого из ионов увеличить в одинаковое число раз?

Ответ: 2,244 В.

183. Составьте схемы двух гальванических элементов, в одном из которых никель является катодом, а в другом – анодом. Напишите для каждого из этих элементов электронные уравнения реакций, протекающих на катоде и на аноде.

184. 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 аноде и на катоде.

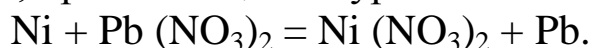
185. Составьте схему, напишите электронные уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС гальванического элемента, состоящего из пластин кадмия и магния, опущенных в растворы своих солей с концентрацией $[Mg^{2+}] = [Cd^{2+}] = 1$ моль/л. Изменится ли величина ЭДС, если концентрацию каждого из ионов понизить до 0,01 моль/л.

Ответ: 1,967 В.

186. Составьте схему гальванического элемента, состоящего из пластин цинка и железа, погруженных в растворы их солей. Напишите электронные уравнения процессов, протекающих на аноде и на катоде. Какой концентрации надо было бы взять ионы железа (моль/л), чтобы Э.Д.С. элемента стала равной нулю, если $[Zn^{2+}] = 0,001$ моль/л?

Ответ: $7,3 \cdot 10^{-15}$ моль/л.

187. Составьте схему гальванического элемента, в основе которого лежит реакция, протекающая по уравнению



Напишите электронные уравнения анодного и катодного процессов. Вычислите ЭДС этого элемента, если $[Ni^{2+}] = 0,01$ моль/л, $[Pb^{2+}] = 0,0001$ моль/л.

Ответ: 0,066 В.

188. Какие химические процессы протекают на электродах при зарядке и разрядке свинцового аккумулятора?

189. Какие химические процессы протекают на электродах при зарядке и разрядке кадмий-никелевого аккумулятора?

190. Какие химические процессы протекают на электродах при зарядке и разрядке железо-никелевого аккумулятора?

10. Электролиз

Пример 1. Составьте электронные уравнения процессов, протекающих на электродах при электролизе раствора и расплава хлорида магния.

Решение. Электролизом называется окислительно-восстановительный процесс, протекающий на электродах при пропускании электрического тока через раствор или расплав электролита. Процесс электролиза показывают наглядно в виде схемы, которая учитывает диссоциацию электролита, окисление на аноде, восстановление на катоде и образующиеся продукты.

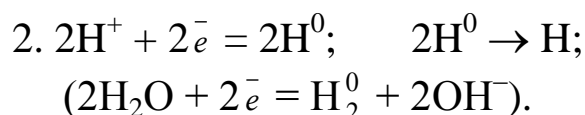
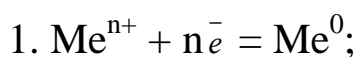
Напишем схему электролиза расплава хлорида магния:



катод (-); Mg^{2+} ; $\text{Mg}^{2+} + 2e^- = \text{Mg}^0$ – восстановление;

анод (+); 2Cl^- ; $2\text{Cl}^- - 2e^- = \text{Cl}_2^0$ – окисление.

При электролизе водных растворов солей нужно учитывать и электролиз молекул воды. Так, на катоде можно ожидать восстановление не только катионов металла, но и ионов водорода по схеме:

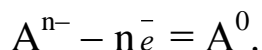


Из этих конкурирующих процессов протекает тот, который выгоднее энергетически и для которого больше алгебраическое значение потенциала. Величина потенциала процесса восстановления ионов водорода в нейтральном растворе равна $-0,41$ В. По ряду напряжений металлы, стоящие за водородом, восстанавливаются легче, чем водород. Если значение потенциала металла намного меньше $-0,41$ В, на катоде

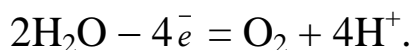
восстанавливается водород. Это металлы, стоящие в ряду напряжений от начала до алюминия включительно. Они из водных растворов не восстанавливаются. Если потенциал металла близок к $-0,41$ В, то возможно одновременное протекание процессов (по ряду напряжений это металлы от алюминия до водорода).

На аноде, если имеется несколько конкурирующих процессов, окисление протекает в последовательности.

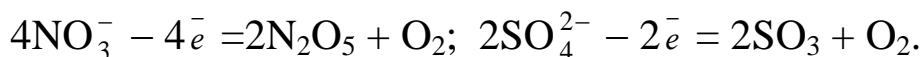
Анионы бескислородных кислот (кроме F), например:



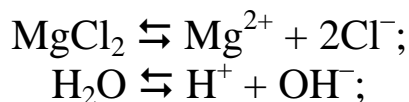
Электрохимическое окисление воды по схеме



При очень высоких потенциалах разложения и из расплавов возможно окисление остатков кислородсодержащих кислот, например:



Напишем схему электролиза раствора хлорида магния:



катод (-); Mg^{2+} ; H^+ ; $2H^+ + 2\bar{e} = H_2$ – восстановление;

анод (+); OH^- ; Cl^- ; $2Cl^- - 2\bar{e} = 2Cl^0 \rightarrow Cl_2^0$ – окисление;

в растворе – $Mg^{2+} + 2OH^- = Mg(OH)_2$.

Пример 2. Составьте электродные уравнения процессов, протекающих на электродах при электролизе раствора сульфата никеля в случае никелевого анода.

Решение. Материалом для анода могут служить как металлы, так и любые токопроводящие материалы, например, графит или уголь.

При электролизе сульфата никеля с никелевым анодом он будет активным (растворимым). Металл анода окисляется, в отличие от угольного электрода, который является инертным и служит только как проводник электронов. Процесс с растворимым анодом нашел широкое применение в технике. Напишем схему электролиза сульфата никеля с никелевым анодом:



катод (-); Ni^{2+} ; H^+ ; $\text{Ni}^{2+} + 2e^- = \text{Ni}^0$;

анод (+); Ni^0 ; OH^- ; SO_4^{2-} ; $\text{Ni}^0 - 2e^- = \text{Ni}^{2+}$.

Пример 3. В одном сосуде имеется раствор, содержащий ионы меди, в другом – раствор, содержащий ионы висмута. Через оба раствора пропущено одинаковое количество электричества. Сколько выделилось висмута, если масса выделившейся меди равна двум граммам?

Решение. По второму закону электролиза Фарадея: «Массы выделившихся на электродах веществ пропорциональны молярным массам эквивалентов»:

$$\frac{m(\text{Cu})}{m(\text{Bi})} = \frac{M_{\text{ЭКВ.}}(\text{Cu})}{M_{\text{ЭКВ.}}(\text{Bi})}.$$

Молярная масса эквивалента металла равна частному от деления атомной массы металла на его валентность:

$$M_{\text{ЭКВ.}}(\text{Cu}) = \frac{A_{\text{Cu}}}{n} = \frac{63,5}{2} = 31,8 \text{ г/моль};$$

$$M_{\text{ЭКВ.}}(\text{Bi}) = \frac{A_{\text{Bi}}}{n} = \frac{209}{3} = 69,6 \text{ г/моль};$$

$$\frac{m(\text{Cu})}{m(\text{Bi})} = \frac{M_{\text{ЭКВ.}}(\text{Cu})}{M_{\text{ЭКВ.}}(\text{Bi})}; \quad m(\text{Bi}) = \frac{m(\text{Cu}) \cdot M_{\text{ЭКВ.}}(\text{Bi})}{M_{\text{ЭКВ.}}(\text{Cu})} = \frac{2 \cdot 69,6}{31,8} = 4,4 \text{ г.}$$

Задания

191. Электролиз раствора K_2SO_4 проводили при силе тока 5 А в течение 3 ч. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на электродах, вычислите объем выделяющихся на электродах веществ.

192. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на электродах при электролизе растворов AlCl_3 , NiSO_4 . В обоих случаях анод угольный.

193. При электролизе раствора CuSO_4 на аноде выделилось 168 см^3 кислорода (н.у.). Сколько граммов меди выделилось на катоде?

194. Сколько граммов воды разложилось при электролизе раствора Na_2SO_4 при силе тока 7 А в течение 5 ч?

195. Электролиз раствора нитрата серебра проводили при силе тока 2 А в течение 4 ч. Сколько граммов серебра выделилось на катоде?

196. Электролиз раствора сульфата некоторого металла проводили при силе тока 6 А в течение 45 мин, в результате чего на катоде выделилось 5,49 г металла. Вычислите эквивалентную массу металла.

197. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на электродах при электролизе раствора КОН, расплава КОН.

198. Электролиз раствора сульфата цинка проводили в течение 5 ч, в результате чего выделилось 6 л кислорода (н. у.). Вычислите силу тока.

199. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на электродах при электролизе раствора $Al_2(SO_4)_3$ в случае угольного анода, в случае алюминиевого анода.

200. Какие вещества и в каком количестве выделяются на угольных электродах при электролизе раствора NaI в течение 2,5 ч, если сила тока равна 6 А?

201. При электролизе раствора $AgNO_3$ масса серебряного анода уменьшилась на 5,4 г. Сколько кулонов электричества израсходовано на этот процесс?

202. Какие вещества и в каком количестве выделяются на угольных электродах при электролизе раствора KBr в течение 1 ч 35 мин при силе тока 15 А?

203. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих при электролизе $CuCl_2$, если анод медный, если анод угольный?

204. На электролиз раствора $CaCl_2$ израсходовано 10722,2 Кл электричества. Вычислите массу выделяющихся на угольных электродах и образующегося возле катода веществ.

205. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на электродах при электролизе раствора KCl; расплава KCl.

206. Сколько времени проводят электролиз раствора электролита при силе тока 5 А, если на катоде выделяется 0,1 эквивалент вещества? Сколько вещества выделится на аноде?

207. При электролизе растворов $MgSO_4$ и $ZnCl_2$ соединенных последовательно с источником тока, на одном из катодов выделилось 0,25 г водорода. Сколько граммов вещества выделится на другом катоде, на анодах?

208. Чему равна сила тока, если при электролизе раствора $MgCl_2$ в течение 30 мин на катоде выделилось 8,4 л водорода (н.у.). Вычислите массу вещества, выделяющегося на аноде.

209. Сколько граммов H_2SO_4 образуется возле анода при электролизе раствора Na_2SO_4 , если на аноде выделяется 1,12 л кислорода, измеренного при н.у.? Вычислите массу вещества, выделяющегося на катоде.

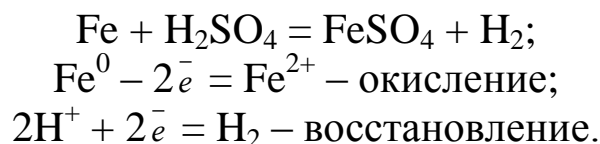
210. Вычислите силу тока, зная, что при электролизе раствора KOH в течение 1 ч 15 мин 20 с на аноде выделилось 6,4 г кислорода. Какое вещество, в каком количестве выделяется на катоде?

11. Коррозия металлов

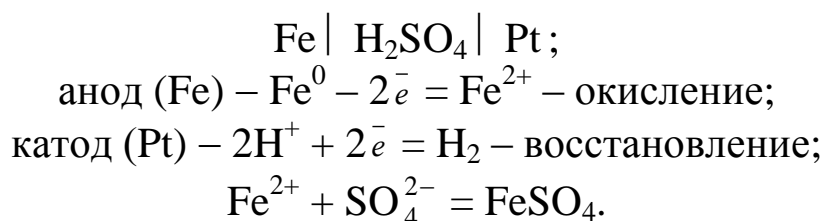
Пример 1. Железная пластинка, погруженная в раствор серной кислоты, медленно разрушается, выделяя водород. Если к железной пластинке в растворе прикоснуться платиновой проволокой, то водород начинает выделяться на платине, а железо разрушаться интенсивнее. Дайте объяснение этому явлению.

Решение. Процесс самопроизвольного разрушения металла, вызываемый химическим или электрохимическим взаимодействием его с окружающей средой, называется коррозией.

При погружении железной пластинки в раствор серной кислоты протекает окислительно-восстановительная реакция:



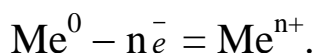
Если к железной пластинке прикоснуться платиновой проволокой, то в среде электролита возникает в месте контакта металлов гальванический элемент, появляется электродвижущая сила и окислительно-восстановительная реакция ускоряется. Железо в этом элементе – анод, оно окисляется и разрушается; платина – катод, на ней протекает восстановление ионов водорода. Такой вид электрохимической коррозии называется микрогальванокоррозией. Схема коррозии железа в контакте с платиной в среде серной кислоты имеет вид:



Пример 2. Как протекает процесс коррозии цинка, покрытого слоем никеля в кислой и нейтральной средах, если целостность слоя нарушена?

Решение. При контакте двух металлов с разными значениями электродных потенциалов в среде электролита образуется микрогальваническая пара и протекает электрохимическая коррозия.

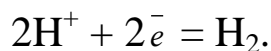
При электрохимической коррозии анодный процесс – это всегда окисление, разрушение металла. Из двух контактирующих металлов разрушается более активный с меньшим значением электродного потенциала по схеме



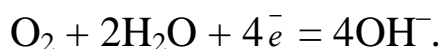
Ионы металла переходят в раствор электролита, а в металле накапливается избыток электронов.

Катодный процесс протекает по-разному, в зависимости от pH среды.

1. В кислой среде обычно восстанавливаются ионы водорода по схеме



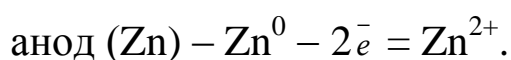
2. В нейтральной и щелочной средах восстанавливается кислород по схеме



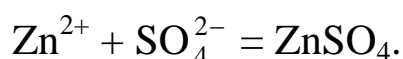
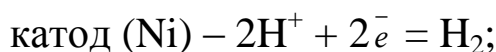
Рассмотрим процесс коррозии цинка, покрытого никелем, в кислой среде:



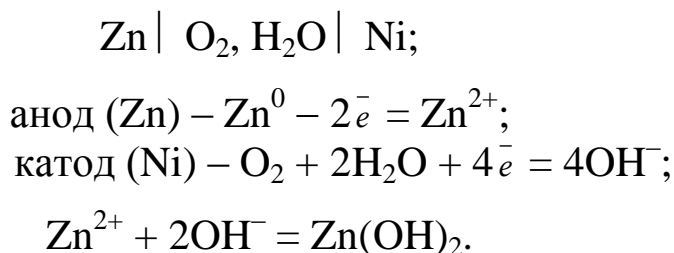
Анодом в этой паре будет цинк ($E_{\text{Zn}}^0 = -0,74 \text{ В}$, $E_{\text{Ni}}^0 = -0,25 \text{ В}$), он и будет окисляться, разрушаться:



Никель играет роль катода, и на нем в кислой среде восстанавливаются ионы водорода:



Аналогично протекает процесс коррозии в нейтральной среде. Отличие только в катодном процессе, так как в данном случае на катоде восстанавливается кислород:



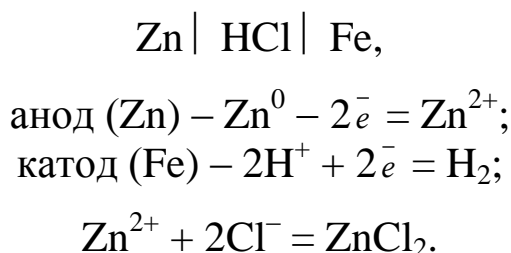
При микрогальванокоррозии металл катода не подвергается коррозии и не разрушается.

Пример 3. Приведите пример анодной и катодной защиты железа от коррозии (метод металлических покрытий). Как будет протекать коррозия при нарушении целостности покрытия в кислой среде? Какое покрытие – анодное или катодное – более надежно защищает железо?

Решение. Для защиты металлов от коррозии применяют различные виды покрытий, в том числе и металлические. Металлические покрытия могут быть анодными и катодными в зависимости от того, анодом или катодом будет покрытие металла в микрогальванической паре.

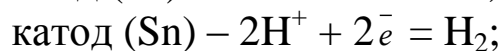
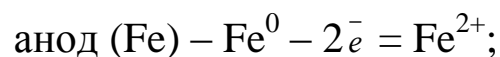
Анодным покрытием на железе будет металл, стоящий в ряду напряжений левее, то есть с меньшим значением электродного потенциала, например, марганец ($E_{\text{Mn}}^0 = -1,05 \text{ В}$, $E_{\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}$).

