



Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова»

Л.Г. Коляда
Л.Г. Тарасюк

ХИМИЯ

Допущено
Министерством образования и науки Челябинской области
в качестве учебного пособия

Магнитогорск
2015

УДК 54(075.8)

Рецензенты:

Доктор педагогических наук, профессор
ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный
технический университет им. Г.И. Носова»

В.П. Ушачев

Кандидат химических наук, доцент
ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный университет»

В.А. Дозоров

Коляда Л.Г.

Химия [Электронный ресурс] : учебное пособие / Людмила Григорьевна Коляда, Елена Владимировна Тарасюк ; ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова». – Изд. 2-е, подгот. по печ. изд. 2013 г. - Электрон. текстовые дан. (1,46 Мб). – Магнитогорск : ФГБОУ ВПО «МГТУ», 2015. – 1 электрон. опт. диск (CD-R). – Систем. требования : IBM PC, любой, более 1 GHz ; 512 Мб RAM ; 10 Мб HDD ; MS Windows XP и выше ; Adobe Reader 8.0 и выше ; CD/DVD-ROM дисковод ; мышь. – Загл. с титул. экрана.

Учебное пособие по дисциплине «Химия» охватывает основные разделы курса химии: периодическая система элементов, строение атома и химическая связь, кислотно-основные свойства веществ, энергетика химических процессов, химическая кинетика и равновесие, растворы, дисперсные системы, электрохимические процессы. Каждый раздел включает в себя теоретическое введение, примеры решения типовых задач, задачи для самостоятельного решения, справочный материал.

Предназначено для студентов заочной формы обучения технических (нехимических) направлений и специальностей высших учебных заведений.

УДК 54(075.8)

© Коляда Л.Г., Тарасюк Е.В., 2013

© ФГБОУ ВПО «Магнитогорский
государственный технический
университет им. Г.И.Носова», 2013

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	5
1. Периодическая система элементов. Строение атома	6
Решение типовых задач	8
Контрольные задания	10
2. Химическая связь	11
Решение типовых задач	16
Контрольные задания	16
3. Кислотно-основные свойства веществ	18
3.1. Оксиды	19
3.2. Кислоты	21
3.3. Основания	23
3.4. Соли	25
Решение типовых задач	29
Контрольные задания	30
4. Химическая термодинамика	31
Решение типовых задач	34
Контрольные задания	36
5. Химическая кинетика и химическое равновесие	39
5.1. Химическая кинетика	39
Решение типовых задач	42
Контрольные задания	43
5.2. Химическое равновесие	46
Решение типовых задач	48
Контрольные задания	48
6. Растворы	50
6.1. Способы выражения концентрации растворов	50
Решение типовых задач	53
Контрольные задания	56
6.2. Электролитическая диссоциация	58
Решение типовых задач	63
Контрольные задания	64
6.3. Гидролиз солей	67
Решение типовых задач	70
Контрольные задания	71
6.4. Производство растворимости	73
Решение типовых задач	74
Контрольные задания	76
7. Коллоидно-дисперсные системы	78
Решение типовых задач	80
Контрольные задания	82

8. Окислительно-восстановительные свойства веществ	83
Решение типовых задач	88
Контрольные задания	92
9. Электрохимические системы	97
9.1. Электродный потенциал. Ряд напряжений. Гальванический элемент	97
9.2. Электролиз. Законы Фарадея	99
9.3. Коррозия металлов	103
Решение типовых задач	105
Контрольные задания	107
10. Химические элементы и их соединения	111
10.1. s-элементы периодической системы	112
10.2. p-элементы периодической системы	112
10.3. d-элементы периодической системы	114
Вопросы к экзамену по курсу «Химия»	116
Библиографический список	120
Приложение 1	121
Приложение 2	122
Приложение 3	123
Приложение 4	124
Приложение 5	125
Приложение 6	127

ВВЕДЕНИЕ

Учебное пособие по дисциплине «Химия» предназначено для студентов заочной формы обучения технических (нехимических) направлений и специальностей высших учебных заведений. Данное учебное пособие охватывает основные разделы курса химии технических направлений и специальностей вузов: периодическая система элементов, строение атома и химическая связь, кислотно-основные свойства веществ, энергетика химических процессов, химическая кинетика и равновесие, растворы, дисперсные системы, окислительно-восстановительные и электрохимические процессы.

Каждый раздел включает в себя теоретическое введение, примеры решения типовых задач, задачи для самостоятельного решения, включая многовариантные задачи, справочный материал.

Основной вид учебных занятий студентов заочной формы обучения – самостоятельная работа над учебным материалом. В курсе химии он складывается из следующих элементов: изучение дисциплины по учебникам и учебным пособиям; выполнение лабораторного практикума и контрольных заданий; консультации; посещение лекций; сдача зачета по лабораторному практикуму; сдача экзамена по всему курсу.

В процессе изучения курса химии студент должен выполнить контрольную работу. К выполнению контрольной работы можно приступить только после усвоения теоретического материала и решения типовых задач, приведенных в данном пособии или рекомендованной литературе.

Контрольная работа должна быть выполнена в отдельной тетради и аккуратно оформлена. Перед выполнением каждой задачи должны быть приведены условия задач. При решении задач нужно приводить весь ход решения и математические преобразования. Работа должна быть представлена в университет на рецензирование. Если контрольная работа не зачтена, то в соответствии с указаниями рецензента надо повторно выполнить незачтенные задания. В случае затруднений при изучении курса следует обращаться за консультацией к преподавателю, рецензирующему контрольную работу.

В учебное пособие включены вопросы для подготовки к экзамену. К сдаче экзамена допускаются студенты, которые выполнили контрольную работу, лабораторные работы и сдали зачет по лабораторному практикуму.

1. ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ. СТРОЕНИЕ АТОМА

Строение атома. С точки зрения квантовой механики состояние электрона в атоме можно представить в виде электронного облака определенной формы, которое называют **атомной орбиталью** (АО). АО – это область пространства, в котором наиболее вероятно нахождение электрона. Размеры, форма и расположение АО в пространстве вокруг ядра атома определяются четырьмя квантовыми числами.

Главное квантовое число (n) характеризует энергию электрона – его энергетический уровень. Оно принимает целочисленные значения: $n = 1, 2, 3, 4, \dots$. Чем больше n , тем выше энергия электрона, тем дальше находится он от ядра атома. При $n = 1$ электрону соответствует самое низкое энергетическое состояние.

Орбитальное квантовое число (ℓ) определяет форму атомной орбитали. Энергетический уровень расщеплен на подуровни, поэтому орбитальное квантовое число характеризует энергию электрона на подуровне. Орбитальные квантовые числа принимают значения от 0 до $(n - 1)$. Обычно подуровни обозначаются буквами.

Орбитальное квантовое число (ℓ)	0	1	2	3
Энергетический подуровень	s	p	d	f

Магнитное квантовое число (m_ℓ) характеризует ориентацию орбитали в пространстве. Оно принимает значения от $-\ell \dots 0 \dots +\ell$. Например, если $\ell = 2$, то m_ℓ имеет значения $-2, -1, 0, +1, +2$ – пять вариантов ориентации орбитали в пространстве. Условно АО обозначают в виде клетки:

- для s-подуровня имеется одна АО ;
- для p-подуровня – три АО ;
- для d-подуровня – пять АО ;
- для f-подуровня – семь АО .

Спиновое квантовое число (m_s) характеризует вращение электрона вокруг собственной оси. Спиновое квантовое число имеет только два значения:

- $+1/2$ – вращение по часовой стрелке;
- $-1/2$ – вращение против часовой стрелки.

Графически электрон обозначают вертикальной стрелкой \uparrow . Электроны с разными спинами – противоположно направленными стрелками $\uparrow\downarrow$.

Система четырех квантовых чисел позволяет установить, как распределяются по уровням, подуровням и орбиталям электроны атома. Распределение электронов по атомным орбиталям происходит в соответствии с определенными закономерностями: принципом Паули, правилами Клечковского и Гунда.

Принцип Паули: в атоме не может быть двух электронов, для которых одинаковы значения всех четырех квантовых чисел. На одной АО может находиться не более двух электронов с противоположными спинами.

Правило Клечковского: заполнение подуровней происходит в порядке возрастания суммы квантовых чисел $(n + \ell)$, а при равной сумме $(n + \ell)$ в порядке возрастания числа n .

$1s \rightarrow 2s \rightarrow 2p \rightarrow 3s \rightarrow 3p \rightarrow 4s \rightarrow 3d \rightarrow 4p \rightarrow 5s \rightarrow 4d \rightarrow 5p \rightarrow 6s \rightarrow 4f \rightarrow 5d \rightarrow 6p \rightarrow 7s \rightarrow 5f \rightarrow 6d \dots$

Правило Гунда: электроны располагаются в атоме так, чтобы суммарный спин был максимальным, т.е. при заполнении орбиталей электроны располагаются по одному, затем орбитали заполняются вторыми электронами с противоположными спинами.

Периодическая система химических элементов Д.И.Менделеева. Строение периодической системы элементов строго соответствует строению атомов химических элементов. Основные закономерности:

1. **Порядковый номер** элемента равен заряду ядра атома и общему числу электронов в атоме.

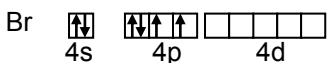
2. **Номер периода** определяет число энергетических уровней в атоме элемента данного периода, на которых имеются электроны.

3. **Номер группы** определяет максимально возможное число валентных электронов. По вертикали периодическая система делится на восемь групп. Каждая группа подразделяется на две подгруппы – **главную** и **побочную**. Если элемент принадлежит к главной подгруппе, то число электронов на внешнем уровне равно номеру группы. Если элемент принадлежит к побочной подгруппе, то число электронов на внешнем уровне, как правило, равно 2. У некоторых элементов происходит провал электрона с внешнего на предвнешний уровень – Cr, Cu, Ag, Au, Pt и др., т.е. на внешнем

уровне находится 1 электрон, а другой переходит на предвнешний уровень.

4. Электронное семейство. Все элементы периодической системы принадлежат к четырем электронным семействам: s, p, d, f. Это определяется тем, какой подуровень элемента заполняется электронами последним. Любой период начинается с заполнения s-подуровня, поэтому первые два элемента принадлежат к s-семейству. Последние шесть элементов каждого периода принадлежат к p-семейству. В побочных подгруппах находятся d- и f-элементы.

Зная порядковый номер элемента, можно написать электронную формулу атома – распределение всех имеющихся в атоме электронов по энергетическим уровням и орбиталиям. Кроме электронной формулы составляют электронно-графические формулы. Например, в атоме брома распределение электронов внешнего энергетического уровня по орбиталиям следующее:



Металлические свойства проявляют элементы, на высшем энергетическом уровне которых число электронов меньше номера внешнего энергетического уровня. Это все d- и f-элементы, s-элементы (кроме водорода и гелия), некоторые p-элементы.

Неметаллические свойства проявляют элементы, у атомов которых на внешнем энергетическом уровне число электронов больше номера этого уровня.

Если число электронов внешнего энергетического уровня совпадает с номером уровня, то свойства элемента промежуточные между свойствами металлов и неметаллов.

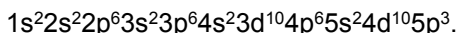
РЕШЕНИЕ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Пример 1. Окончание электронной формулы $\dots 5s^2 5p^3$. Укажите положение элемента в периодической системе: период, группу, подгруппу, назовите элемент. Составьте электронную формулу атома элемента. Укажите электронное семейство, металл или неметалл. Составьте электронно-графическую формулу для указанных электронов.

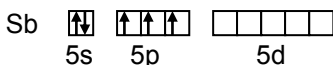
Решение. Так как внешний энергетический уровень атома пятый, элемент находится в пятом периоде. Общее число электронов равно пяти, следовательно, элемент находится в пятой группе. Так

как заполняется р-подуровень, то элемент расположен в главной подгруппе. В таблице элементов Д.И.Менделеева находим, что это элемент № 51 – сурьма. Заряд ядра равен + 51, общее число электронов - 51. Сурьма относится к р-семейству, т.к. последним заполняется р-подуровень. Число электронов на внешнем энергетическом уровне (5) равно числу внешнего уровня (5), это значит, что сурьма может проявлять как металлические, так и неметаллические свойства.

Электронная формула атома сурьмы:



Электронно-графическая формула для электронов внешнего энергетического уровня:



Пример 2. Строение внешнего и предвнешнего энергетических уровней выражается формулой ...4d³5s². Указать все квантовые числа для имеющихся электронов.

Решение. Из электронной формулы следует: на внешнем 5s - подуровне имеется 2 электрона и 3 электрона на предвнешнем 4d – подуровне – всего 5 электронов.

№ электрона	1	2	3	4	5
n	4	4	4	5	5
ℓ	2	2	2	0	0
m _l	-2	-1	0	0	0
m _s	+1/2	+1/2	+1/2	+1/2	-1/2

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

Задание 1.1. Окончание электронной формулы Укажите положение элемента в периодической системе: период, группу, подгруппу, назвать элемент. Составьте электронную формулу атома элемента. Укажите электронное семейство, металл или неметалл. Составьте электронно-графическую формулу для указанных электронов в нормальном состоянии (табл. 1.1).

Задание 1.2. Указать все квантовые числа для электронов, отвечающих следующей электронной формуле (табл. 1.1).

Таблица 1.1

Данные к заданиям 1.1 и 1.2

Вариант	Задание 1.1.	Задание 1.2.
1	...6s ² 6p ¹	5p ⁶
2	...3d ² 4s ²	4f ⁷
3	...3s ² 3p ⁵	2s ¹
4	...4d ¹⁰ 5s ²	3d ⁵
5	...4s ² 4p ¹	6p ¹
6	...5d ³ 6s ²	4s ²
7	...4s ² 4p ³	5d ¹
8	...3d ¹ 4s ²	2p ²
9	...6s ² 6p ²	5f ³
10	...3d ⁴ 4s ²	4d ³
11	...4p ⁶ 5s ²	6s ²
12	...5d ¹⁰ 6s ²	2p ³
13	...3p ⁶ 4s ¹	3d ²
14	...5d ⁴ 6s ²	6p ⁵
15	...6s ² 6p ³	2p ⁴
16	...3d ⁵ 4s ²	7s ²
17	...4s ² 4p ²	4d ⁶
18	...4d ⁴ 5s ²	6p ¹
19	...5s ² 5p ²	3s ²
20	...4d ³ 5s ²	5d ⁶

2. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Под **химической связью** понимаются различные виды взаимодействий, обуславливающие устойчивое существование двух- и многоатомных соединений: молекул, ионов, кристаллических и иных веществ. К основным видам химической связи относятся ковалентная, ионная и металлическая связи. Кроме того, между молекулами возникают водородная химическая связь и вандерваальсовы взаимодействия.

Основными параметрами химической связи являются:

1) **Длина связи** - межъядерное расстояние между химически связанными атомами. Она зависит от размеров электронных оболочек и степени их перекрывания. С уменьшением длины связи растет энергия связи и соответственно устойчивость молекул.

2) **Валентные углы** – это углы между воображаемыми линиями, проходящими через ядра химически связанных атомов. Величины валентных углов зависят от природы атомов и характера связи.

3) **Энергия связи** – количество энергии, выделяющееся при образовании химической связи. Это происходит при образовании молекул H_2 , Cl_2 , HCl и др. Каждый атом обладает одним неспаренным электроном. При взаимодействии двух таких атомов создается общая электронная пара – возникает ковалентная связь. Чем больше энергия химической связи, тем устойчивее молекулы.

Ковалентная связь. Это химическая связь, которая образована электронами, принадлежащими двум взаимодействующим атомам. Для описания и расчета ковалентной связи используется метод валентных связей (МВС). Основные положения МВС:

1) ковалентная связь образуется двумя электронами с противоположно направленными спинами, причем эта электронная пара принадлежит двум атомам;

2) при образовании химической связи происходит перекрывание электронных облаков и между ядрами возникает область с повышенной электронной плотностью, при этом выделяется энергия;

3) химическая связь тем прочнее, чем больше область перекрывания,

4) образование молекулы сопровождается сжатием электронных облаков и уменьшением размеров молекулы по сравнению с размерами атомов;

5) в образовании химической связи принимают участие s- и р-электроны внешнего энергетического уровня и d-электроны предвнешнего энергетического уровня;

б) характеристики химической связи (энергия, длина, полярность) определяются типом перекрывания АО.

К основным свойствам ковалентной связи относятся:

1) **направленность** – ковалентная связь возникает в направлении, обеспечивающем максимальное перекрывание электронных облаков. Ковалентная связь, которая образуется при перекрывании электронных облаков вдоль линии, связывающих центры взаимодействующих атомов, называется **σ -связью**. Ковалентная связь, которая образуется перпендикулярно линии, связывающих центры взаимодействующих атомов, называется **π -связью**;

2) **насыщаемость** – способность атомов образовывать ограниченное число ковалентных связей. Это связано с тем, что одна орбиталь атома может принимать участие в образовании только одной ковалентной химической связи.

3) **поляризуемость** – смещение области повышенной электронной плотности к одному из атомов под действием внешнего электрического поля.

Химическая связь в молекуле, образованной одинаковыми атомами (H_2 , Cl_2), когда область перекрывания электронных облаков находится на одинаковом расстоянии от ядер обоих атомов, называется ковалентной неполярной. Химическая связь в молекуле, образованной разными атомами (HCl , HF), когда область перекрывания электронных облаков смещена к более электроотрицательному атому, называется ковалентной полярной. Смещение общего электронного облака при образовании полярной ковалентной связи приводит к тому, что отрицательный заряд оказывается вблизи более электроотрицательного атома, а положительный – вблизи менее электроотрицательного атома. В результате первый атом приобретает избыточный отрицательный, а второй – избыточный положительный заряд. Критерием является электроотрицательность (ϵO) (приложение 1). Чем выше ϵO атома, тем более вероятно смещение электронной пары в сторону ядра данного атома.

Гибридизация атомных орбиталей. Обычно гибридизация имеет место, когда валентные электроны располагаются на разных подуровнях одного энергетического уровня. В результате гибридизации получают качественно новые гибридные облака, имеющие одинаковую форму и энергию. При этом число гибридных орбиталей равно числу исходных орбиталей.

Типы гибридизации:

1) гибридизация одной s - и одной p -орбитали называется **sp -гибридизацией**. Форма молекулы линейная ($BeCl_2$, BeF_2).

2) гибридизация одной s- и двух p-орбиталей называется **sp²-гибридизацией**. Форма молекулы треугольная с валентными углами 120° (BF₃, BCl₃).

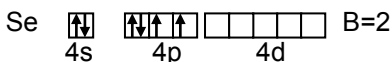
3) гибридизация одной s- и трех p-орбиталей называется **sp³-гибридизацией**. Форма молекулы тетраэдрическая с валентными углами 109° (CH₄, CCl₄).

Механизм образования ковалентной связи. Различают два механизма образования ковалентной связи:

1) **обменный** – каждый из взаимодействующих атомов отдает для образования связи свободные неспаренные электроны, в результате их объединения образуется новая электронная пара и возникает ковалентная связь;

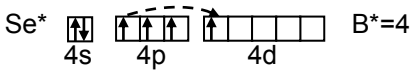
2) **донорно-акцепторный** – химическая связь образуется за счет неподеленной электронной пары во внешнем энергетическом уровне одного атома и свободной (вакантной) орбитали другого атома. Атом, отдающий неподеленную электронную пару для образования связи, называется донором. Атом, отдающий свободную орбиталь для образования связи, называется акцептором. Донорами чаще всего являются азот, кислород, фтор, хлор. Акцепторами могут быть атомы d-элементов, имеющие свободные d-подуровни.

Валентность. По квантово-механическим представлениям валентность элемента определяется числом неспаренных электронов в атоме элемента. Валентные электроны могут принимать участие в образовании химических связей: для s- и p-элементов валентными являются электроны внешнего энергетического уровня, для d-семейства – электроны внешнего и предвнешнего энергетических уровней. Например, валентными электронами в атоме селена считаются ...4s²4p⁴. В нормальном состоянии атома эти электроны распределены по соответствующим орбиталям следующим образом:

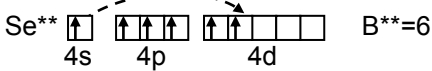


По этой схеме неспаренных электронов два, следовательно, валентность селена в нормальном состоянии атома равна двум.

Если атому сообщить некоторое количество энергии, то атом перейдет в так называемое возбужденное состояние. Возбужденное состояние – это распаривание пары (пар) электронов и переход одного или нескольких электронов на свободную орбиталь того же энергетического уровня. Например,

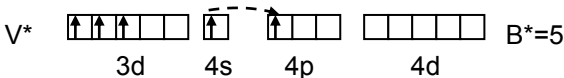
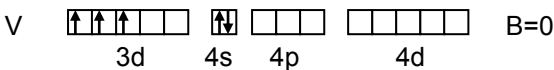


В этом энергетическом состоянии (...4s²4p³4d¹) неспаренных электронов четыре, следовательно, валентность равна четырем.



В данном энергетическом состоянии (...4s¹4p³4d²) шесть неспаренных электронов, следовательно, валентность селена равна шести.

Для элементов побочных подгрупп валентность атомов в нормальном состоянии равна нулю, т.к. внешние спаренные s-электроны как бы блокируют неспаренные d-электроны. Например, в атоме ванадия валентными электронами считаются ...3d³4s². В нормальном состоянии:



Для элементов побочных подгрупп можно определить только максимальную валентность в возбужденном состоянии атома.

Ионная связь. Ионная связь может быть представлена как крайний случай ковалентной связи. Она представляет собой электростатическое взаимодействие отрицательно и положительно заряженных ионов в химическом соединении. Такая связь возникает в случае, если разница в электроотрицательности атомов, образующих связь ($\Delta\text{ЭО}$), больше 2,1. Например, ионная связь возникает между катионами s – металлов I и II групп периодической системы и анионами неметаллов VI и VII групп (LiF, CsCl, K₂O).

Особенности ионной связи:

1) Ненаправленность. Объясняется тем, что электрическое поле иона обладает сферической симметрией, поэтому взаимодействие между ионами осуществляется одинаково независимо от направления.

2) Ненасыщенность. К данному сферическому иону может присоединиться различное число противоположных ионов.

Металлическая связь. В узлах кристаллической решетки металла находятся положительно заряженные ионы металла, которые прочно связаны свободными электронами (электронный газ). Таким образом, валентные электроны у металлов не локализованы. Между положительно заряженными ионами металла и не локализованными электронами существует электростатическое взаимодействие, обеспечивающее устойчивость вещества. Наличие электронов, которые могут свободно перемещаться по объему кристалла, обеспечивают высокую электропроводность и теплопроводность.

Водородная связь. Химическая связь, образуемая протонированным атомом водорода с сильноэлектроотрицательным элементом той же или другой молекулы, называется водородной связью.

Для возникновения водородной связи необходимо:

- 1) взаимодействующие молекулы должны быть сильно полярны;
- 2) в молекуле должен быть водород;
- 3) второй атом в молекуле должен быть сильно электроотрицательным (N, O, F).

Межмолекулярное взаимодействие. Силы притяжения между молекулами в жидком и твердом состоянии, которые называют силами Ван-дер-Ваальса, обуславливаются тремя видами межмолекулярного взаимодействия:

- 1) ориентационное – возникает при сближении полярных молекул, ориентированных относительно друг друга противоположными концами диполей;
- 2) индукционное – возникает между полярной и неполярной молекулами, причем первая деформирует электронное облако второй;
- 3) дисперсионное – возникает в результате взаимодействия микродиполей, образующихся за счет мгновенных смещений положительных и отрицательных зарядов в молекулах при движении электронов и колебании ядер.

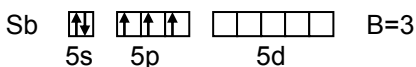
РЕШЕНИЕ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Пример 1. Определите возможные валентности сурьмы.

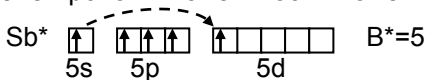
Решение. В таблице элементов Д.И.Менделеева находим, что порядковый номер сурьмы - 51. Заряд ядра равен +51, общее число электронов - 51. Элемент находится в пятом периоде, в пятой группе, в главной подгруппе. Сурьма относится к р-семейству, т.к. последним заполняется р-подуровень.

Электронно-графическая формула для электронов внешнего энергетического уровня:

а) в нормальном состоянии



б) в возбужденном состоянии происходит распаривание 5s-пары электронов и валентность может быть 5.



Пример 2. Используя значения электроотрицательностей (ЭО) атомов, расположите указанные соединения в порядке возрастания полярности связи: S_2 , MgO , HF , CO .

Решение.

Мерой полярности связи является разница в значениях ЭО атомов, образующих связь (приложение 1):

$$\Delta\text{ЭО}_{\text{s-s}} = 0,0; \quad \Delta\text{ЭО}_{\text{Mg-O}} = 3,5 - 1,2 = 2,3; \quad \Delta\text{ЭО}_{\text{H-F}} = 4,0 - 2,1 = 1,9; \\ \Delta\text{ЭО}_{\text{C-O}} = 3,5 - 2,5 = 1,0.$$

Следовательно, молекулы будут распределяться в порядке возрастания полярности связи следующим образом: S_2 , CO , HF , MgO .

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

Задание 2.1. Определите возможные валентности элемента указанного порядкового номера (табл. 2.1).

Задание 2.2. Используя значения электроотрицательностей (ЭО) атомов (приложение 1), расположите указанные соединения в порядке возрастания полярности связи (табл. 2.1).

Таблица 2.1

Данные к заданиям 2.1 и 2.2

Вариант	Задание 2.1.	Задание 2.2.
1	23	SnO ₂ , PbO ₂ , TiO ₂ , MnO ₂
2	35	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , SO ₂ , P ₂ O ₅
3	43	Cl ₂ , HF, SO ₃ , Mn ₂ O ₇
4	50	SnCl ₄ , SbCl ₃ , TeCl ₂ , KCl
5	74	CH ₄ , BH ₃ , H ₂ O, NH ₃
6	16	SiC, HF, NO, CS
7	48	Br ₂ , SnH ₄ , CF ₄ , AsF ₅
8	83	AlF ₃ , MgF ₂ , SiF ₄ , SeF ₆
9	27	SnO, PbO, TiO, MnO
10	52	SnCl ₄ , AsCl ₃ , TeCl ₂ , NaCl
11	22	HCl, LiH, H ₂ Te, CH ₄
12	82	LiBr, BeBr ₂ , SbBr ₃ , Br ₂
13	25	GeO ₂ , ZrO ₂ , TiO ₂ , SiO ₂
14	56	HI, SO ₃ , MnO ₂ , F ₂
15	43	Bi ₃ , BH ₃ , BBr ₃ , BCl ₃
16	38	TeF ₆ , FeF ₂ , SeF ₆ , PF ₅
17	28	H ₂ S, LiH, BeH ₂ , H ₂ O
18	53	CoO, ScO, TiO, MnO
19	40	CH ₄ , AsH ₃ , H ₂ S, NH ₃
20	17	CCl ₄ , PCl ₃ , CoCl ₂ , BCl ₃

3. КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ

Состав химических соединений выражается химическими формулами. При анализе и составлении химических формул пользуются понятием «степень окисления элемента в соединении».

Под **степенью окисления** понимают условный заряд атома в соединении, вычисленный, исходя из предположения, что соединение состоит из ионов.

Степень окисления атомов определяют, пользуясь следующими правилами:

1. Степень окисления в простом веществе (например, O_2 , N_2 , Cl_2 , Zn , S и др.) равна нулю.

2. Степень окисления кислорода в соединениях равна -2 , за исключением пероксидов (например, $H_2O_2^{-1}$) и фторида кислорода $O^{+2}F_2$.

3. Степень окисления водорода в соединениях равна $+1$, за исключением гидридов (например, NaH^{-1} , CaH_2^{-1}).

4. Степень окисления фтора в соединениях равна -1 .

5. Максимальная степень окисления атома элемента равна номеру группы, в которой расположен элемент в таблице Менделеева. Исключения составляют: Cu , Au , O , F , Fe , Co , Ni .

6. Отрицательная степень окисления атома элемента равна номеру группы $N - 8$.

7. Степень окисления азота в соединениях может изменяться от $+5$ до -3 .

8. Атомы металлов в соединениях имеют только положительные степени окисления.

9. Алгебраическая сумма степеней окисления всех атомов в молекуле равна нулю, а в сложном ионе – заряду иона.

Руководствуясь этими правилами, можно рассчитать степень окисления любого атома.

Например,

$+1 \ x \ -2$

HNO_3 Степень окисления азота: $+1+x+3(-2)=0$; $x=+5$

$+1 \ 2x \ -2$

$K_2Cr_2O_7$ Степень окисления хрома: $2(+1)+2x+7(-2)=0$; $x=+6$

AsO_4^{3-} Степень окисления мышьяка в ионе: $x+4(-2)=-2$; $x=+5$.

3.1. Оксиды

Оксидами называются сложные вещества, состоящие из двух элементов, одним из которых является кислород.