В технике в качестве анодного покрытия на железе используется цинк (оцинкованное железо). Составим схему коррозии оцинкованного железа в кислой среде:



Чтобы покрытие было катодным, железо нужно покрыть металлом с большим значением электродного потенциала, например, оловом (железо луженое). Олово в паре с железом играет роль катода. Напишем схему коррозии луженого железа в кислой среде:

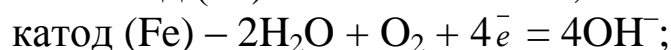
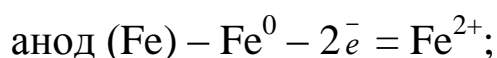
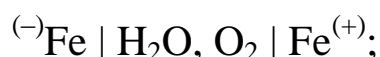




Как видно из приведенных примеров, если нарушается целостность покрытия анодного типа (оцинкованное железо), корродирует металл покрытия, а основной металл не разрушается. Если же нарушается целостность покрытия катодного типа, корродирует основной металл. Следовательно, анодное покрытие более надежно, чем катодное.

Пример 4. Если на стальную пластинку нанести каплю воды и оставить на некоторое время, то после высыхания воды в центре появится пятно ржавчины. Чем можно объяснить это явление?

Решение. Различные концентрации электролита могут вызывать коррозию, создавая гальваническую пару даже с одинаковыми металлами (уравнения Нернста). Различное содержание кислорода в электролите также приводит к образованию гальванической пары – менее окисленный и более окисленный металл. Поверхностные слои воды в капле содержат больше кислорода, чем внутренние, поэтому смоченный металл в средней части оказывается более активным (анод), чем во внешней (катод). После высыхания капли в ее центре появляется довольно большое пятно ржавчины, так как всегда разрушается при коррозии металл анода. Если взять достаточно тонкую пластинку стали, то можно получить сквозное отверстие. Напишем схему коррозии железа под каплей воды:



Задания

211. Как происходит атмосферная коррозия луженого и оцинкованного железа при нарушении покрытия? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов.

212. Медь не вытесняет водород из разбавленных кислот. Почему? Однако если к медной пластинке, опущенной в кислоту, прикос-

нуться цинковой, то на меди начинается бурное выделение водорода. Дайте этому объяснение, составив электронные уравнения анодного и катодного процессов. Напишите уравнение протекающей химической реакции.

213. Как происходит атмосферная коррозия луженого железа и луженой меди при нарушении покрытия? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов.

214. Если пластинку из чистого цинка опустить в разбавленную кислоту, то начинающееся выделение водорода вскоре почти прекращается. Однако при прикосновении к цинку медной палочкой из последней начинается бурное выделение водорода. Дайте этому объяснение, составив электронные уравнения анодного и катодного процессов. Напишите уравнение протекающей химической реакции.

215. В чем заключается сущность протекторной защиты металлов от коррозии? Приведите пример протекторной защиты никеля в электролите, содержащем растворенный кислород. Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов.

216. Если на стальной предмет нанести каплю воды, то коррозии подвергается средняя, а не внешняя часть смоченного металла. После высыхания капли в ее центре появляется пятно ржавчины. Чем это можно объяснить? Какой участок металла, находящийся под каплей воды, является анодным и какой катодным. Составьте электронные уравнения соответствующих процессов.

217. Если гвоздь вбить во влажное дерево, то ржавчиной покрывается та его часть, которая находится внутри дерева. Чем это можно объяснить? Анодом или катодом является эта часть гвоздя? Составьте электронные уравнения соответствующих процессов.

218. В раствор соляной кислоты поместили цинковую пластинку и цинковую пластинку, частично покрытую медью. В каком случае процесс коррозии цинка происходит интенсивнее? Ответ мотивируйте, составив электронные уравнения соответствующих процессов.

219. Почему химически чистое железо является более стойким против коррозии, чем техническое железо? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов, происходящих при коррозии технического железа во влажном воздухе и в сильноокислой среде.

220. Какое покрытие металла называется анодным и какое катодным? Назовите несколько металлов, которые могут служить для анодного и катодного покрытия железа. Составьте электронные урав-

нения анодного и катодного процессов, происходящих при коррозии железа, покрытого медью во влажном воздухе и в сильноокислой среде.

221. Железное изделие покрыли кадмием. Какое это покрытие – анодное или катодное? Почему? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов коррозии этого изделия при нарушении покрытия во влажном воздухе и в соляной кислоте. Какие продукты коррозии образуются в первом и во втором случаях?

222. Железное изделие покрыли свинцом. Какое это покрытие – анодное или катодное? Почему? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов коррозии этого изделия при нарушении покрытия во влажном воздухе и в соляной кислоте. Какие продукты коррозии образуются в первом и во втором случаях?

223. Две железные пластинки, частично покрытые одна оловом, другая медью, находятся во влажном воздухе. На какой из этих пластинок быстрее образуется ржавчина? Почему? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов коррозии этих пластинок. Каков состав продуктов коррозии железа?

224. В обычных условиях во влажном воздухе оцинкованное железо при нарушении покрытия не ржавеет, тогда как при температуре выше 70 °С оно покрывается ржавчиной. Чем это можно объяснить? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов коррозии оцинкованного железа в первом и во втором случае.

225. Если пластинку из чистого железа опустить в разбавленную серную кислоту, то выделение на ней водорода идет медленно и со временем почти прекращается. Однако, если цинковой палочкой прикоснуться к железной пластинке, то на последней начинается бурное выделение водорода. Почему? Какой металл при этом растворяется? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов.

226. Цинковую и железную пластинки опустили в раствор сульфата меди. Составьте электронные и ионные уравнения реакций, происходящих на каждой из этих пластинок. Какие процессы будут проходить на пластинках, если наружные концы их соединить проводником?

227. Как влияет pH среды на скорость коррозии железа и цинка? Почему? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процесса атмосферной коррозии этих металлов.

228. В раствор электролита, содержащего растворенный кислород, опустили цинковую пластинку и цинковую пластинку, частично покрытую медью. В каком случае процесс коррозии цинка происхо-

дит интенсивнее? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процесса.

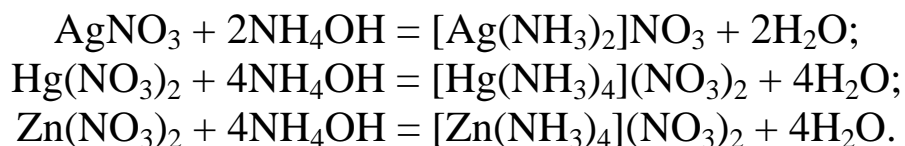
229. Магниевую и никелевую пластинки опустили в раствор нитрата меди. Составьте электронные и ионные уравнения реакций, происходящих на каждой из этих пластинок. Какие процессы будут проходить на пластинках, если наружные концы их соединить проводником?

230. Как протекает атмосферная коррозия железа, покрытого слоем никеля, если покрытие нарушено? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процесса. Каков состав продуктов коррозии?

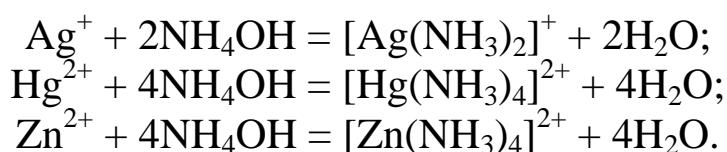
12. Общие свойства металлов

Пример 1. К какому классу соединений относят вещества, получаемые при действии избытка раствора аммиака на растворы AgNO_3 , $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$? Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций.

Решение. При действии избытка раствора аммиака на растворы приведенных в условии задачи солей протекают следующие реакции:



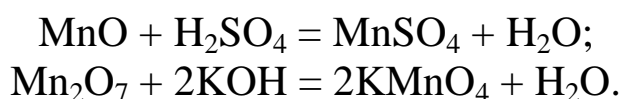
Уравнения реакций в сокращенной ионной форме:



При действии избытка аммиака образуются соединения $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$, $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$, которые относятся к классу комплексных соединений.

Пример 2. Какие степени окисления проявляет марганец в соединениях? Составьте формулы оксидов марганца, отвечающих этим степеням окисления. Как меняются кислотно-основные свойства оксидов марганца при переходе от низшей к высшей степени окисления? Составьте уравнения реакций взаимодействия оксида марганца (II) с серной кислотой и оксида марганца (III) с гидроксидом калия.

Решение. В соединениях марганец проявляет пять степеней окисления – (+2, +3, +4, +6, +7), но образует всего четыре простых устойчивых оксида: MnO – оксид марганца (II), Mn_2O_3 – оксид марганца (III), MnO_2 – оксид марганца (IV) и Mn_2O_7 – оксид марганца (VII). Первые два оксида MnO и Mn_2O_3 обладают основными свойствами. Оксид марганца (IV) амфотерен со слабовыраженными кислотными и основными свойствами. Высший оксид марганца Mn_2O_7 является типичным кислотным оксидом. Триоксид марганца, отвечающий степени окисления (+6), не получен. Напишем уравнения реакций, необходимых по условию задачи:

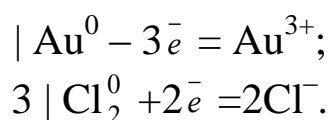


Пример 3. Составьте электронные и молекулярные уравнения реакций растворения золота в царской водке и взаимодействия вольфрама с хлором. Золото окисляется до степени окисления (+3), а вольфрам – до максимальной.

Решение. Царская водка – это смесь одного объема азотной и трех-четырёх объемов концентрированной соляной кислоты. При смешивании кислот образуется хлор в момент выделения, который и окисляет золото:



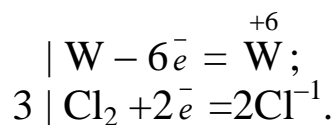
Электронные уравнения:



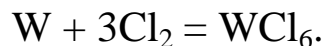
Молекулярное уравнение реакции:



Максимальная степень окисления вольфрама, как элемента шестой группы, равна (+6). Хлор в данной задаче выступает в роли окислителя и, присоединив электроны, приобретает степень окисления –1. На основе вышеизложенного составим электронные уравнения:



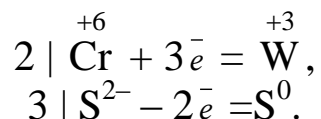
Уравнение реакции имеет вид



Пример 4. Через подкисленный серной кислотой раствор дихромата калия пропустили газообразный сероводород. Через некоторое время оранжевая окраска перешла в зеленую и одновременно жидкость стала мутной. Составьте молекулярное и электронное уравнения происходящей реакции, учитывая минимальное окисление сероводорода.

Решение. Оранжевая окраска исходного раствора обусловлена ионами $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Зеленый цвет после пропускания сероводорода сообщают ионы Cr^{3+} .

Следовательно, хром (+6) восстанавливается до хрома (+3). В сероводороде степень окисления серы равна (-2). Минимальное окисление сероводорода означает, что сера (-2) отдает минимальное число электронов и приобретает степень окисления, равную нулю. Составим электронные уравнения:

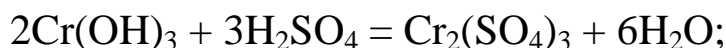


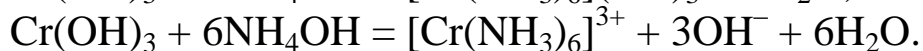
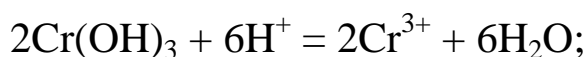
На основании электронных уравнений составим молекулярное уравнение реакции:



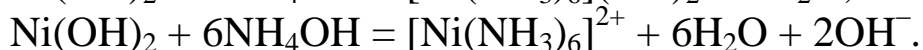
Пример 5. На гидроксиды хрома (III) и никеля (II) подействовали избытком раствора серной кислоты, едкого натрия и аммиака. Какие соединения хрома и никеля образуются в каждом из этих случаев? Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций.

Решение. Гидроксид хрома (III) $\text{Cr}(\text{OH})_3$ является амфотерным основанием, поэтому он взаимодействует и с кислотами, и с гидроксидами:





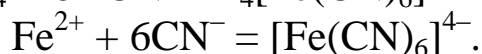
Гидроксид никеля (II) обладает только основными свойствами и с едким натрием не взаимодействует. В серной кислоте и аммиаке он растворяется с образованием комплексных соединений:



Пример 6. Как получить берлинскую лазурь, имея в качестве исходных веществ железный купорос, азотную кислоту и цианистый калий? Напишите молекулярное и ионные уравнения реакций, приводящих к образованию берлинской лазури из указанных веществ.

Решение. В состав берлинской лазури $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ входит железо в степени окисления (+2) и (+3).

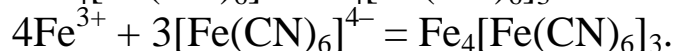
Делим железный купорос FeSO_4 на две части, к первой прибавляем избыток раствора цианистого калия:



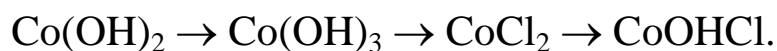
Ко второй части приливаем раствор азотной кислоты для окисления железа от (+2) до (+3):



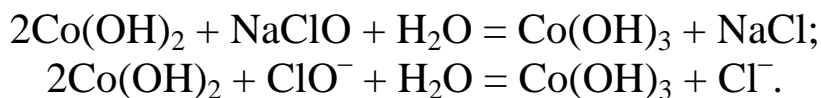
Слив оба раствора, получим нерастворимый в воде осадок берлинской лазури:



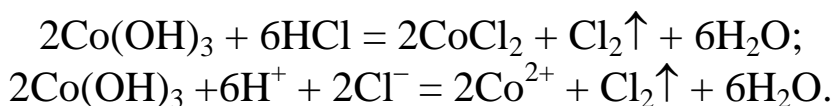
Пример 7. Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций, которые необходимо провести для осуществления следующих превращений:



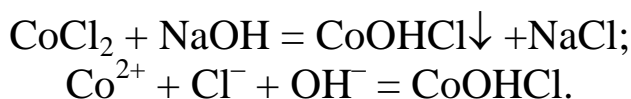
Решение. Окисление гидроксида кобальта (II) гипохлоритом натрия:



При действии кислот на Co(OH)_3 получаются соли кобальта (II), а не кобальта (III):



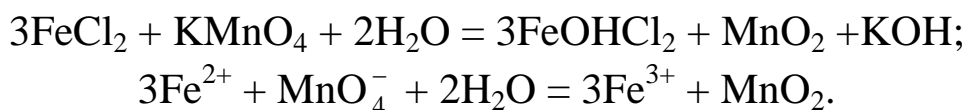
При действии щелочи на раствор соли кобальта (II) при комнатной температуре выпадает осадок основной соли:



Пример 8. Могут ли в растворе существовать совместно следующие вещества: FeCl_2 и KMnO_4 ; NiCl_2 и NaOH ; FeCl_2 и $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$? Составьте уравнения реакций.

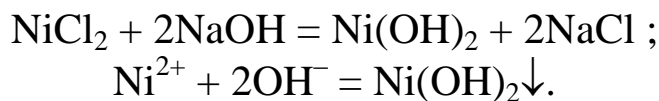
Решение. Указанные пары могут существовать совместно, если между ними не будут протекать окислительно-восстановительные реакции или реакции обмена.

Степень окисления железа в FeCl_2 , равная (+2), – промежуточная, а марганца в KMnO_4 , равная (+7), – высшая. Следовательно, эти вещества будут взаимодействовать, причем KMnO_4 – окислитель, а FeCl_2 – восстановитель. Напишем уравнение реакции:

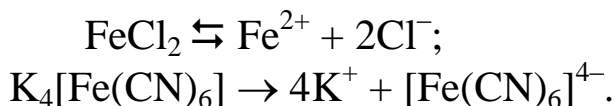


Раствор хлорида никеля содержит только ионы Ni^{2+} и Cl^- . Гидроксид натрия также полностью диссоциирует в растворе на ионы Na^+ и OH^- . При смешивании растворов NiCl_2 и NaOH ионы Ni^{2+} и

ОН⁻ связываются друг с другом и образуют нерастворимый в воде гидроксид никеля (II):



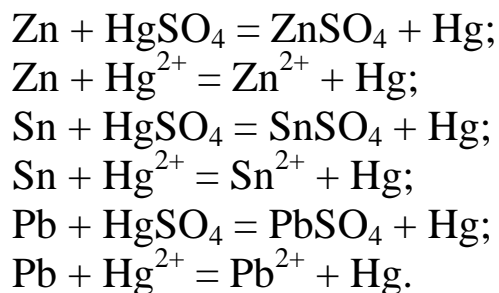
В водном растворе FeCl₂ и K₄[Fe(CN)₆] диссоциируют по уравнениям:



При смешивании растворов никакие комбинации ионов Fe²⁺, K⁺, Cl⁻, [Fe(CN)₆]⁴⁻ не приводят к образованию малорастворимого, летучего или слабодиссоциирующего вещества. Следовательно, никакой реакции не происходит. Итак, в растворе могут существовать совместно только FeCl₂ и K₄[Fe(CN)₆].