Название оксида составляют из слова «оксид» и названия элемента в родительном падеже.

Если элемент, образующий оксид, имеет постоянную степень окисления, то ее не указывают в названии оксида. Например, MgO – оксид магния, Al₂O₃ – оксид алюминия.

Если элемент образует несколько оксидов, то после названия оксида в скобках римской цифрой указывают степень окисления элемента: SnO – оксид олова (II), SnO₂ – оксид олова (IV).

Особую группу составляют пероксиды, которые содержат пероксидную группу –O–O–: H₂O₂ – пероксид водорода, Na₂O₂ – пероксид натрия.

Оксиды делятся на несолеобразующие и солеобразующие.

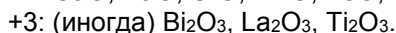
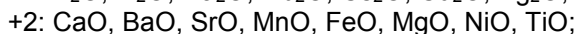
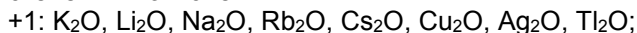
Несолеобразующие оксиды (безразличные или индифферентные) – это оксиды, которым в качестве гидроксидов не соответствуют ни основания, ни кислоты. Например: CO, SiO, NO, N₂O.

Солеобразующие оксиды делятся на основные, кислотные и амфотерные. Солеобразующие оксиды обладают способностью образовывать соли.

Основные оксиды. Основными называются оксиды, которым в качестве гидроксидов соответствуют основания:

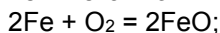


Основные оксиды обычно образованы типичными металлами со степенями окисления:

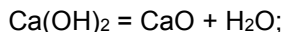


Способы получения основных оксидов:

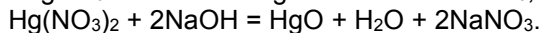
- окислением металлов



- разложением оснований и солей при нагревании

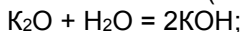
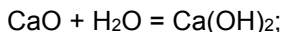


- оксиды серебра и ртути получают разложением их гидроксидов в момент образования:

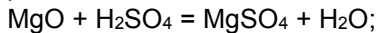


Химические свойства основных оксидов:

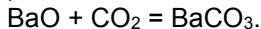
- взаимодействие с водой оксидов щелочных (Li, Na, K, Rb, Cs) и щелочноземельных металлов (Ca, Sr, Ba) с образованием щелочей:



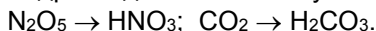
- взаимодействие с кислотами



- взаимодействие с кислотными оксидами



Кислотные оксиды. Кислотными называются оксиды, которым в качестве гидроксидов соответствуют кислоты:

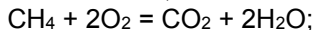
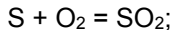


Кислотные оксиды – это оксиды неметаллов (P_2O_5 , B_2O_3 , Cl_2O_7) и некоторых металлов, проявляющих высокие степени окисления:

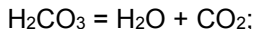
+5, +6, +7 (Nb_2O_5 , MoO_3 , Mn_2O_7).

Способы получения кислотных оксидов:

- окислением неметаллов и сложных веществ:



- разложением кислот и солей:

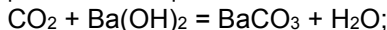


Химические свойства кислотных оксидов:

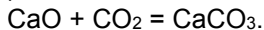
- взаимодействие с водой (кроме SiO_2)



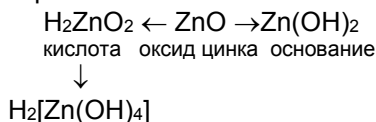
- взаимодействие со щелочами



- взаимодействие с основными оксидами



Амфотерные оксиды. Амфотерными называются оксиды, которым в качестве гидроксидов соответствуют и основания, и кислоты, например



Амфотерные оксиды – это оксиды металлов со степенями окисления:

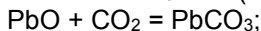
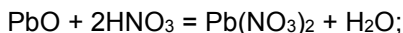
+2: BeO, ZnO, SnO, PbO, CuO, GeO;

+3: Al₂O₃, Sb₂O₃, Cr₂O₃, Fe₂O₃, Ga₂O₃;

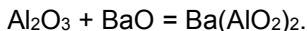
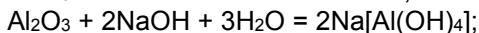
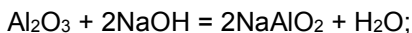
+4: SnO₂, PbO₂, GeO₂.

Амфотерные оксиды взаимодействуют:

- с кислотами и кислотными оксидами, проявляя основные свойства:



- со щелочами и основными оксидами, проявляя кислотные свойства:



3.2. Кислоты

Кислоты – сложные вещества, молекулы которых состоят из атомов водорода, способных замещаться на атомы металлов, кислотных остатков. По числу атомов водорода в молекуле кислоты определяют основность кислоты:

одноосновные кислоты: HCl, HNO₃;

двухосновные кислоты: H₂SO₃, H₂S;

трехосновные кислоты: H₃PO₄, H₃AsO₄.

По составу кислоты делят на бескислородные (HCN, H₂S) и кислородсодержащие (HClO, H₂SO₄, H₂CO₃).

Название бескислородной кислоты производится от названия соответствующего неметалла с добавлением слова «водородная» (приложение 2):

H₂S – сероводородная кислота;

HF – фтороводородная (плавиковая) кислота;

При составлении названия кислородсодержащей кислоты учитываются степень окисления элемента, образующего кислоту. При наименовании кислородсодержащей кислоты к русскому корню названия элемента, образующего кислоту, прибавляются окончания –ная или –вая для высшей степени окисления, –истая – для более низкой. Например:

⁺⁵HNO₃ – азотная кислота; ⁺³HNO₂ – азотистая кислота;

⁺⁵H₃AsO₄ – мышьяковая кислота; ⁺³H₃AsO₃ – мышьяковистая кислота.

Если элемент проявляет несколько степеней окисления, то по мере ее снижения окончания в наименовании кислоты меняют-

ся в следующей последовательности: -ная, -оватая, -истая, -оватистая.

Например:

HClO_4 – хлорная кислота;

HClO_3 – хлорноватая кислота;

HClO_2 – хлористая кислота;

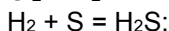
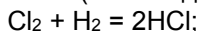
HClO – хлорноватистая кислота.

Если элемент в одной и той же степени окисления образует две кислоты с различным числом молекул связанной воды, то к названию кислоты добавляется приставка мета- с меньшим числом молекул связанной воды, орто- - с максимальным:

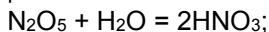
H_3PO_3 – метафосфорная кислота; H_3PO_4 – ортофосфорная кислота.

Способы получения кислот:

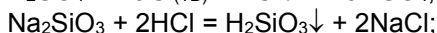
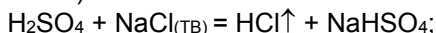
- бескислородные кислоты получают взаимодействием водорода с неметаллами (с последующим растворением в воде):



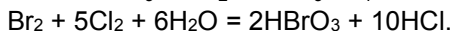
- взаимодействие кислотных оксидов с водой:



- взаимодействие солей с кислотами (действием сильной или менее летучей кислоты на соль более слабой кислоты или более летучей кислоты):



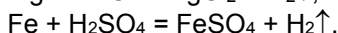
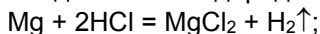
- окисление простых веществ:



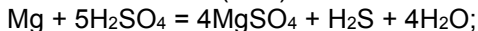
Химические свойства кислот:

- взаимодействие с металлами.

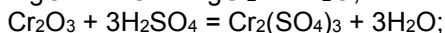
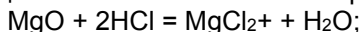
Разбавленные кислоты (HCl , H_2SO_4 , CH_3COOH и др., кроме HNO_3) реагируют с металлами, стоящими в ряду напряжений левее водорода, с выделением водорода:



При взаимодействии концентрированных H_2SO_4 и HNO_3 любой концентрации с металлами, стоящими в ряду напряжений левее, а также правее водорода (кроме Au), окислителями являются S^{+6} и N^{+5} , степень окисления которых понижается в зависимости от активности металла и концентрации кислоты. Например:

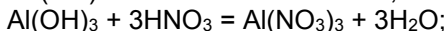
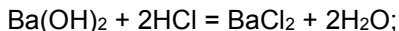


- взаимодействие с основными и амфотерными оксидами:

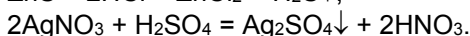
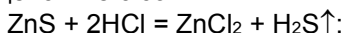


- взаимодействие с основными и амфотерными гидроксидами:

ми:

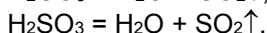
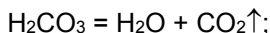


- взаимодействие с солями:



Реакции с растворимыми в воде солями протекают в том случае, если в результате реакции образуется осадок или газообразное соединение;

- разложение кислот:



3.3. Основания

Основания – сложные вещества, в состав которых входит катион металла (или NH_4^+) и связанные с ним одна или несколько гидроксогрупп OH^- . Например, NaOH , NH_4OH , $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$.

По числу гидроксогрупп в молекуле основания определяют его кислотность. Например:

однокислотные основания: NaOH , NH_4OH , KOH ;

двухкислотные основания: $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$;

многокислотные основания: $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Sn}(\text{OH})_4$.

По растворимости в воде основания делятся на:

растворимые (или щелочи): LiOH , NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$;

малорастворимые: $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

Название основания составляется из слова «гидроксид» и названия металла (или NH_4^+):

$\text{Mg}(\text{OH})_2$ – гидроксид магния,

NH_4OH – гидроксид аммония.

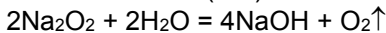
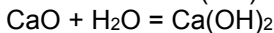
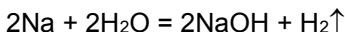
Если металл образует несколько гидроксидов, то после его названия в скобках указывается степень окисления металла:

$\text{Sn}(\text{OH})_2$ – гидроксид олова (II); $\text{Sn}(\text{OH})_4$ – гидроксид олова (IV);

$\text{Fe}(\text{OH})_2$ – гидроксид железа (II); $\text{Fe}(\text{OH})_3$ – гидроксид железа (III).

Способы получения оснований:

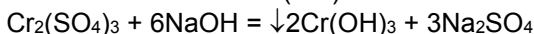
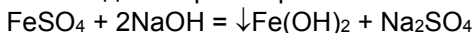
- растворимые в воде основания (щелочи) получают при взаимодействии щелочных и щелочноземельных металлов или их оксидов с водой:



- электролиз водных растворов хлоридов щелочных щелочноземельных металлов:

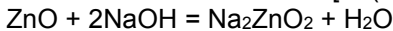
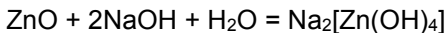


- нерастворимые в воде основания получают при взаимодействии щелочей с водными растворами солей:

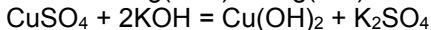
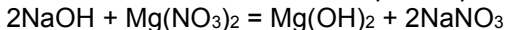


Химические свойства оснований:

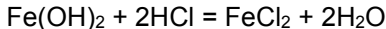
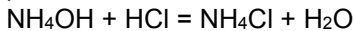
- взаимодействие щелочей с кислотными и амфотерными оксидами:



- взаимодействие щелочей с водными растворами солей:



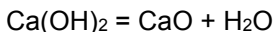
- взаимодействие с кислотами:



- взаимодействие щелочей с простыми веществами:

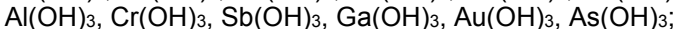
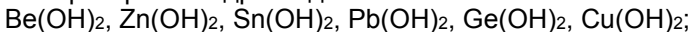


- разложение оснований



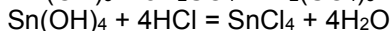
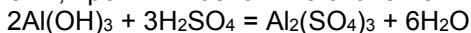
Амфотерные гидроксиды. Амфотерными называются гидроксиды, которые проявляют и основные и кислотные свойства в зависимости от условий, т.е. растворяются в кислотах и щелочах.

К амфотерным гидроксидам относятся:



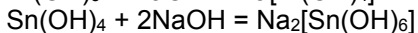
Амфотерные гидроксиды взаимодействуют:

- с кислотами, проявляя основные свойства:

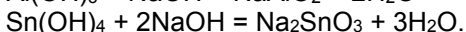


- со щелочами, проявляя кислотные свойства, но в зависимости от условий проведения реакций возможны разные продукты:

в растворах $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{NaOH} = \text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$



при сплавлении $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{NaOH} = \text{NaAlO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

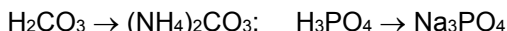


3.4. Соли

Соли – сложные вещества, которые являются продуктом полного или неполного замещения атомов водорода кислоты на атомы металла, или замещения гидроксогрупп основания кислотным остатком.

В зависимости от состава соли делятся на средние (Na_2SO_4 , K_3PO_4), кислые (NaHCO_3 , MgHPO_4), основные (FeOHCl_2 , $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$, $(\text{CaOH})_2\text{CO}_3$, двойные ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$), комплексные ($\text{Ag}[(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$).

Средние соли. Средними солями называются соли, которые являются продуктом полного замещения атомов водорода соответствующей кислоты на атомы металла или ион NH_4^+ . Например:



Название средней соли образуется из названия аниона, за которым следует название катиона (приложение 2).

Для солей бескислородных кислот наименование соли составляется из латинского названия неметалла с добавлением суффикса **-ид**, например, NaCl – хлорид натрия.

Если неметалл проявляет переменную степень окисления, то после его названия в скобках римскими цифрами указывается степень окисления металла: FeS – сульфид железа (II), Fe_2S_3 – сульфид железа (III).

Для солей кислородсодержащих кислот к латинскому корню названия элемента добавляется окончание **-ат** для высших степеней окисления, **-ит** для более низких. Например,

K_2SiO_3 – силикат калия, KNO_2 – нитрит калия,

KNO_3 – нитрат калия, K_3PO_4 – фосфат калия,

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ – сульфат железа (III), Na_2SO_3 – сульфит натрия.

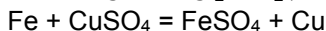
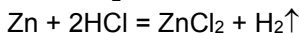
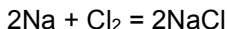
Для солей некоторых кислот используется приставка **гипо-** для более низких степеней окисления и **пер-** для высоких степеней окисления. Например,

KClO – гипохлорит калия,
KClO₃ – хлорат калия,

KClO₂ – хлорит калия,
KClO₄ – перхлорат калия.