Пример 9. Металлическая ртуть часто содержит примеси так называемых «неблагородных» металлов – цинка, олова, свинца. Для их удаления ртуть взбалтывают в насыщенном растворе сульфата ртути. На чем основан такой способ очистки ртути? Выразите происходящие реакции уравнениями.

Решение. Цинк, олово и свинец стоят в ряду напряжений левее ртути. Поэтому они вытесняют ртуть из растворов ее солей. Составим молекулярные и ионные уравнения протекающих реакций:



Задания

231. Серебро не взаимодействует с разбавленной серной кислотой, тогда как в концентрированной оно растворяется. Чем это можно объяснить? Составьте электронные и молекулярные уравнения соответствующей реакции.

232. Составьте уравнения реакций, которые надо провести для осуществления следующих превращений: $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CuCl}_2 \rightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$.

233. Составьте электронные и молекулярные уравнения реакций цинка: а) с раствором гидроксида натрия; б) с концентрированной серной кислотой, учитывая восстановление серы до нулевой степени окисления.

234. Составьте уравнения реакций, которые надо провести для осуществления следующих превращений: $\text{Ag} \rightarrow \text{AgNO}_3 \rightarrow \text{AgCl} \rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl} \rightarrow \text{AgCl}$.

235. При постепенном прибавлении раствора KJ к раствору AgNO_3 образующийся вначале осадок растворяется. Какое комплексное соединение при этом получается? Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения соответствующих реакций.

236. При постепенном прибавлении раствора аммиака к раствору сульфата кадмия образующийся вначале осадок основной соли растворяется. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения соответствующих реакций.

237. При сливании растворов нитрата серебра и цианида калия выпадает осадок, который легко растворяется в избытке KCN . Какое комплексное соединение при этом получается? Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения соответствующих реакций.

238. К какому классу соединений относятся вещества, полученные при действии избытка гидроксида натрия на растворы ZnCl_2 , CdCl_2 , HgCl_2 ? Составьте молекулярные и электронные уравнения соответствующих реакций.

239. При действии на титан концентрированной хлороводородной (соляной) кислотой образуется трихлорид титана, а при действии азотной – осадок метатитановой кислоты. Составьте электронные и молекулярные уравнения соответствующих реакций.

240. При растворении титана в концентрированной серной кислоте последняя восстанавливается минимально, а титан переходит в катион с максимальной степенью окисления. Составьте электронные и молекулярные уравнения реакции.

241. Какую степень окисления проявляют медь, серебро и золото в соединениях? Какая степень окисления наиболее характерна для каждого из них? Иодид калия восстанавливает ионы меди (+2) в соединениях меди со степенью окисления (+1). Составьте электронные и молекулярные уравнения взаимодействия KJ с сульфатом меди.

242. Диоксиды титана и циркония при сплавлении взаимодействуют со щелочами. О каких свойствах оксидов говорят эти реакции? Напишите уравнения реакций между TiO_2 и BaO , ZrO_2 и NaOH . В первой реакции образуется метатитанат, а во второй – ортоцирконат соответствующих металлов.

243. На гидроксиды цинка и кадмия подействовали избытком растворов серной кислоты, гидроксида натрия и аммиака. Какие соединения цинка и кадмия образуются в каждой из этих реакций? Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций.

244. Золото растворяется в царской водке и в селеновой кислоте, приобретая при этом максимальную степень окисления. Составьте электронные и молекулярные уравнения соответствующих реакций.

245. В присутствии влаги и диоксида углерода медь окисляется и покрывается зеленым налетом. Как называется и каков состав образующегося соединения? Что произойдет, если на него подействовать хлороводородной (соляной) кислотой? Напишите уравнения соответствующих реакций. Окислительно-восстановительную реакцию составьте на основании электронных уравнений.

246. Кусок латуни обработали азотной кислотой. Раствор разделили на две части. К одной из них прибавили избыток раствора аммиака, к другой – избыток раствора щелочи. Какие соединения цинка и меди образуются при этом? Составьте уравнения соответствующих реакций.

247. Ванадий получают алюмотермически или кальций термически восстановлением оксида ванадия (V) V_2O_5 . Последний легко растворяется в щелочах с образованием метаванадатов. Напишите уравнения соответствующих реакций. Уравнения окислительно-восстановительных реакций составьте на основании электронных уравнений.

248. Азотная кислота окисляет ванадий до метаванадиевой кислоты. Составьте электронные и молекулярные уравнения реакции.

249. Какую степень окисления проявляет ванадий в соединениях? Составьте формулы оксидов ванадия, отвечающих этим степеням окисления. Как меняются кислотно-основные свойства оксидов ванадия при переходе от низшей к высшей степени окисления. Составьте уравнения реакций: а) V_2O_3 с H_2SO_4 ; б) V_2O_5 с NaOH .

250. При внесении цинка в подкисленный серной кислотой раствор метаванадата аммония NH_4VO_3 желтая окраска постепенно переходит в фиолетовую за счет образования сульфата ванадия (+2). Составьте электронные и молекулярные уравнения реакции.

251. Хромит калия окисляется бромом в щелочной среде. Зеленая окраска раствора переходит в желтую. Составьте электронные и молекулярные уравнения реакции. Какие ионы обуславливают начальную и конечную окраску раствора?

252. Составьте электронные и молекулярные уравнения реакций: а) растворения молибдена в азотной кислоте; б) растворения вольфрама в щелочи в присутствии кислорода. Учтите, что молибден и вольфрам приобретают высшую степень окисления.

253. При сплавлении хромита железа $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ с карбонатом натрия в присутствии кислорода хром (+3) и железо (+2) окисляются и приобретают соответственно степени окисления (+6) и (+3). Составьте электронные и молекулярные уравнения реакции.

254. К подкисленному серной кислотой раствору дихромата калия прибавили порошок алюминия. Через некоторое время оранжевая окраска раствора перешла в зеленую. Составьте электронные и молекулярные уравнения реакции.

255. Хром получают методом алюмотермии из его оксида (III), а вольфрам восстановлением оксида вольфрама (VI) водородом. Составьте электронные и молекулярные уравнения соответствующих реакций.

256. Составьте уравнения реакций, которые надо провести для осуществления превращений: $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{Na}_2\text{CrO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{CrCl}_3$. Уравнение окислительно-восстановительной реакции напишите на основании электронных уравнений.

257. Марганец азотной кислотой окисляется минимально, а рений максимально. Какие соединения при этом получаются? Составьте электронные и молекулярные уравнения соответствующих реакций.

258. Хлор окисляет манганат калия K_2MnO_4 . Какое соединение при этом получается? Как меняется окраска раствора в результате этой реакции? Составьте электронные и молекулярные уравнения.

259. Как меняется степень окисления марганца при восстановлении KMnO_4 в кислой, нейтральной и щелочной средах? Составьте электронные и молекулярные уравнения реакции между KMnO_4 и KNO_2 в нейтральной среде.

260. На основании электронных уравнений составьте уравнение реакции получения манганата калия K_2MnO_4 сплавлением оксида марганца (IV) с хлоратом калия KClO_3 в присутствии гидроксида калия. Хлорат восстанавливается максимально.

261. Почему оксид марганца (IV) может проявлять и окислительные, и восстановительные свойства? Исходя из электронных уравнений, составьте уравнения реакций: а) $\text{MnO}_2 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 =$; б) $\text{MnO}_2 + \text{KNO}_3 + \text{KOH} =$.

262. Для получения хлора в лаборатории смешивают оксид марганца (IV) с хлоридом натрия в присутствии концентрированной серной кислоты. Составьте электронные и молекулярные уравнения этой реакции.

263. Составьте уравнения реакций, которые надо провести для осуществления следующих превращений: $\text{Fe} \rightarrow \text{FeSO}_4 \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3$. Уравнения окислительно-восстановительных реакций напишите на основании электронных уравнений.

264. Какую степень окисления проявляет железо в соединениях? Как можно обнаружить ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} в растворе? Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций.

265. Чем отличается взаимодействие гидроксидов кобальта (III) и никеля (III) с кислотами от взаимодействия гидроксида железа (III) с кислотами? Составьте электронные и молекулярные уравнения соответствующих реакций.

266. Могут ли в растворе существовать совместно следующие вещества: а) FeCl_3 и SnCl_2 ; б) FeSO_4 и NaOH ; в) FeCl_3 и $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$? Для взаимодействующих веществ составьте уравнения реакций.

267. Составьте уравнения реакций, которые надо провести для осуществления превращений $\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_3$. Уравнения окислительно-восстановительных реакций напишите на основании электронных уравнений.

268. Составьте электронные и молекулярные уравнения реакции: а) растворения платины в царской водке; б) взаимодействия осмия с фтором. Платина окисляется до степени окисления (+4), а осмий – до (+8).

269. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций, которые надо провести для осуществления следующих превращений: $\text{Fe} \rightarrow \text{FeCl}_2 \rightarrow \text{Fe}(\text{CN})_2 \rightarrow \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

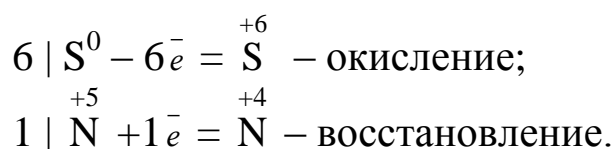
270. Феррат калия K_2FeO_4 образуется при сплавлении Fe_2O_3 с калийной селитрой KNO_3 в присутствии KOH . Составьте электронные и молекулярное уравнение реакции.

13. Элементы V группы

Пример 1. На основании электронных уравнений составьте уравнение реакции взаимодействия серы с азотной кислотой, учитывая, что сера окисляется максимально, а азот восстанавливается минимально.

Решение. Определим, какие вещества могут образовываться в результате реакции. Сера в своих соединениях проявляет следующие степени окисления: -2 , $+2$, $+4$, $+6$. Максимальная степень окисления $+6$, она реализуется в следующих соединениях: серной кислоте, триоксиде серы и сульфатах. В кислой среде образуется серная кислота.

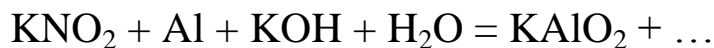
Для азота характерны степени окисления -3 , $+1$, $+2$, $+3$, $+4$, $+5$. В азотной кислоте степень окисления равна $(+5)$, а так как азот восстанавливается минимально, то он принимает один электрон и приобретает степень окисления $+4$. Устойчивым соединением азота с такой степенью окисления является NO_2 . Электронные уравнения:



Уравнение реакции взаимодействия серы с азотной кислотой



Пример 2. Напишите формулы и назовите оксиды азота, укажите степени окисления азота в каждом из них. Какой из этих оксидов более сильный окислитель? На основании электронных уравнений закончите уравнение реакции, учитывая, что азот приобретает минимальную степень окисления:

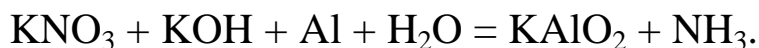


Решение.

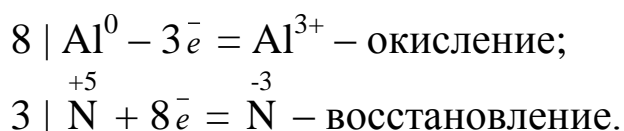
Формула	Наименование оксида	Степени окисления
N_2O	оксид азота (I)	+1
NO	оксид азота (II)	+2
N_2O_3	оксид азота (III)	+3
NO_2	оксид азота (IV)	+4
N_2O_5	оксид азота (V)	+5.

Наиболее сильным окислителем является оксид азота (V), так как в этом соединении азот имеет максимальную степень окисления.

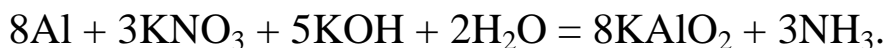
Определим, какие вещества образуются в результате реакции, приведенной в условии задачи. Минимальная степень окисления азота -3 . Она реализуется в аммиаке и ионе аммония NH_4^+ . Среда щелочная, следовательно, образуется аммиак:



Составим электронные уравнения:



С учетом коэффициентов, уравнение реакции будет иметь вид:



Задания

271. Значение азота и фосфора как биогенных элементов. Чем обусловлен дефицит азота и фосфора в культурных почвах? Рассчитайте процентное содержание P_2O_5 в простом суперфосфате.

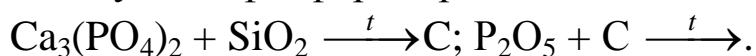
272. Строение атома азота, особенности его валентных состояний в сравнении с валентностями фосфора и мышьяка. Чем обусловлена прочность молекулы азота и проблема связывания азота?

273. Напишите уравнения реакций и укажите условия получения аммиака в лаборатории и технике. Закончите уравнения реакций: $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$; $\text{NH}_3 + \text{HI} \rightarrow$; $\text{NH}_4\text{NO}_3 \xrightarrow{t} \rightarrow$.

274. Расскажите, как и для чего получают в промышленности азотную кислоту. Особенности взаимодействия азотной кислоты с металлами. Приведите уравнения реакций, иллюстрирующих эти свойства.

275. Перечислите основные виды азотных удобрений. Рассчитайте процентное содержание азота в удобрениях, содержащих азот в нитратной форме.

276. Перечислите кислородные кислоты фосфора. Дайте их сравнительную характеристику. Закончите уравнения реакций, с помощью которых получают фосфор в промышленности:



277. Какие фосфорные удобрения вам известны? Почему преципитаты и фосфориты рекомендуется применять на кислых почвах? Ответ подтвердите уравнениями реакций.

278. Какие элементы V группы являются микроэлементами? В каких дозах (в сравнении с макроэлементами) вносят в почву микроэлементы? Закончите уравнения реакций:



279. Особенности химии мышьяка. Какие соединения мышьяка применяют в сельском хозяйстве?

280. Опишите химические и физические свойства металлов V группы побочной подгруппы, обуславливающие применение их в технике.

14. Химическая идентификация

Задания

281. Что такое качественная реакция? Опишите главные особенности качественных реакций (специфичность, интенсивность, чувствительность). Что такое частная реакция? Перечислите частные реакции на ион Fe^{2+} .

282. Какие катионы относятся к I аналитической группе? Охарактеризуйте свойства этих катионов (растворимость их оснований и солей). Укажите положение металлов, образующих катионы I группы в Периодической системе. Напишите уравнения основных частных реакций иона Na^+ .

283. Какие катионы относятся ко II аналитической группе? Укажите положение металлов, образующих эти катионы, в Периодической системе. Напишите уравнения основных частных реакций ионов Ba^{2+} .

284. Перечислите катионы, относящиеся к III аналитической группе. Охарактеризуйте свойства этих катионов (растворимость их оснований и солей). Напишите реакцию взаимодействия иона Al^{3+} с групповым реактивом этой группы.

285. Опишите, как проводится систематический анализ катионов. Напишите уравнения реакций, соответствующих предварительным испытаниям.

286. Перечислите катионы, относящиеся к IV аналитической группе, охарактеризуйте свойства этих катионов. Напишите частные реакции иона Si^{2+} .

287. Что такое групповой реактив? Перечислите групповые реактивы на катионы II, III, IV аналитических групп. Напишите реакции взаимодействия группового реактива соответствующей группы с ионами Ba^{2+} , Fe^{2+} , Pb^{2+} .

288. Какие анионы относятся к I аналитической группе? Охарактеризуйте их свойства. Напишите реакции открытия иона SO_4^{2-} .

289. Какие анионы относятся ко II аналитической группе? Охарактеризуйте их свойства. Напишите реакции открытия ионов Br^- .

290. Какие анионы относятся к III аналитической группе? Охарактеризуйте их свойства. Напишите реакцию взаимодействия иона NO_3^- с FeSO_4 .

291. Опишите основные методы объемного анализа. Рассчитайте, сколько концентрированной хлороводородной кислоты плотностью 1,19 надо взять для приготовления 1 л 0,1 н. раствора.