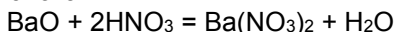
Способы получения средних солей:

- взаимодействием металлов с неметаллами, кислотами и солями:

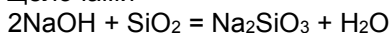


- взаимодействием оксидов:

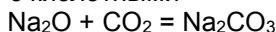
основных с кислотами



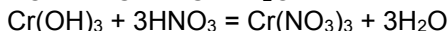
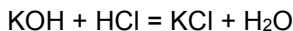
кислотных со щелочами



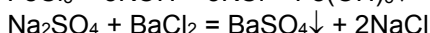
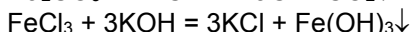
основных оксидов с кислотными



- взаимодействием кислот с основаниями и с амфотерными гидроксидами:

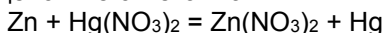


- взаимодействием солей с кислотами, со щелочами и солями:

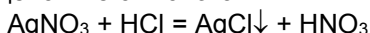


Химические свойства средних солей:

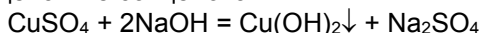
- взаимодействие с металлами



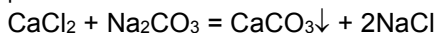
- взаимодействие с кислотами



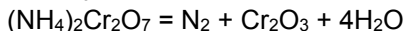
- взаимодействие со щелочами



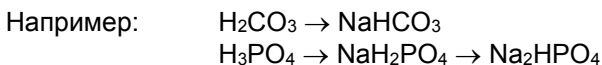
- взаимодействие с солями



- разложение солей



Кислые соли. Кислые соли – это продукты неполного замещения атомов водорода в молекулах многоосновных кислот на атомы металла.

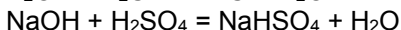
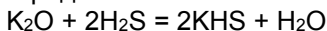


При наименовании кислой соли к названию соответствующей средней соли добавляется приставка **гидро-**, которая указывает на наличие атомов водорода в кислотном остатке.

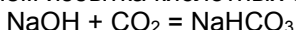
Например, NaHS – гидросульфид натрия, Na_2HPO_4 – гидрофосфат натрия, NaH_2PO_4 – дигидрофосфат натрия.

Кислые соли могут быть получены:

- действием избытка многоосновных кислот на основные оксиды, щелочи и средние соли:

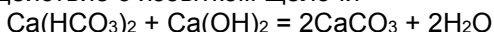


- действием избытка кислотных оксидов на щелочи



Химические свойства кислых солей:

- взаимодействие с избытком щелочи



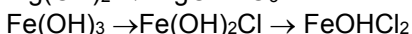
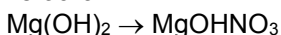
- взаимодействие с кислотами



- разложение



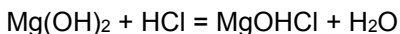
Основные соли. Основные соли – это продукты неполного замещения гидроксогруппы в молекулах многокислотных оснований на кислотные остатки.



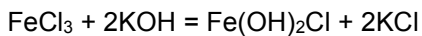
При наименовании основной соли к названию соответствующей средней соли добавляется приставка **гидроксо-**, которая указывает на наличие гидроксогруппы. Например, CrOHCl_2 – гидроксохлорид хрома (III), $\text{Cr}(\text{OH})_2\text{Cl}$ – дигидроксохлорид хрома (III).

Основные соли могут быть получены:

- неполной нейтрализации оснований кислотами

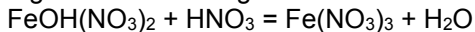
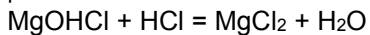


- добавлением небольших количеств щелочей к средним солям

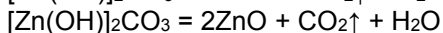
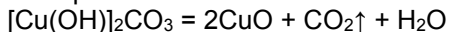


Химические свойства основных солей:

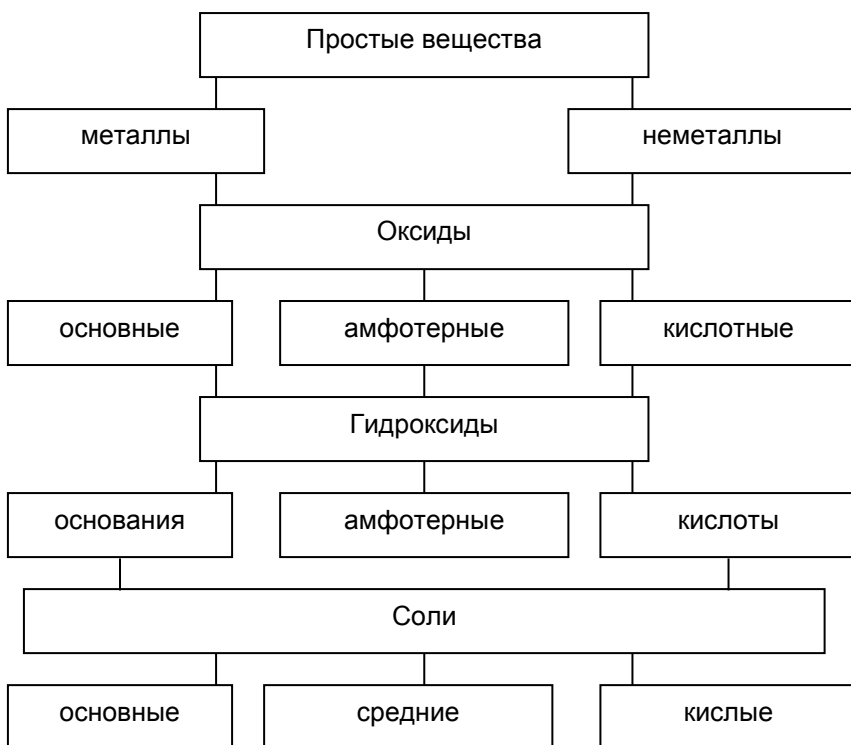
- взаимодействие с избытком кислоты:



- термическое разложение



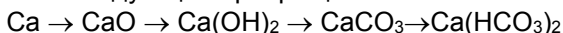
Между простыми веществами, оксидами, кислотами, основаниями и солями существует генетическая связь, возможность их взаимного превращения.



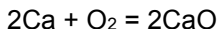
Переходы между веществами отражаются уравнениями химических реакций. При этом влияние оказывает не только способ получения продукта, но и условия протекания реакций.

РЕШЕНИЕ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

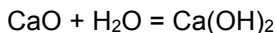
Пример. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



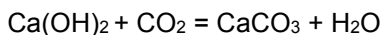
Решение. Кальций окисляется кислородом с образованием оксида



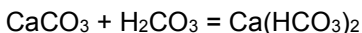
При взаимодействии оксида кальция с водой можно получить гидроксид кальция



Карбонат кальция получается при взаимодействии с оксидом углерода (IV)



Кислая соль гидрокарбонат кальция образуется при действии на среднюю соль избытком кислоты



КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

Задание 3.1. Составьте уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения (табл. 3.1).

Таблица 3.1

Данные к заданию 3.1

Вариант	Цепочка превращений
1	$Zn \rightarrow ZnO \rightarrow ZnCl_2 \rightarrow Zn(OH)_2 \rightarrow Na_2[Zn(OH)_4]$
2	$Al \rightarrow Al_2O_3 \rightarrow AlCl_3 \rightarrow Al(OH)_3 \rightarrow KAlO_2$
3	$Al \rightarrow Al_2O_3 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 \rightarrow Al(OH)_3 \rightarrow Al(OH)_2Cl$
4	$Ca \rightarrow CaO \rightarrow Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3 \rightarrow CaO$
5	$Mg \rightarrow MgO \rightarrow MgCl_2 \rightarrow Mg(OH)_2 \rightarrow MgO$
6	$Sb \rightarrow Sb_2O_3 \rightarrow SbCl_3 \rightarrow SbOHCl_2 \rightarrow SbCl_3$
7	$P \rightarrow P_2O_5 \rightarrow H_3PO_4 \rightarrow NaH_2PO_4 \rightarrow Na_3PO_4$
8	$C \rightarrow CO_2 \rightarrow K_2CO_3 \rightarrow KHCO_3 \rightarrow K_2CO_3$
9	$Cr \rightarrow Cr_2O_3 \rightarrow CrCl_3 \rightarrow Cr(OH)_3 \rightarrow CrOHCl_2$
10	$Cu \rightarrow CuO \rightarrow CuSO_4 \rightarrow Cu(OH)_2 \rightarrow CuOHNO_3$
11	$Al \rightarrow Al_2O_3 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 \rightarrow Al(OH)_3 \rightarrow Al(OH)_2Cl$
12	$Fe \rightarrow FeO \rightarrow FeS \rightarrow H_2S \rightarrow KHS$
13	$MgO \rightarrow MgCl_2 \rightarrow Mg(OH)_2 \rightarrow MgOHCl \rightarrow MgCl_2$
14	$N_2 \rightarrow NH_3 \rightarrow NH_4Cl \rightarrow NH_4OH \rightarrow (NH_4)_2S$
15	$Zn \rightarrow ZnO \rightarrow ZnSO_4 \rightarrow Zn(OH)_2 \rightarrow Na_2ZnO_2$
16	$C \rightarrow CO_2 \rightarrow Na_2CO_3 \rightarrow NaHCO_3 \rightarrow Na_2CO_3$
17	$K_2O \rightarrow KOH \rightarrow K_2CO_3 \rightarrow KHCO_3 \rightarrow K_2CO_3$
18	$BaO \rightarrow Ba(OH)_2 \rightarrow BaOHCl \rightarrow BaCl_2 \rightarrow BaSO_4$
19	$N_2 \rightarrow N_2O_5 \rightarrow HNO_3 \rightarrow Ni(NO_3)_2 \rightarrow NiOHNO_3$
20	$Sn \rightarrow SnO \rightarrow SnCl_2 \rightarrow Sn(OH)_2 \rightarrow K_2SnO_2$

4. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Химическая термодинамика изучает энергетические эффекты, сопровождающие химические процессы, и возможное направление и предел их самопроизвольного протекания.

Энергетика химических процессов. За меру **теплового эффекта** химической реакции принимают изменение энтальпии системы ΔH .

Если в результате реакции энтальпия системы понижается ($\Delta H < 0$), то реакция сопровождается выделением теплоты и называется **экзотермической**.

Если энтальпия системы в ходе реакции повышается ($\Delta H > 0$), то реакция идет с поглощением теплоты и называется **эндотермической**.

Уравнения химических реакций, в которых указаны тепловые эффекты, называются термохимическими. Например, реакция горения углерода имеет вид:



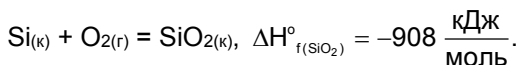
В термохимических уравнениях указываются агрегатные состояния или модификация веществ: г – газообразное, ж – жидкое, к – кристаллическое.

Все термохимические расчеты производят на основе **закона Гесса**: *тепловой эффект химической реакции ΔH , зависит только от состояния исходных веществ и конечных продуктов и не зависит от числа и последовательности промежуточных стадий.*

Для того чтобы рассчитать тепловой эффект реакции, необходимо знать энтальпии образования ΔH_f° всех веществ, участвующих в реакции.

Энтальпией образования вещества называется количество теплоты, которое выделяется или поглощается при образовании одного моля сложного вещества из простых веществ, устойчивых при данных условиях.

Например, энтальпия образования SiO_2 равна -908 кДж/моль. Это значит, что при образовании одного моля SiO_2 из кремния и кислорода происходит уменьшение энтальпии на 908 кДж, т.е. выделяется 908 кДж теплоты:



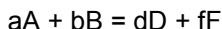
Все энтальпии образования веществ отнесены к одинаковым условиям, которые называются стандартными. За стандартные условия приняты температура 298 К (25 °С) и давление 101 кПа. Стандартные энтальпии образования обозначаются ΔH_f° (кДж/моль) и являются справочными величинами (приложение 3).

Энтальпии образования простых веществ, устойчивых при стандартных условиях, приняты равными нулю.

Следствие из закона Гесса: *тепловой эффект (энтальпия) реакции ΔH_r равен сумме энтальпий образования продуктов за вычетом суммы энтальпий образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов:*

$$\Delta H_r^\circ = \sum \Delta H_{f, \text{прод}}^\circ - \sum \Delta H_{f, \text{исх}}^\circ. \quad (4.1)$$

Например, для реакции в общем виде



тепловой эффект можно рассчитать как

$$\Delta H_r^\circ = [d\Delta H_{f(D)}^\circ + f\Delta H_{f(F)}^\circ] - [a\Delta H_{f(A)}^\circ + b\Delta H_{f(B)}^\circ].$$

Направление химических реакций. Многие химические реакции протекают самопроизвольно, т.е. без затрат энергии извне. Одной из движущих сил самопроизвольного химического процесса является уменьшение энтальпии системы, т.е. экзотермический тепловой эффект реакции. Другой – стремление частиц (молекул, ионов, атомов) к хаотическому движению, беспорядку. Мерой хаотичности, неупорядоченности состояния системы служит термодинамическая функция, называемая **энтропией** (S).

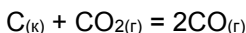
При переходе системы из более упорядоченного состояния в менее упорядоченное состояние (нагревание, испарение, плавление) энтропия возрастает ($\Delta S > 0$). В случае перехода системы из менее упорядоченного состояния в более упорядоченное (охлаждение, конденсация, кристаллизация) энтропия системы уменьшается ($\Delta S < 0$).

В изолированных системах самопроизвольно идут только такие процессы, которые сопровождаются возрастанием энтропии ($\Delta S > 0$) – это суть **второго закона термодинамики**.

Энтропия вещества в стандартном состоянии называется стандартной энтропией (S°) и имеет единицу измерения Дж/моль•К (Приложение 3). Изменение энтропии системы в результате протекания химической реакции (ΔS°) равно сумме энтропий продуктов реакции за вычетом энтропий исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов:

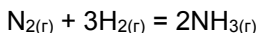
$$\Delta S^\circ = \sum S^\circ_{\text{прод}} - \sum S^\circ_{\text{исх.}} \quad (4.2)$$

Энтропия вещества в газообразном состоянии существенно выше, чем в жидком и твердом состояниях, поэтому об изменении энтропии в химической реакции судят по изменению числа молей газообразных веществ. Например, в реакции



из одного моля CO_2 образуется 2 моля CO , следовательно энтропия возрастает ($\Delta S > 0$).

В реакции образования аммиака



энтропия уменьшается, т.к. число молей NH_3 меньше суммы молей N_2 и H_2 .