292. Какие индикаторы применяются при определениях методом нейтрализации? Что такое область перехода индикатора? Какую окраску имеет метилоранж при $\text{pH} < 3,1$, $\text{pH} > 4,4$? Рассчитайте, сколько граммов гидроксида натрия содержится в 1 мл 0,5 н. его раствора?

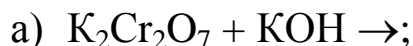
293. Какие растворы называются приготовленными? Что такое титрование, эквивалентная точка титрования? Что называется титром? Титр раствора Na_2CO_3 равен 0,00530 г/мл. Сколько граммов Na_2CO_3 содержится в 250 мл этого раствора?

294. Что лежит в основе определений методом редоксиметрии? Как подразделяются эти методы? Какие рабочие растворы применяются при титровании методом перманганатометрии, иодометрии? Составьте уравнение реакции взаимодействия KMnO_4 с FeSO_4 в сернокислом растворе и рассчитайте, сколько граммов KMnO_4 потребуется для окисления 20 г FeSO_4 в данных условиях.

295. Что называется эквивалентом? Как рассчитывается эквивалент кислот и оснований при реакции нейтрализации, при окислительно-восстановительной реакции? Определите нормальность раствора йода и его титр, если на титрование 23 мл йода пошло 10,67 мл 0,056 н. раствора тиосульфата натрия.

296. Напишите уравнения реакций между перманганатом калия и сульфитом калия в кислой, щелочной и нейтральной средах, и рассчитайте эквивалент окислителя и восстановителя.

297. Как проводятся количественные определения хроматометрическим методом? Закончите уравнения реакции и рассчитайте эквивалент $K_2Cr_2O_7$ в этих реакциях:



298. Укажите, какие индикаторы и почему можно применить при титровании:

а) сильной кислоты сильным основанием;

б) сильной кислоты слабым основанием;

в) слабой кислоты слабым основанием;

г) слабой кислоты сильным основанием.

Рассчитайте, чему равны титры:

а) 1 н. раствора HCl ; б) 0,1 н. раствора NH_4OH ; в) 0,01 н. раствора H_3PO_4 .

299. Опишите ход определения жесткости воды комплексонометрическим методом. Чему равна жесткость воды, если на титрование 100 мл воды потребовалось 5 мл 0,1 н. трилона Б?

300. Что лежит в основе хроматографического метода анализа? Где он применяется?

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Интенсификация производственных процессов и повышение качества конечного продукта достигается использованием новейших достижений науки. Именно тесная связь между наукой и практикой является важным условием осуществления научно-технического процесса, который предусматривает всемерное развитие химической промышленности, использование во всех отраслях народного хозяйства достижений современной химии.

Химия, как и другие современные науки, постоянно развивается и совершенствуется. Студенты, обучающиеся по направлению подготовки 35.03.06 «Агроинженерия», должны обладать достаточными знаниями в области химии, чтобы затем использовать их в своей работе. Данное учебное пособие дает студентам возможность овладеть техникой химических расчетов, выработать навыки самостоятельного решения задач.

В учебном пособии сжато, но без информационной потери материала, рассмотрены основные разделы этого предмета

В курсе общей химии осуществляется знакомство с основными теоретическими положениями химической науки: строением вещества, химической термодинамикой, химической кинетикой, методами исследования и химического анализа, реакционной способностью веществ и другими. Все это необходимо знать, чтобы целенаправленно управлять химическим процессом для получения веществ с заранее заданными свойствами.

Наличие теоретической части в каждом разделе и примеров решения типовых задач, дают надежду, что настоящее учебное пособие будет полезным для студентов всех форм обучения.

Основной вид учебных занятий студентов-заочников – самостоятельная работа над учебными материалами. По курсу общей химии она складывается из следующих элементов: изучение материала по учебникам и учебным пособиям и выполнении контрольной работы.

Пользуясь пособием, студенты могут самостоятельно выполнить контрольную работу, так как перед каждым заданием приведены примеры решения задач, а в первой части данного пособия студенты могут найти ответы на поставленные вопросы.

Наличие второй части учебного пособия позволит студентам закрепить теоретическую часть.

Химия, как и другие современные науки, постоянно развивается и совершенствуется. Предлагаемое издание способствует в дальнейшем более глубокому пониманию студентами специальных курсов.

Химия занимает важное место в системе подготовки специалистов для различных областей промышленности и специальных технических дисциплин.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глинка, Н.Л. Общая химия: учеб. пособие / Н.Л. Глинка; под ред. А.И. Ермакова. – М.: Интеграл-Пресс, 2009. – 728 с.
2. Гольбрайх, З.Е. Сборник задач и упражнений по химии / З.Е. Гольбрайх, Е.И. Маслов. – М.: Астрель, 2004. – 383 с.
3. Иванова, М.А. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа: учеб. пособие / М.А. Иванова, М.В. Белоглазов, И.В. Богомолова. – М.: РИОР, 2006. – 289 с.
4. Глинка, Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии: учеб. пособие / Н.Л. Глинка; под ред. В.А. Рабиновича, Х.М. Рубиной. – М.: Интеграл-Пресс, 2009. – 240 с.
5. Коровин, Н.В. Лабораторные работы по химии / Н.В. Коровин, Э.И. Мигулина, Н.Г. Рыжова. – М.: Высш. шк., 2001. – 256 с.
6. Коровин, Н.В. Общая химия / Н.В. Коровин. – 7-е изд., испр. – М.: Высш. шк., 2006. – 556 с.
7. Хомченко, Г.П. Неорганическая химия: учеб. / Г.П. Хомченко, И.К. Цитович. – М.: Высш. шк., 2009. – 463 с.
8. Цитович, И.К. Курс аналитической химии / И.К. Цитович. – М.: Высш. шк., 2009. – 496 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица П.1 – Термодинамические характеристики некоторых веществ

Вещество	Состояние	ΔH° , кДж/моль	S° , Дж/моль · К	ΔG° , кДж/моль
1	2	3	4	5
N ₂	г	0	199,90	0
NO ₂	г	+33,92	240,22	+51,50
NO	г	91,25	210,60	-86,58
N ₂ O	г	81,60	219,90	104,20
N ₂ O ₃	г	86,60	314,30	140,60
N ₂ O ₄	г	9,66	304,30	98,29
N ₂ O ₄	ж	13,30	209,30	98,00
N ₂ O ₅	к	-41,80	113,00	-134,00
NH ₃	г	-46,19	192,60	-16,71
NH ₃	ж	-	140,60	327,20
NH ₄ Cl	к	-314,20	95,80	-203,20
NaOH	к	-425,60	64,40	-380,70
NaOH	р	-470,00	48,10	-419,20
Na ₂ O	к	-416,00	75,27	-377,10
Na ₂ CO ₃	к	-1131,00	136,40	-1047,50
Na ₂ SiO ₃	к	-1525,40	113,800	-1427,70
PH ₃	г	5,44	210,10	13,40
H ₃ PO ₄	р	-1288,30	-158,10	-1142,60
H ₃ PO ₄	к	-1279,00	110,50	-1119,10
Al	к	0	29,42	0
Al ₂ O ₃	к	-1676,00	50,92	-1582,00
Al(OH) ₃	к	-1315,00	70,10	-1157,00
Al ₂ (SO ₄) ₃	к	-3442,20	239,20	-3101,00
AlF ₃	к	-1510,00	66,48	-1432,00
Al ₂ S ₃	к	-723,40	96,00	-492,50
Fe	к	0	27,13	0
Fe ₂ O ₃	к	-822,20	87,40	-740,28
FeO	к	-272,40	60,75	-244,30
Fe ₃ O ₄	к	-1117,10	146,20	-1014,20
FeS	к	-100,40	60,29	-100,80
H ₂	г	0	130,52	0
O ₂	г	0	204,82	0
Cu	к	0	33,15	0
CuO	к	-162,00	42,63	-129,40
Cu ₂ O	к	-173,20	92,93	-150,20