Возможность самопроизвольного протекания химического процесса определяется двумя факторами:

- стремлением к образованию прочных связей между частицами, к возникновению более сложных веществ, что сопровождается понижением энергии системы – энтальпийный фактор ($\Delta H < 0$);
- стремлением к разъединению частиц, к беспорядку, что характеризуется возрастанием энтропии – энтропийный фактор ($\Delta S > 0$).

Эти факторы объединяет функция, называемая **энергией Гиббса** (ΔG), равная:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S. \quad (4.3)$$

Изменение энергии Гиббса служит критерием самопроизвольного протекания химической реакции:

- химическая реакция принципиально возможна, если энергия Гиббса в ходе реакции уменьшается ($\Delta G < 0$);
- химическая реакция не может протекать самопроизвольно, если энергия Гиббса системы возрастает ($\Delta G > 0$), протекает обратная реакция;

- химическая реакция может протекать как в прямом, так и в обратном направлении, т.е. система находится в состоянии равновесия ($\Delta G=0$).

Температуру, при которой происходит смена знака энергии Гиббса реакции, можно определить из условия равновесия:

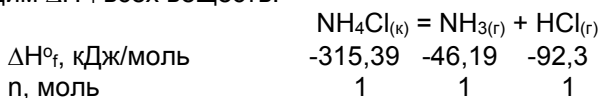
$$T_p = \frac{\Delta H}{\Delta S}, \quad (4.4)$$

где T_p – температура, при которой устанавливается равновесие.

РЕШЕНИЕ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Пример 1. Каким тепловым эффектом сопровождается термическое разложение 200 г хлорида аммония?

Решение. Составляем уравнение реакции и в приложении 3 находим ΔH_f° всех веществ:



По второму следствию из закона Гесса рассчитываем тепловой эффект разложения 1 моль NH_4Cl :

$$\Delta H_r^\circ = [\Delta H_f^\circ(\text{NH}_3) + \Delta H_f^\circ(\text{HCl})] - \Delta H_f^\circ(\text{NH}_4\text{Cl})$$

$$\Delta H_r^\circ = (-46,19 - 92,3) - (-315,39) = 176,9 \text{ кДж.}$$

$\Delta H_r^\circ > 0$ – реакция разложения NH_4Cl – эндотермическая, т.е. идет с поглощением теплоты.

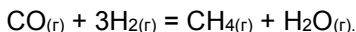
Находим количество вещества $\text{NH}_4\text{Cl}(n)$, содержащееся в 200 г:

$$n(\text{NH}_4\text{Cl}) = \frac{m(\text{NH}_4\text{Cl})}{M(\text{NH}_4\text{Cl})} = \frac{200}{53,5} = 3,7 \text{ моль.}$$

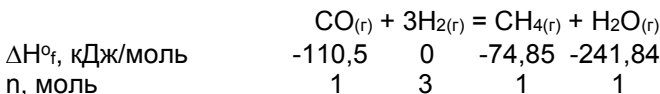
Согласно уравнению реакции, при разложении 1 моля NH_4Cl поглощается 176,9 кДж теплоты, а при разложении 3,7 моля NH_4Cl :

$$\Delta H_r^\circ = 176,9 \cdot 3,7 = 654,5 \text{ кДж.}$$

Пример 2. Вычислите количество теплоты, выделяющееся при получении 67,2 л метана CH_4 в пересчете на нормальные условия по реакции:



Решение.



Рассчитаем тепловой эффект получения 1 моля CH_4 :

$$\begin{aligned} \Delta H_r^\circ &= [\Delta H_f^\circ(\text{CH}_4) + \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O})] - [\Delta H_f^\circ(\text{CO}) + 3\Delta H_f^\circ(\text{H}_2)] = \\ &= (-74,85 - 241,84) - (-110,5 + 3 \cdot 0) = -206,19 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Находим количество вещества CH_4 , содержащееся в 67,2 л метана при нормальных условиях:

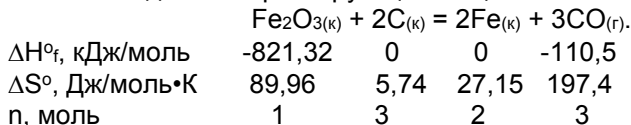
$$n(\text{CH}_4) = \frac{V(\text{CH}_4)}{V_m} = \frac{67,2}{22,4} = 3 \text{ моль}.$$

Согласно уравнению реакции при получении 1 моля CH_4 выделяется 206,19 кДж теплоты, а при получении 3 молей метана

$$\Delta H_f = -206,19 \cdot 3 = -618,57 \text{ кДж}.$$

Пример 3. Для реакции $\text{Fe}_2\text{O}_{3(к)} + 3\text{C}_{(к)} = 2\text{Fe}_{(к)} + 3\text{CO}_{(г)}$. определите возможное направление самопроизвольного течения реакции при стандартных условиях и при температуре 900 $^\circ\text{C}$. Укажите: а) выделяется или поглощается энергия в ходе реакции; б) причину найденного изменения энтропии. Рассчитайте температуру, при которой устанавливается равновесие и происходит смена знака ΔG .

Решение: В приложении 3 находим стандартные значения ΔH_f° и ΔS° для всех реагирующих веществ:



По следствию из закона Гесса вычисляем ΔH_r° реакции:

$$\begin{aligned} \Delta H_r^\circ &= [2\Delta H_f^\circ(\text{Fe}) + 3\Delta H_f^\circ(\text{CO})] - [\Delta H_f^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3) + 3\Delta H_f^\circ(\text{C})] = \\ &= [2 \cdot 0 + 3 \cdot (-110,5)] - [-821,32 + 3 \cdot 0] = 489,82 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

$\Delta H^{\circ}_r > 0$ - значит реакция является эндотермической, т.е. идет с поглощением теплоты.

По следствию из закона Гесса вычисляем ΔS° реакции:

$$\Delta S^{\circ} = [2S^{\circ}_{(\text{Fe})} + 3S^{\circ}_{(\text{CO})}] - [S^{\circ}_{(\text{Fe}_2\text{O}_3)} + 3S^{\circ}_{(\text{C})}] = 539,32 \text{ Дж/К} = 0,539 \text{ кДж/К.}$$

$\Delta S^{\circ} > 0$ – энтропия возрастает, т. к. в ходе реакции образуются газообразные вещества.

Вычисляем энергию Гиббса при стандартных условиях, т.е. при температуре 298 К:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} = 489,82 - 298 \cdot 0,539 = 329,2 \text{ кДж.}$$

$\Delta G^{\circ} > 0$, следовательно реакция при $T=298 \text{ К}$ невозможна.

Вычисляем энергию Гиббса при температуре 900 С:

$$\Delta G = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} = 489,82 - (900 + 273) \cdot 0,539 = - 142,4 \text{ кДж.}$$

$\Delta G < 0$, следовательно при $T=1173 \text{ К}$ протекание реакции возможно.

Температура, при которой наступает равновесие:

$$T_p = \frac{\Delta H^{\circ}}{\Delta S^{\circ}} = \frac{489,82}{0,539} = 908,8 \text{ К.}$$

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

Задание 4.1. Для реакции определите возможное направление самопроизвольного течения реакции при стандартных условиях и при температуре $t = \dots\dots^{\circ}\text{C}$, если тепловой эффект до заданной температуры не изменится (табл. 4.1). Укажите: а) выделяется или поглощается энергия в ходе реакции; б) причину найденного изменения энтропии. Рассчитайте температуру, при которой устанавливается равновесие и происходит смена знака ΔG .

Задание 4.2. Вычислите тепловой эффект реакции(табл. 4.2), пользуясь стандартными энтальпиями образования реагирующих веществ (приложение 3). Сколько теплоты выделится (поглотится) при образовании вещества в количестве

Таблица 4.1

Данные к задаче 4.1

Вариант	Уравнение реакции	t, °C
1	$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{к}) + \text{H}_2(\text{г}) = 3\text{FeO}(\text{к}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г})$	1227
2	$2\text{SO}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{SO}_3(\text{г})$	927
3	$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{к}) + \text{C}_{(\text{графит})} = 3\text{FeO}(\text{к}) + \text{CO}(\text{г})$	627
4	$\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{к}) + 3\text{C}_{(\text{графит})} = 2\text{Cr}(\text{к}) + 3\text{CO}(\text{г})$	1327
5	$\text{WO}_3(\text{к}) + 3\text{H}_2(\text{г}) = \text{W}(\text{к}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{г})$	977
6	$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{к}) + 4\text{C}_{(\text{графит})} = 3\text{Fe}(\text{к}) + 4\text{CO}(\text{г})$	827
7	$\text{TiO}_2 + \text{C}_{(\text{графит})} = \text{Ti}(\text{к}) + \text{CO}_2(\text{г})$	1927
8	$\text{MgCO}_3(\text{к}) = \text{MgO}(\text{к}) + \text{CO}_2(\text{г})$	627
9	$\text{NiO}(\text{к}) + \text{C}_{(\text{графит})} = \text{Ni}(\text{к}) + \text{CO}(\text{г})$	627
10	$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{к}) + \text{CO}(\text{г}) = 3\text{FeO}(\text{к}) + \text{CO}_2(\text{г})$	1377
11	$\text{WO}_3(\text{к}) + 3\text{C}_{(\text{графит})} = \text{W}(\text{к}) + 3\text{CO}(\text{г})$	927
12	$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{к}) + 4\text{H}_2(\text{г}) = 3\text{Fe}(\text{к}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{г})$	1227
13	$\text{Mn}_3\text{O}_4(\text{к}) + 4\text{C}_{(\text{графит})} = 3\text{Mn}(\text{к}) + 4\text{CO}(\text{г})$	1227
14	$2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2(\text{к}) = 2\text{PbO}(\text{к}) + 4\text{NO}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г})$	477
15	$2\text{NH}_3(\text{г}) = \text{N}_2(\text{г}) + 3\text{H}_2(\text{г})$	327
16	$\text{CO}_2(\text{г}) + 4\text{H}_2(\text{г}) = \text{CH}_4(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$	377
17	$\text{CaCO}_3(\text{к}) = \text{CaO}(\text{к}) + \text{CO}_2(\text{г})$	1077
18	$\text{V}_2\text{O}_5(\text{к}) + 5\text{C}_{(\text{графит})} = 5\text{CO}(\text{г}) + 2\text{V}(\text{к})$	1027
19	$\text{SiO}_2(\text{к}) + 2\text{C}_{(\text{графит})} = \text{Si}(\text{к}) + 2\text{CO}(\text{г})$	1677
20	$4\text{HCl}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{г}) + 2\text{Cl}_2(\text{г})$	727

Таблица 4.2

Данные к задаче 4.2

Вариант	Уравнение реакции	Вещество	Кол-во
1	$3\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{к}) + 8\text{Al}(\text{к}) = 4\text{Al}_2\text{O}_3(\text{к}) + 9\text{Fe}(\text{к})$	Fe	56 г
2	$3\text{FeO}(\text{к}) + 5\text{CO}(\text{г}) = \text{Fe}_3\text{C}(\text{к}) + 4\text{CO}_2(\text{г})$	CO	22,4 л
3	$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{к}) + 2\text{Al}(\text{к}) = \text{Al}_2\text{O}_3(\text{к}) + 2\text{Fe}(\text{к})$	Fe	448 г
4	$\text{Nb}_2\text{O}_5(\text{к}) + 5\text{Ca}(\text{к}) = 5\text{CaO}(\text{к}) + 2\text{Nb}(\text{к})$	Nb	46,5 г
5	$\text{CaO}(\text{к}) + \text{SiO}_2(\text{к}) = \text{CaSiO}_3(\text{к})$	CaO	280 г
6	$\text{CaC}_2(\text{к}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) = \text{Ca}(\text{OH})_2(\text{к}) + \text{C}_2\text{H}_2(\text{г})$	C ₂ H ₂	44,8 л
7	$3\text{Mn}_3\text{O}_4(\text{к}) + 8\text{Al}(\text{к}) = 9\text{Mn}(\text{к}) + 4\text{Al}_2\text{O}_3(\text{к})$	Mn	49,5 г
8	$4\text{FeS}_2(\text{к}) + 11\text{O}_2(\text{г}) = 2\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{к}) + 8\text{SO}_2(\text{г})$	SO ₂	89,6 л
9	$\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{к}) + 2\text{Al}(\text{к}) = 2\text{Cr}(\text{к}) + \text{Al}_2\text{O}_3(\text{к})$	Cr	208 г
10	$2\text{Cu}_2\text{S}(\text{к}) + 3\text{O}_2(\text{г}) = 2\text{Cu}_2\text{O}(\text{к}) + 2\text{SO}_2(\text{г})$	O ₂	201,6 л
11	$\text{WO}_3(\text{к}) + 2\text{Al}(\text{к}) = \text{W}(\text{к}) + \text{Al}_2\text{O}_3(\text{к})$	W	5 моль
12	$3\text{FeCO}_3 = \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{к}) + 2\text{CO}_2(\text{г}) + \text{CO}(\text{г})$	FeCO ₃	15 моль
13	$3\text{NiO}(\text{к}) + 2\text{Al}(\text{к}) = 3\text{Ni}(\text{к}) + \text{Al}_2\text{O}_3(\text{к})$	Ni	352,2 г
14	$3\text{SiO}_2(\text{к}) + 4\text{Al}(\text{к}) = 3\text{Si}(\text{к}) + 2\text{Al}_2\text{O}_3(\text{к})$	Al	216 г
15	$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{к}) + \text{CO}(\text{г}) = 3\text{FeO}(\text{к}) + \text{CO}_2(\text{г})$	CO	112 л
16	$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{к}) + \text{C}(\text{графит}) = 3\text{FeO}(\text{к}) + \text{CO}(\text{г})$	C	60 г
17	$3\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{к}) + \text{CO}(\text{г}) = 2\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{к}) + \text{CO}_2(\text{г})$	Fe ₂ O ₃	1,44 кг
18	$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{к}) + 4\text{CO}(\text{г}) = 3\text{Fe}(\text{к}) + 4\text{CO}_2(\text{г})$	Fe	224 г
19	$2\text{NaOH}(\text{к}) + \text{SiO}_2(\text{к}) = \text{Na}_2\text{SiO}_3(\text{к}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$	Na ₂ SiO ₃	4 моль
20	$2\text{PbS}(\text{к}) + 3\text{O}_2(\text{г}) = 2\text{PbO}(\text{к}) + 2\text{SO}_2(\text{г})$	PbO	95,6 г

5. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

5.1. Химическая кинетика

Химическая кинетика – это раздел химии, изучающий скорость и механизмы протекания химических реакций.

Скорость химической реакции V называют изменением концентрации реагирующего вещества ΔC за единицу времени $\Delta \tau$:

$$v = \frac{\Delta C}{\Delta \tau}. \quad (5.1.1)$$

Единицей измерения скорости является моль \cdot л $^{-1}$ \cdot с $^{-1}$.

На скорость реакции влияют следующие факторы:

1. Природа реагирующих веществ – характер химических связей в соединениях, строение молекул.

2. Концентрация реагирующих веществ. Скорость химической реакции, при прочих равных условиях, зависит от числа столкновений реагирующих частиц в единицу времени. Вероятность столкновения зависит от количества частиц в единице объема, т.е. от концентрации.

Зависимость скорости простой или элементарной реакции от концентрации реагирующих веществ выражается **законом действия масс**: *скорость реакции пропорциональна произведению молярных концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам.*

Для реакции $aA + bB \rightarrow \dots$ закон выражается кинетическим уравнением:

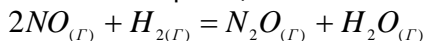
$$v = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b \quad (5.1.2)$$

где C_A и C_B – молярные концентрации реагирующих веществ А и В, моль/л;

a и b – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции;

k – коэффициент пропорциональности, называемый константой скорости.

Например, для гомогенной реакции:



закон действия масс запишется в следующей форме:

$$V = k \cdot C_{NO}^2 \cdot C_{H_2}.$$

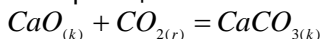
Константа скорости реакции зависит от природы реагирующих веществ, температуры, присутствия катализатора, но не зависит от концентраций реагентов и численно равна скорости реакции при условии $C_A = C_B = 1$.

Если одно из реагирующих веществ находится в твердом состоянии, то реакция происходит на поверхности раздела и в уравнение закона действия масс концентрация твердого вещества не включается. Так, для реакции



$$v = k \cdot C_A^a$$

Так, для гетерогенной реакции:



закон действия масс запишется в следующем виде:

$$v = k \cdot C_{CO_2}$$

3. Температура

Зависимость скорости реакции от температуры описывается **правилом Вант-Гоффа**: *при повышении температуры на каждые 10° скорость большинства химических реакций увеличивается в 2-4 раза*:

$$v_{T_2} = v_{T_1} \cdot \gamma^{10^{\frac{T_2 - T_1}{10}}}, \quad (5.1.3)$$

где v_{T_1} и v_{T_2} - скорости реакции при температурах T_1 и T_2 .

γ - температурный коэффициент, который показывает во сколько раз, возрастает скорость данной реакции при повышении температуры на 10 градусов.

При обычных температурах его значения для большинства реакций лежит в пределах от 2 до 4.

Между скоростью протекания химической реакции и ее продолжительностью существует обратно пропорциональная зависимость:

$$\frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = \frac{\tau_{T_1}}{\tau_{T_2}}, \quad (5.1.4)$$

где τ_{T_1} и τ_{T_2} - время протекания реакции при температурах T_1 и T_2 .

Увеличение скорости реакции с повышением температуры объясняется увеличением числа активных молекул, т.е. молекул, обладающих достаточной энергией для осуществления химического взаимодействия при их столкновении.

Энергия активации – это минимальная избыточная энергия (по сравнению со значением средней энергии реагирующих веществ), которой должны обладать молекулы, чтобы реакция между ними стала возможной. Величина энергии активации определяется природой (прочностью) разрушаемых химических связей в исходных веществах.

Математическое соотношение между скоростью реакции, температурой и энергией активации называется уравнением Аррениуса:

$$k = A e^{\frac{E_a}{RT}}, \quad (5.1.5)$$

где k – константа скорости реакции;

R – газовая постоянная, Дж/моль·К;

T – абсолютная температура, К;

E_a – энергия активации, кДж/моль;

e – основание натурального логарифма;

A – предэкспоненциальный множитель, не зависящий от температуры и концентрации.

Константа скорости тем больше, чем меньше E_a и чем выше температура.

Энергию активации можно рассчитать по уравнению Аррениуса, определив скорости реакций при двух различных температурах T_1 и T_2 по формуле:

$$E_a = 19,15 \cdot \frac{T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \cdot \lg \left[\frac{V_2}{V_1} \right] \quad (5.1.6),$$

где V_1 , V_2 – скорости реакций при температурах T_1 и T_2 , соответственно;

T_1 и T_2 – абсолютная температура, К.

4. Поверхность соприкосновения реагентов.

В гетерогенных реакциях химическое взаимодействие происходит на поверхности раздела фаз. Увеличение площади поверхности твердого вещества путем его измельчения приводит к существенному ускорению реакции.

5. Катализатор.

Катализаторы – это вещества, увеличивающие скорость реакции. Катализатор образует с одним из реагентов промежуточное соединение, которое реагирует с другим исходным веществом, образуя продукты реакции и высвобождая катализатор. Ускоряя

щее действие катализатора, как правило, заключается в уменьшении энергии активации катализируемой реакции.

РЕШЕНИЕ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Пример 1. Как изменится скорость реакции $2\text{NO}_{(r)} + \text{O}_{2(r)} \rightarrow 2\text{NO}_{2(r)}$, когда прореагирует 55% кислорода, если начальные концентрации реагирующих веществ соответственно равны: $C_{(\text{NO})}^{\circ} = 6$ моль / л; $C_{(\text{O}_2)}^{\circ} = 5$ моль / л?

Решение.

Запишем выражение закона действия масс для данной реакции:

$$v = kC_{(\text{NO})}^2 \cdot C_{(\text{O}_2)}.$$

1. Найдем скорость реакции в начальный момент времени

$$v^{\circ} = k6^2 \cdot 5 = 180k.$$

2. Найдем количество прореагировавшего кислорода

$$\Delta C_{(\text{O}_2)} = 5 \cdot 0,55 = 2,75 \text{ моль / л.}$$

3. Найдем текущую концентрацию кислорода, т.е. в момент, когда прореагирует 55% O_2

$$C_{(\text{O}_2)} = C_{(\text{O}_2)}^{\circ} - \Delta C_{(\text{O}_2)} = 5 - 2,75 = 2,25 \text{ моль / л.}$$

4. Найдем количество прореагировавшего оксида азота (II). В соответствии со стехиометрией реакции

$$\frac{\Delta C_{(\text{NO})}}{2} = \frac{\Delta C_{(\text{O}_2)}}{1};$$

$$\Delta C_{(\text{NO})} = \frac{2 \cdot \Delta C_{(\text{O}_2)}}{1} = 2 \cdot 2,75 = 5,5 \text{ моль / л.}$$

5. Найдем текущую концентрацию NO

$$C_{(\text{NO})} = 6 - 5,5 = 0,5 \text{ моль/л.}$$

6. Найдем текущую скорость реакции

$$v = k \cdot 0,5^2 \cdot 2,25 = 0,56k.$$

7. Найдем, во сколько раз уменьшится скорость реакции, когда прореагирует 55% кислорода

$$\frac{v^{\circ}}{v} = \frac{180k}{0,56k} = 321.$$

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

Решение. Запишем правило Вант-Гоффа (формула 5.1.3):

$$v_{T_2} = v_{T_1} \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

Учитывая, что между скоростью протекания химической реакции и ее продолжительностью существует обратно пропорциональная зависимость (формула 5.1.4), выразим и рассчитаем:

$$\tau_{T_1} = \tau_{T_2} \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} = 20 \cdot 2,5^{\frac{353 - 293}{10}} = 20 \cdot 2,5^6 = 4879 \text{ с.}$$

Пример 3. Рассчитайте энергию активации химической реакции, если константы скорости реакции при 273 и 280 К соответственно равны $4,04 \cdot 10^{-5}$ и $7,72 \cdot 10^{-5}$.

Решение.

Энергию активации рассчитывают по уравнению Аррениуса (формула 5.1.6):

$$E_a = 19,15 \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \lg \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}},$$

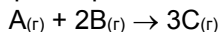
$$E_a = 19,15 \frac{273 \cdot 280}{280 - 273} \lg \frac{7,72 \cdot 10^{-5}}{4,04 \cdot 10^{-5}} = 58,74 \text{ кДж / моль.}$$

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

5.1.1. Температурный коэффициент реакции равен 2,5. Как изменится скорость реакции: а) при повышении температуры от 60 до 100°C; б) при охлаждении реакционной смеси от 50 до 30°C?

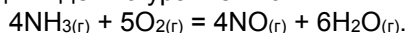
5.1.2. При 10°C реакция заканчивается за 95 с, а при 20°C – за 60 с. Вычислите энергию активации реакции.

5.1.3. Константа скорости реакции



равна 0,6. Начальные концентрации реагирующих веществ равны: $C^{\circ}_{(A)}=2,0$ моль/л; $C^{\circ}_{(B)}=2,5$ моль/л. Как изменится скорость реакции, когда прореагирует 40 % вещества А.

5.1.4. Реакция идет по уравнению

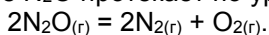


Начальные концентрации реагирующих веществ равны: $C^{\circ}_{(A)}=2,0$ моль/л; $C^{\circ}_{(B)}=1$ моль/л. Как изменится скорость реакции, когда прореагирует 50 % кислорода?

5.1.5. Вычислите, при какой температуре реакция закончится за 45 мин, если при 293 К на это требуется 3 ч. Температурный коэффициент скорости реакции равен 3,2.

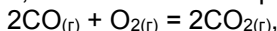
5.1.6. Константа скорости реакции при 600 К равна 7,5, а при 650 К равна $4,5 \cdot 10^2$. Вычислите энергию активации реакции.

5.1.7. Разложение N_2O протекает по уравнению



Константа скорости данной реакции равна $5 \cdot 10^{-4}$. Начальная концентрация N_2O равна 3,2 моль/л. Определите скорость в начальный момент и в тот момент, когда разложится 25% N_2O .

5.1.8. Определите, как изменится скорость реакции

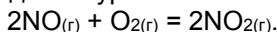


когда прореагирует 40 % кислорода, если начальные концентрации реагирующих веществ равны, моль/л: $C^{\circ}_{(\text{CO})}=0,8$, $C^{\circ}_{(\text{O}_2)}=0,6$.

5.1.9. Вычислите температурный коэффициент реакции, если константа скорости ее при 120°C составляет $5,88 \cdot 10^{-4}$, а при 170°C равна 6,7

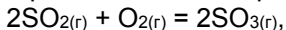
5.1.10. Реакция при 20°C протекает за 60 с. Сколько времени потребуется для завершения реакции при 40°C, если энергия активации реакции равна 33,52 кДж/моль?

5.1.11. Реакция идет по уравнению



Начальные концентрации реагирующих веществ равны, моль/л: $C^{\circ}_{(\text{NO})}=1,8$, $C^{\circ}_{(\text{O}_2)}=1,6$. Как изменится скорость реакции, когда прореагирует 60 % кислорода?

5.1.12. Во сколько раз изменится скорость реакции

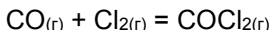


если когда прореагирует 70 % кислорода, если начальные концентрации реагирующих веществ равны, моль/л: $C^\circ_{(\text{SO}_2)}=0,6$, $C^\circ_{(\text{O}_2)}=0,4$.

5.1.13. При 393 К реакция заканчивается за 18 мин. Через сколько времени эта реакция закончится при 453 К, если температурный коэффициент скорости реакции равен 3?

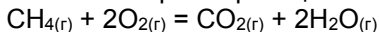
5.1.14. Энергия активации реакции равна 103,5 кДж/моль. Константа скорости этой реакции при 298 К равна $2,03 \cdot 10^{-3}$. Вычислите константу скорости этой реакции при 288 К.

5.1.15. Начальные концентрации исходных веществ в системе



равны, моль/л: $C^\circ_{(\text{CO})}=0,3$; $C^\circ_{(\text{Cl}_2)}=0,2$. Во сколько раз уменьшится скорость реакции, когда прореагирует 40 % вещества CO?

5.1.16. Как изменится скорость реакции



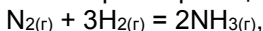
когда прореагирует 50 % кислорода, если начальная концентрация метана равна 2,2 моль/л, а кислорода – 1,8 моль/л?

5.1.17. При повышении температуры на 60° скорость реакции увеличилась в 4000 раз. Вычислите температурный коэффициент скорости реакции.

5.1.18. Константы скорости реакции омыления пропилового эфира уксусной кислоты щелочью при 283 и 293 К соответственно равны 2,15 и 4,23. Найдите энергию активации этой реакции.

5.1.19. Вычислите константу скорости реакции $2A + B = C$, зная, что при концентрациях веществ A и B, соответственно равных 0,5 и 0,6 моль/л, ее скорость составляет 0,018 моль/л·с.

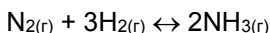
5.1.20. Как изменится скорость реакции синтеза аммиака



когда прореагирует 20 % азота, если начальные концентрации азота и водорода соответственно равны 0,5 и 0,7 моль/л?

5.2 Химическое равновесие

Большинство химических реакций является обратимыми, т.е. они протекают одновременно в двух противоположных направлениях – прямом (\rightarrow) и обратном (\leftarrow). Например, реакция синтеза аммиака:



Состояние системы, при котором скорости прямой и обратной реакций равны, называется **химическим равновесием**. В состоянии равновесия концентрации реагентов и продуктов постоянны; их называют равновесными и обозначают квадратными скобками [].

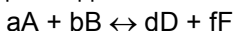
Для приведенной реакции условие химического равновесия запишется так:

$$\bar{k} \cdot [\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3 = \bar{k} [\text{NH}_3]^2$$

Любое химическое равновесие количественно характеризуется константой равновесия.

Константа равновесия – это отношение произведения равновесных концентраций продуктов реакции к произведению равновесных концентраций исходных веществ, возведенных в степени, равные стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.

Для реакции в общем виде:



константа химического равновесия, выраженная через молярные концентрации веществ, запишется так:

$$K_c = \frac{[\text{D}]^d \cdot [\text{F}]^f}{[\text{A}]^a \cdot [\text{B}]^b}. \quad (5.2.1)$$

Уравнение (6.1) является выражением закона действия масс для обратимых реакций.

Константа равновесия зависит от природы реагирующих веществ и температуры, но не зависит от концентрации реагентов. Значение константы равновесия определяет глубину превращения исходных веществ в продукты реакции. При $K_c \gg 1$ равновесие обратимой реакции смещено в сторону прямой реакции, т.е. реакция дает большой выход продуктов. При $K_c \ll 1$ выход продуктов очень мал и равновесие смещено в сторону исходных веществ.