Продолжение табл. П.1

1	2	3	4	5
CuS	к	-53,10	66,50	-53,60
Cu ₂ S	к	-79,50	121,00	-86,32
CuBr	к	-103,50	96,11	-99,58
CuBr ₂	к	-143,00	146,00	-131,10
CuCO ₃	к	-595,40	88,00	-518,30
CuSO ₄	к	-770,90	109,00	-661,80
CuSO ₄ ·5H ₂ O	к	-2275,40	300,00	-1879,90
S _(ромб.)	к	0	31,90	0
SO ₂	г	-296,90	248,10	-300,20
SO ₃	г	-396,10	256,40	-370,00
H ₂ S	г	-21,00	205,70	-33,80
H ₂ S	р	-39,75	121,30	-27,90
H ₂ SO ₄	р	-81,42	156,90	-690,30
H ₂ O	ж	-286,00	70,80	-237,24
H ₂ O	г	-241,80	188,72	-228,60
Cr ₂ O ₃	к	-1140,00	81,20	-1059,00
HCl	р	-91,80	186,80	-94,80
Mg)	к	-601,80	26,90	-569,60
Mg(OH) ₂	к	-924,70	63,14	833,70
MgCl ₂	к	-641,10	89,80	-591,60
H ⁺	р	0		0
OH ⁻	р	-229,80	-2,52	-37,60
LiH	к	-487,20	42,80	-442,20
Li ₃ N	к	-47,50	9,00	-
Li ₂ C ₂	к	-14,20	14,00	-
Li ₂ O	к	-595,80	37,89	-562,10
FeSO ₄	к	-970,20	110,20	-865,20
F ₂	г	0	202,70	0
Ca	к	0	41,63	-2118,90
CaC ₂	к	-62,80	70,30	-67,80
Ca(OH) ₂	к	-986,60	76,10	-896,80
CaO	к	-635,50	39,70	-604,20
CaCO ₃	к	-1207,00	88,70	-1127,70
C	к	1,83	2,36	2,83
CO	г	-110,52	197,54	137,14
C ₂ H ₂	г	226,17	200,97	208,62
CO ₂	г	-385,20	214,62	-394,38
HF	г	-270,70	173,70	-272,80
C ₂ H ₆	г	-85,94	229,50	-32,90
C ₂ H ₅ OH	ж	-277,60	160,70	-174,80

1	2	3	4	5
Ti	к	0	30,60	0
TiCl ₄	г	-763,20	352,23	-726,12
Si	к	0	18,80	0
SiO ₂	к	-908,30	42,70	-854,20
V	к	0	28,90	0
V ₂ O ₅	к	-1552,00	131,00	-1421,20
W	к	0	32,70	0
WO ₃	к	-842,70	75,94	-763,90
GeCl ₄	ж	-569,00	251,00	-497,00
GeO ₂	к	-554,70	55,27	-500,80

Таблица П.2 – Константы диссоциации слабых электролитов

Название электролита	Химическая формула	Константа диссоциации
Азотистая кислота	HNO ₂	$K = 4,0 \cdot 10^{-4}$
Пероксид водорода	H ₂ O ₂	$K_1 = 2,6 \cdot 10^{-12}; K_2 = 2,0 \cdot 10^{-25}$
Кремниевая кислота	H ₂ SiO ₃	$K_1 = 2,2 \cdot 10^{-10}; K_2 = 1,0 \cdot 10^{-12}$
Сернистая кислота	H ₂ SO ₃	$K_1 = 1,6 \cdot 10^{-2}; K_2 = 6,3 \cdot 10^{-2}$
Сероводород	H ₂ S	$K_1 = 6,0 \cdot 10^{-2}; K_2 = 1,0 \cdot 10^{-14}$
Ортофосфорная кислота	H ₃ PO ₄	$K_1 = 7,5 \cdot 10^{-3}; K_2 = 6,3 \cdot 10^{-8}; K_3 = 1,3 \cdot 10^{-12}$
Угольная кислота	H ₂ CO ₃	$K_1 = 4,5 \cdot 10^{-7}; K_2 = 4,7 \cdot 10^{-11}$
Уксусная кислота	CH ₃ COOH	$K = 1,8 \cdot 10^{-5}$
Фтороводород	HF	$K = 6,6 \cdot 10^{-4}$
Циановодород (синильная кислота)	HCN	$K = 7,8 \cdot 10^{-10}$
Гидроксид аммония	NH ₄ OH	$K = 1,8 \cdot 10^{-5}$

Таблица П.3 – Растворимость солей и оснований в воде

Катион	Анион											
	Cl^-	Br^-	I^-	NO_3^-	CH_3COO^-	S^{2-}	SO_3^{2-}	SO_4^{2-}	CO_3^{2-}	SiO_3^{2-}	PO_4^{3-}	OH^-
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Li^+	P	P	P	P	P	P	P	P	P	H	H	P
Na^+	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
K^+	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
NH_4^+	P	P	P	P	P	P	P	P	P	–	P	P
Cu^{2+}	P	P	–	P	P	H	H	P	–	–	H	H
Ag^+	H	H	H	P	P	H	H	M	H	–	H	–
Mg^{2+}	P	P	P	P	P	–	H	P	H	H	H	H
Ca^{2+}	P	P	P	P	P	P	H	M	H	H	H	M
Sr^{2+}	P	P	P	P	P	P	H	H	H	H	H	M
Ba^{2+}	P	P	P	P	P	P	H	H	H	H	H	P
Zn^{2+}	P	P	P	P	P	H	H	P	H	H	H	H
Hg^{2+}	P	M	H	P	P	H	–	P	–	–	H	–
Al^{3+}	P	P	P	P	P	–	–	P	–	H	H	H
Sn^{2+}	P	P	P	–	–	H	–	P	–	–	H	H
Pb^{2+}	M	M	H	P	P	H	H	H	H	H	H	H
Bi^{3+}	–	–	–	P	–	H	H	–	H	–	H	H
Cr^{3+}	P	P	P	P	–	–	–	P	–	–	H	H
Mn^{2+}	P	P	H	–	P	H	H	P	H	H	H	H
Fe^{3+}	P	P	–	P	–	H	–	P	–	H	H	H
Fe^{2+}	P	P	P	P	P	H	H	P	H	H	H	H

Примечание: P – растворимое вещество; M – малорастворимое вещество; H – практически нерастворимое вещество; прочерк означает, что вещество не существует или разлагается водой.

Таблица П.4 – Ряд стандартных электродных потенциалов металлов

Электрод	Электродная реакция	E^0 , В
Li^+/Li	$\text{Li}^+ + \bar{e} = \text{Li}$	-3,045
K^+/K	$\text{K}^+ + \bar{e} = \text{K}$	-2,925
Rb^+/Rb	$\text{Rb}^+ + \bar{e} = \text{Rb}$	-2,925
Cs^+/Cs	$\text{Cs}^+ + \bar{e} = \text{Cs}$	-2,923
Ba^{2+}/Ba	$\text{Ba}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ba}$	-2,906
Ca^{2+}/Ca	$\text{Ca}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ca}$	-2,866
Na^+/Na	$\text{Na}^+ + \bar{e} = \text{Na}$	-2,714
Mg^{2+}/Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Mg}$	-2,363
Be^{2+}/Be	$\text{Be}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Be}$	-1,847
Al^{3+}/Al	$\text{Al}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Al}$	-1,662
Mn^{2+}/Mn	$\text{Mn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Mn}$	-1,179
Zn^{2+}/Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Zn}$	-0,763
Cr^{3+}/Cr	$\text{Cr}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Cr}$	-0,744
Fe^{2+}/Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Fe}$	-0,440
Cd^{2+}/Cd	$\text{Cd}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cd}$	-0,403
Co^{2+}/Co	$\text{Co}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Co}$	-0,277
Ni^{2+}/Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ni}$	-0,250
Sn^{2+}/Sn	$\text{Sn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Sn}$	-0,136
Pb^{2+}/Pb	$\text{Pb}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Pb}$	-0,126
$2\text{H}^+/\text{H}_2$	$2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2$	0,000
Cu^{2+}/Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cu}$	+0,337
Ag^+/Ag	$\text{Ag}^+ + \bar{e} = \text{Ag}$	+0,799
Hg^{2+}/Hg	$\text{Hg}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Hg}$	+0,854
Pd^{2+}/Pd	$\text{Pd}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Pd}$	+0,987
Pt^{2+}/Pt	$\text{Pt}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Pt}$	+1,190
Au^{3+}/Au	$\text{Au}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Au}$	+1,498

Химия

Учебное пособие

Демина Ольга Васильевна

Головнева Ирина Ивановна

Электронное издание

Редактор М.М. Ионина

Подписано в свет 01.07.2019. Регистрационный номер 245
Редакционно-издательский центр Красноярского государственного аграрного университета
660017, Красноярск, ул. Ленина, 117
e-mail: rio@kgau.ru