Каждое химическое равновесие устанавливается при определенных условиях: концентрациях, температуре, давлении для газов. Если изменить хотя бы одно из условий равновесия, то рав-

новесие реакции нарушится и сместится. Направление смещения равновесия определяется **правилом Ле Шателье**: если на систему, находящуюся в равновесии, оказать внешнее воздействие, то равновесие системы сместится в сторону той реакции, которая ослабляет это воздействие.

Изменение одного из параметров приводит к нарушению и смещению равновесия.

1. Влияние концентрации.

Смещение равновесия может быть вызвано изменением концентрации одного из реагентов.

- увеличение концентрации одного из реагирующих веществ смещает равновесие в сторону образования конечных продуктов.
- с уменьшением концентрации одного из реагирующих веществ равновесие смещается в сторону образования этого вещества.

Например: в какую сторону сместится химическое равновесие реакции $\text{CO}_{(r)} + \text{H}_2\text{O}_{(r)} \leftrightarrow \text{H}_{2(r)} + \text{CO}_{2(r)}$ при: а) увеличении концентрации $\text{CO}_{(r)}$; б) увеличении концентрации $\text{CO}_{2(r)}$?

При увеличении концентрации $\text{CO}_{(r)}$ равновесие сместится «вправо», а при увеличении концентрации $\text{CO}_{2(r)}$ – «влево».

2. Влияние температуры.

Определить направление смещения равновесия при изменении температуры можно по знаку теплового эффекта реакции.

- повышение температуры смещает равновесие в сторону эндотермической реакции,
- понижение температуры смещает равновесие в сторону экзотермической реакции.

Например: в какую сторону сместится химическое равновесие реакции $\text{N}_{2(r)} + 3\text{H}_{2(r)} \leftrightarrow 2\text{NH}_{3(r)}$ ($\Delta H = -92,4$ кДж) при повышении температуры?

Синтез аммиака представляет собой экзотермическую реакцию, а разложение аммиака - эндотермическую. При повышении температуры равновесие в системе сдвигается в сторону эндотермической реакции, т.е. «влево».

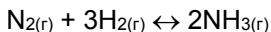
3. Влияние давления.

Изменение давления оказывает влияние на равновесие в том случае, если в реакции участвуют газообразные вещества.

- при повышении внешнего давления равновесие смещается в сторону той реакции, которая сопровождается уменьшением количества газообразных веществ, т.е. уменьшением объема.

- при понижении внешнего давления равновесие смещается в сторону увеличения количества газообразных веществ, т.е. увеличения объема.

Например: в какую сторону сместится химическое равновесие реакции



при повышении давления?

При повышении давления равновесие сместится «вправо», т.е. в сторону прямой реакции, которая сопровождается уменьшением количества газообразных веществ.

РЕШЕНИЕ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Пример. Запишите выражение константы равновесия для обратимой реакции



Предложите способы увеличения концентрации продуктов реакции.

Решение:

Запишем уравнение для константы равновесия:

$$K_p = \frac{[\text{SO}_2]^8}{[\text{O}_2]^{11}}.$$

Выход продуктов реакции (количество продуктов) увеличивается в том случае, если равновесие сместится «вправо».

По принципу Ле Шателье смещение равновесия «вправо» достигается следующими способами:

а) уменьшением температуры, так как тепловой эффект реакции $\Delta H < 0$, т.е. реакция экзотермическая;

б) увеличением давления, т.к. мольное количество газов в процессе реакции уменьшается;

в) увеличением концентрации O_2 , а также снижением концентрации SO_2 .

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

Задание 5.2. Для обратимой реакциизапишите выражение константы равновесия (табл. 5.1). Предложите способы увеличения концентрации продуктов реакции.

Данные к задаче 5.2

Вариант	Уравнение реакции	ΔH° , кДж
1	$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{к}) + \text{H}_2(\text{г}) = 3\text{FeO}(\text{к}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г})$	+ 69,8
2	$\text{N}_2(\text{г}) + 3\text{H}_2(\text{г}) = 2\text{NH}_3(\text{г})$	- 92,2
3	$\text{CO}_2(\text{г}) + \text{C}(\text{г}) = 2\text{CO}(\text{г})$	+ 160,5
4	$\text{CO}_2(\text{г}) + \text{H}_2(\text{г}) = \text{CO}(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г})$	+ 41,1
5	$\text{FeO}(\text{к}) + \text{CO}(\text{г}) = \text{Fe}(\text{к}) + \text{CO}_2(\text{г})$	- 13,9
6	$\text{CO}(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) = \text{CO}_2(\text{г}) + \text{H}_2(\text{г})$	- 41,1
7	$2\text{SO}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{SO}_3(\text{г})$	- 175,8
8	$\text{N}_2\text{O}_4(\text{г}) = 2\text{NO}_2(\text{г})$	+ 57
9	$2\text{CO}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{CO}_2(\text{г})$	- 567
10	$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{к}) + 4\text{H}_2(\text{г}) = 3\text{Fe}(\text{к}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{г})$	+ 150
11	$\text{N}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{NO}(\text{г})$	+ 180
12	$\text{CaO}(\text{к}) + \text{CO}_2(\text{г}) = \text{CaCO}_3(\text{к})$	- 177,6
13	$4\text{NH}_3(\text{г}) + 3\text{O}_2(\text{г}) = 6\text{H}_2\text{O}(\text{г}) + 2\text{N}_2(\text{г})$	- 127
14	$\text{CH}_4(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г}) = \text{CO}_2(\text{г}) + 4\text{H}_2(\text{г})$	+ 165
15	$2\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{к}) + \text{CO}(\text{г}) = 3\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{к}) + \text{C}(\text{к})$	- 120
16	$3\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{к}) + \text{CO}(\text{г}) = 2\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{к}) + \text{CO}_2(\text{г})$	- 52,4
17	$2\text{H}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{г})$	- 484
18	$\text{C}(\text{к}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г}) = 2\text{H}_2(\text{г}) + \text{CO}_2(\text{г})$	+ 90
19	$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{к}) + 4\text{H}_2(\text{г}) = 3\text{Fe}(\text{к}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{г})$	+ 150
20	$\text{N}_2(\text{г}) + 3\text{H}_2(\text{г}) = 2\text{NH}_3(\text{г})$	- 92,2

6. РАСТВОРЫ

6.1. Способы выражения концентрации растворов

Состав раствора выражается его концентрацией. Концентрацией называется количественная характеристика, определяющая относительное содержание в нем растворенного вещества и растворителя.

Существуют различные способы выражения концентраций растворов:

1. Массовая доля растворенного вещества

Массовая доля растворенного вещества показывает, какую часть масса растворенного вещества составляет от массы раствора.

Массовую долю растворенного вещества $\omega(B)$ находят как отношение массы вещества $m(B)$ к массе раствора m_p :

$$\omega(B) = \frac{m(B)}{m_p}. \quad (6.1.1)$$

Выражается массовая доля растворенного вещества в долях единицы или в процентах.

Массу раствора m_p можно найти, зная объем раствора V_p (мл) и его плотность ρ (г/мл)

$$m_p = V_p \cdot \rho,$$

или как сумму массы растворенного вещества $m(B)$ и массы растворителя (чаще всего растворителем является вода):

$$m_p = m(B) + m(H_2O).$$

Массовая доля, выраженная в процентах, показывает массу растворенного вещества, содержащуюся в 100 г раствора.

2. Молярная концентрация

Молярная концентрация (молярность) показывает, какое количество растворенного вещества содержится в 1 л раствора.

Молярную концентрацию растворенного вещества $C(B)$ находят как отношение количества вещества $n(B)$ к объему раствора V_p :

$$C(B) = \frac{n(B)}{V_p}. \quad (6.1.2)$$

Размерность молярной концентрации: моль/л.

Количество растворенного вещества $n(B)$ находят, зная массу растворенного вещества $m(B)$ и его молярную массу $M(B)$:

$$n(B) = \frac{m(B)}{M(B)}.$$

Сокращенная форма записи единицы молярной концентрации M (моль/л): например, $2 M$ раствор – двухмолярный раствор, в 1 л которого содержится 2 моль растворенного вещества.

3. Молярная концентрация эквивалента (нормальная или эквивалентная концентрация)

Молярная концентрация эквивалента (нормальность) показывает, какое количество моль эквивалентов растворенного вещества содержится в 1 л раствора.

Молярную концентрацию эквивалента $C_{\text{эк}}(B)$ находят как отношение количества эквивалентов вещества $n_{\text{эк}}(B)$ к объему раствора V_p

$$C_{\text{эк}}(B) = \frac{n_{\text{эк}}(B)}{V_p}. \quad (6.1.3)$$

Размерность молярной концентрации эквивалента: моль/л. Сокращенная форма записи единицы молярной концентрации эквивалента – n . (моль/л). Например, $2n$. означает, что в 1 л раствора содержится 2 моль эквивалента растворенного вещества.

Зная массу растворенного вещества $m(B)$ и его молярную массу эквивалента $M_{\text{эк}}(B)$, можно найти количество эквивалента вещества:

$$n_{\text{эк}}(B) = \frac{m(B)}{M_{\text{эк}}(B)}.$$

Молярная масса эквивалента вещества равна произведению фактора эквивалентности $f_{\text{эк}}(B)$ на молярную массу вещества $M(B)$

$$M_{\text{эк}}(B) = f_{\text{эк}}(B) \cdot M(B).$$

Эквивалент – это реальная или условная частица вещества, соответствующая в реакциях обмена одному атому или иону водорода (H или H^+), а в окислительно-восстановительных реакциях – одному электрону.

Фактор эквивалентности – число, показывающее, какую часть от реальной частицы (молекулы, атома, иона и т.д.) вещества составляет эквивалент этого вещества.

$$f_{\text{эк}}(B) = \frac{1}{\text{число катионов} \times \text{валентность}}.$$

Например, для Na_3PO_4 заряд катиона Na^+ равен 1, число катионов – 3, тогда

$$f_{\text{эк}}(\text{Na}_3\text{PO}_4) = \frac{1}{3 \cdot 1} = \frac{1}{3}.$$

4. Моляльная концентрация вещества

Моляльная концентрация вещества (моляльность) показывает, какое количество растворенного вещества приходится на 1 кг растворителя.

Моляльную концентрацию вещества $C_m(\text{B})$ находят как отношение количества вещества $n(\text{B})$ к массе растворителя $m(\text{H}_2\text{O})$:

$$C_m(\text{B}) = \frac{n(\text{B})}{m(\text{H}_2\text{O})}. \quad (6.1.4)$$

Размерность моляльной концентрации: моль/кг, сокращенное обозначение единицы «м»: м (моль/кг). 2м NaOH означает, что в 1 кг растворителя содержится 2 моль вещества NaOH.

Массу растворителя можно найти, зная массу всего раствора m_p и массу вещества $m(\text{B})$.

$$m(\text{H}_2\text{O}) = m_p - m(\text{B}).$$

5. Титр раствора

Титр раствора – это величина, показывающая, сколько граммов растворенного вещества В содержится в 1 мл раствора.

Титр $T(\text{B})$ рассчитывают как отношение массы растворенного вещества $m(\text{B})$ к объему раствора V_p (мл):

$$T(\text{B}) = \frac{m(\text{B})}{V_p}. \quad (6.1.5)$$

Единицей измерения титра является г/мл.

6. Мольная доля растворенного вещества

Мольная доля растворенного вещества показывает, какую часть от суммарного количества всех веществ, входящих в состав раствора, составляет количество растворенного вещества В.

Находят мольную долю растворенного вещества χ как отношение числа моль растворенного вещества В к общему числу моль растворенного вещества и растворителя:

$$\chi(\text{B}) = \frac{n(\text{B})}{n(\text{B}) + n(\text{H}_2\text{O})}. \quad (6.1.6)$$

РЕШЕНИЕ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Пример 1. Вычислите молярную концентрацию эквивалента хлорида железа (III) в растворе, полученном при растворении 40 г FeCl_3 в 200 мл воды. Плотность раствора 1,182 г/мл.

Решение.

Молярная масса хлорида железа (III):

$$M(\text{FeCl}_3) = 162 \text{ г/моль.}$$

Фактор эквивалентности $f_{\text{эк}} = 1/3$.

Молярная масса эквивалента

$$M_{\text{эк}}(\text{FeCl}_3) = f_{\text{эк}}(\text{FeCl}_3) \cdot M(\text{FeCl}_3) = 162 \cdot (1/3) = 54 \text{ г/моль.}$$

Количество эквивалента вещества, содержащегося в 40 г хлорида железа (III), составляет:

$$n_{\text{эк}}(\text{FeCl}_3) = \frac{m(\text{FeCl}_3)}{M_{\text{эк}}(\text{FeCl}_3)} = \frac{40}{54} = 0,74 \text{ моль.}$$

Масса раствора:

$$m_p = m(\text{FeCl}_3) + m(\text{H}_2\text{O});$$

$$\rho(\text{H}_2\text{O}) = 1 \text{ г/мл}; m(\text{H}_2\text{O}) = 200 \cdot 1 = 200 \text{ г};$$

$$m_p = 40 + 200 = 240 \text{ г.}$$

$$\text{Объем раствора: } V_p = \frac{m_p}{\rho} = \frac{240}{1,182} = 203 \text{ мл} = 0,203 \text{ л.}$$

Находим молярную концентрацию эквивалента раствора хлорида железа (III):

$$C_{\text{эк}}(\text{FeCl}_3) = \frac{n_{\text{эк}}(\text{FeCl}_3)}{V_p} = \frac{0,74}{0,203} = 3,65 \text{ моль/л или } 3,65\text{н. FeCl}_3.$$

Пример 2. В 300 мл раствора плотностью 1,019 г/мл содержится 6 г сульфата меди. Определите молярную концентрацию раствора.

Решение.

Молярная масса сульфата меди $M(\text{CuSO}_4) = 160$ г/моль. Количество вещества, содержащегося в 6 г CuSO_4 , составляет:

$$n(\text{CuSO}_4) = \frac{m(\text{CuSO}_4)}{M(\text{CuSO}_4)}; n(\text{CuSO}_4) = \frac{6}{160} = 0,0375 \text{ моль.}$$

$$\text{Масса раствора: } m_p = V_p \cdot \rho = 300 \cdot 1,019 = 305,7 \text{ г.}$$

$$\text{Масса растворителя (воды): } m(\text{H}_2\text{O}) = m_p - m(\text{B});$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = m_p - m(\text{CuSO}_4) = 305,7 - 6 = 299,7 \text{ г} = 0,2997 \text{ кг.}$$

Молярная концентрация раствора составляет:

$$C_m(\text{CuSO}_4) = \frac{n(\text{CuSO}_4)}{m(\text{H}_2\text{O})};$$

$$C_m(\text{CuSO}_4) = \frac{0,0375}{0,2997} = 0,125 \text{ моль/кг или } 0,125m \text{ CuSO}_4.$$

Пример 3. Сколько миллилитров раствора серной кислоты с массовой долей 0,96 плотностью 1,84 г/мл потребуется для приготовления 500 мл 0,5н. раствора.

Решение. Молярная масса серной кислоты

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

Фактор эквивалентности: $f_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2$.

Молярная масса эквивалента: $M_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \cdot 1/2 = 49 \text{ г/моль.}$

Найдем массу серной кислоты, содержащейся в 500 мл 0,5н. раствора:

$$C_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{n_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{SO}_4)}{V_p}; n_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = C_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V_p = 0,5 \cdot 0,5 = 0,25 \text{ моль эк.}$$

$$n_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{SO}_4)}; m(\text{H}_2\text{SO}_4) = n_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot M_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,25 \cdot 49 = 12,25 \text{ г.}$$

Найдем массу 96%-го раствора серной кислоты, содержащего $m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 12,25 \text{ г.}$

$$\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{m_p}.$$

$$\text{Отсюда } m_p = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{\omega(\text{H}_2\text{SO}_4)} \cdot 100\%; m_p(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{12,25 \cdot 100}{96} = 12,76 \text{ г.}$$

Найдем объем 96%-го раствора серной кислоты массой 12,76 г.

$$V_p = \frac{m_p(\text{H}_2\text{SO}_4)}{\rho} = \frac{12,76}{1,84} = 6,9 \text{ мл.}$$

Итак, для приготовления 500 мл 0,5н. раствора серной кислоты потребуется 6,9 мл раствора серной кислоты с массовой долей 0,96.

Пример 4. Плотность 0,5 М раствора карбоната натрия 1,05 г/мл. Рассчитайте массовую долю, титр раствора, молярную концентрацию эквивалента и моляльность раствора.

Решение. Принимаем объем раствора 1 л. Молярная концентрация раствора 0,5 М Na_2CO_3 . Следовательно, в 1 л раствора

содержится 0,5 моль Na_2CO_3 . Найдем все необходимые характеристики для расчета концентраций.

Масса раствора: $m_p = V_p \cdot \rho$; $m_p = 1000 \cdot 1,05 = 1050$ г.

Молярная масса: $M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106$ г/моль.

Фактор эквивалентности: $f_{\text{эк}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1/2$.

Молярная масса эквивалента:

$M_{\text{эк}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = M(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot f_{\text{эк}}(\text{Na}_2\text{CO}_3)$.

$M_{\text{эк}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106 \cdot 1/2 = 53$ г/моль.

Количество вещества: $n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,5$ моль.

$$n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{M(\text{Na}_2\text{CO}_3)}$$

Масса вещества: $m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = n(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot M(\text{Na}_2\text{CO}_3)$;

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,5 \cdot 106 = 53 \text{ г.}$$

Количество вещества эквивалента:

$$n_{\text{эк}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{M_{\text{эк}}(\text{Na}_2\text{CO}_3)}; n_{\text{эк}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{53}{53} = 1 \text{ моль.}$$

Масса растворителя: $m(\text{H}_2\text{O}) = m_p - m(\text{Na}_2\text{CO}_3)$;

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 1050 - 53 = 997 \text{ г} = 0,997 \text{ кг.}$$

Находим массовую долю растворенного вещества Na_2CO_3 .

$$\omega(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{m_p}; \omega(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{53}{1050} = 0,05 \text{ или } 5\%.$$

Это значит, что в 100 г раствора содержится 5 г Na_2CO_3 .

Находим титр раствора:

$$T(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{V_p}; T(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{53}{1000} = 0,053 \text{ г/мл.}$$

Это значит, что в 1 мл раствора содержится 0,053 г Na_2CO_3 .

Находим молярную концентрацию эквивалента:

$$C_{\text{эк}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{n_{\text{эк}}(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{V_p}; C_{\text{эк}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{1}{1} = 1 \text{ моль/л или } 1 \text{н. } \text{Na}_2\text{CO}_3.$$

Это значит, что в 1 л раствора содержится 1 моль Na_2CO_3 .

Находим молярную концентрацию

$$C_m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{n(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{m(\text{H}_2\text{O})};$$

$$C_m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{0,5}{0,997} = 0,502 \text{ моль/кг или } 0,502 \text{м } \text{Na}_2\text{CO}_3.$$

Это значит, что 0,502 моль Na_2CO_3 содержится в 1 кг H_2O .

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

6.1.1. В 180 мл воды растворено 20 г сульфата марганца. Получился раствор плотностью 1,101 г/мл. Вычислите молярную, нормальную, моляльную концентрации и массовую долю растворенного вещества.

6.1.2. Титр раствора сульфата алюминия равен 0,02 г/мл. Плотность раствора 1,019 г/мл. Вычислите молярную концентрацию эквивалента и моляльную концентрацию.

6.1.3. Какой объем хлорида железа (III) с массовой долей 0,2 и плотностью 1,182 г/мл требуется для приготовления 2 л 0,1н. раствора?

6.1.4. В 100 мл раствора плотностью 1,025 г/мл содержится 4,1 г серной кислоты. Вычислите нормальную, молярную, моляльную концентрации и массовую долю серной кислоты.

6.1.5. Имеется 0,2 М раствор нитрата меди (II) плотностью 1,088 г/мл. Вычислите молярную и нормальную концентрации, массовую и молярную долю нитрата меди (II).

6.1.6. Сколько миллилитров раствора сульфата меди (II) плотностью 1,107 г/мл с массовой долей 0,1 требуется для приготовления 100 мл 1%-го раствора плотностью 1,012 г/мл.

6.1.7. Вычислите массовую долю растворенного вещества, молярную концентрацию эквивалента, титр раствора, полученного при растворении 10 г хлорида алюминия в 500 мл воды. Плотность раствора 1,014 г/мл.

6.1.8. Вычислите молярную, нормальную концентрации и титр 10%-го раствора сульфата магния. Плотность раствора 1,103 г/мл.

6.1.9. Какой объем 1М раствора хлорида хрома (III) необходимо взять для приготовления 200 мл 2%-го раствора плотностью 1,018 г/мл.

6.1.10. В одном литре раствора плотностью 1,04 г/мл содержится 10,04 г фосфорной кислоты. Вычислите молярную, нор-

мальную, моляльную концентрации и массовую долю фосфорной кислоты.

6.1.11. Имеется 0,9н. раствор хлорида алюминия плотностью 1,034 г/мл. Рассчитайте молярную, моляльную концентрации и массовую долю растворенного вещества.

6.1.12. Моляльность раствора сульфата натрия равна 1,4 моль/кг. Плотность раствора 1,192 г/мл. Вычислите молярную, нормальную концентрации и массовую долю растворенного вещества.

6.1.13. В 492 мл раствора плотностью 1,016 г/мл содержится 10 г сульфата железа (III). Рассчитайте молярную, нормальную, моляльную концентрации и массовую долю растворенного вещества.

6.1.14. Какой объем раствора карбоната калия с массовой долей 0,1 и плотностью 1,09 г/мл требуется для приготовления 250 мл 0,6н

6.1.15. Вычислите молярную, нормальную концентрации и титр 20%-го раствора хлорида никеля (II) плотностью 1,215 г/мл.

6.1.16. Плотность 0,6 М раствора карбоната натрия равна 1,060 г/мл. Вычислите нормальную, моляльную концентрации, массовую и мольную долю растворенного вещества.

6.1.17. Сколько миллилитров раствора азотной кислоты плотностью 1,205 г/мл с массовой долей HNO_3 0,3 необходимо взять для приготовления 0,5 л 2 М раствора?

6.1.18. В 200 мл раствора содержится 4 г хлорида кальция. Плотность полученного раствора 1,015 г/мл. Вычислите молярную, нормальную концентрации и массовую долю растворенного вещества.

6.1.19. Сколько миллилитров 20%-го раствора хлорида бария плотностью 1,203 г/мл требуется для приготовления 300 мл 0,2н. раствора?

6.1.20. Массовая доля сульфата хрома (III) в растворе плотностью 1,096 г/мл равна 0,1. Вычислите молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалента, титр раствора и мольную долю растворенного вещества.

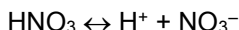
6.2. Электролитическая диссоциация

Вещества, водные растворы или расплавы которых проводят электрический ток, называются **электролитами**. К ним относятся вода, кислоты, основания и соли.

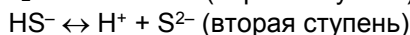
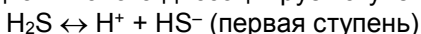
Распад молекул электролита на ионы под действием полярных молекул растворителя называется **электролитической диссоциацией**. Процесс электролитической диссоциации обусловлен взаимодействием веществ с водой или другим растворителем, что приводит к образованию гидратированных ионов.

При растворении в воде молекулы электролитов диссоциируют на положительные ионы – **катионы** и отрицательные – **анионы**.

Кислотами называются электролиты, при диссоциации которых в качестве катионов образуются только катионы водорода. Например,



Многоосновные кислоты диссоциируют ступенчато. Например сероводородная кислота диссоциирует ступенчато:

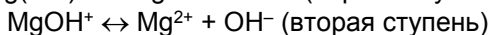
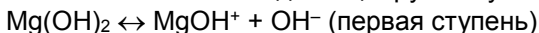


Диссоциация многоосновных кислот протекает, главным образом, по первой ступени. Это объясняется тем, что энергия, которую нужно затратить для отрыва иона от нейтральной молекулы, минимальна и становится больше при диссоциации по каждой следующей ступени.

Основаниями называются электролиты, диссоциирующие в растворе, которые в качестве анионов образуют только гидроксид-ионы. Например,



Многокислотные основания диссоциируют ступенчато



Ступенчатая диссоциация кислот и оснований объясняет образование кислых и основных солей.

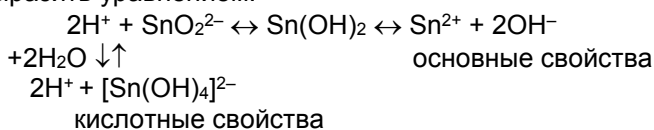
Существуют электролиты, которые диссоциируют одновременно как основные и как кислотные. Они называются **амфотерными**.



Амфотерность объясняется малым различием прочности связей R–H и O–H.

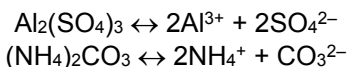
К амфотерным электролитам относятся вода, гидроксиды цинка, алюминия, хрома (III), олова (II, IV), свинца (II, IV) и др.

Диссоциацию амфотерного гидроксида, например $\text{Sn}(\text{OH})_2$, можно выразить уравнением:



Солями называют электролиты, которые при диссоциации образуют катионы металлов, или комплексные катионы, и анионы кислотных остатков, или комплексные анионы.

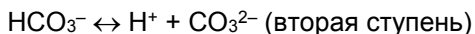
Средние соли, растворимые в воде, диссоциируют практически полностью



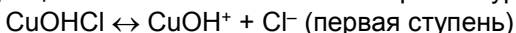
Кислые соли диссоциируют ступенчато, например:



Анионы кислых солей в дальнейшем диссоциируют незначительно:

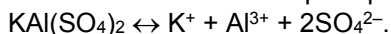


Диссоциацию основной соли можно выразить уравнением

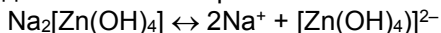


Катионы основных солей по второй ступени диссоциируют в незначительной степени.

Двойные соли – это электролиты, которые при диссоциации образуют два типа катионов металла. Например



Комплексные соли – это электролиты, при диссоциации которых образуются два типа ионов: простой и комплексный. Например:



Количественной характеристикой электролитической диссоциации является **степень диссоциации α** , равная отношению числа молекул, распавшихся на ионы (n), к общему числу растворенных молекул (N):

$$\alpha = \frac{n}{N}. \quad (6.2.1)$$

Степень диссоциации выражается в долях единицы или процентах.

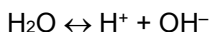
По степени диссоциации все электролиты делятся на сильные ($\alpha > 30\%$), слабые ($\alpha < 3\%$) и средней силы ($\alpha - 3-30\%$).

Сильные электролиты при растворении в воде полностью диссоциируют на ионы. К ним относятся:

Кислоты	HCl, HBr, HI, HNO ₃ , H ₂ SO ₄ , HClO ₃ , HClO ₄ , HMnO ₄ , H ₂ SeO ₄
Основания	NaOH, KOH, LiOH, RbOH, CsOH, Ba(OH) ₂ , Ca(OH) ₂ , Sr(OH) ₂
Соли	растворимые в воде (приложение 4)

Слабые электролиты частично диссоциируют на ионы при растворении в воде. К ним относятся вода, почти все органические кислоты (CH₃COOH, HCOOH, H₂C₂O₄ и др.), некоторые минеральные кислоты (HNO₂, HCN, H₂S, H₂SiO₃, H₂CO₃ и др.), гидроксид аммония NH₄OH, а также все основания металлов, кроме оснований щелочных и щелочноземельных металлов.

Ионное произведение воды. Вода слабо диссоциирует на ионы H⁺ и OH⁻:



При диссоциации абсолютно чистой воды концентрации ионов H⁺ и OH⁻ равны. Концентрацию ионов выражают в моль/л. Установлено, что при 298 К

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Произведение $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$ называется **ионным произведением воды** и численно равно 10^{-14} при 298 К:

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}. \quad (6.2.2)$$

В кислом растворе $[\text{H}^+] > 10^{-7}$ моль/л, $[\text{OH}^-] < 10^{-7}$ моль/л.

В щелочном растворе $[\text{H}^+] < 10^{-7}$ моль/л, $[\text{OH}^-] > 10^{-7}$ моль/л.

Водородный показатель. Для характеристики среды, кислотности, щелочности введено понятие водородного показателя pH, который равен отрицательному десятичному логарифму концентрации ионов водорода:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]. \quad (6.2.3)$$

В нейтральном растворе pH=7;

в кислых растворах pH<7;

в щелочных растворах pH>7.

Реакцию среды на практике можно определить при помощи кислотно-основных индикаторов, которые меняют свой цвет в зависимости от pH раствора. К наиболее распространенным относятся лакмус, фенолфталеин и метилоранж.

Реакции обмена в растворах электролитов. Реакции между ионами называются ионными реакциями, а уравнения этих реакций – ионными уравнениями.

В соответствии с **правилом Бертолле** реакции обмена протекают до конца, когда образуются твердое малорастворимое соединение (осадок), легколетучее вещество (газ) или малодиссоциирующее соединение.

Реакцию обмена в растворе принято изображать тремя уравнениями: молекулярным уравнением; полным ионным уравнением; сокращенным ионным уравнением.

В уравнениях реакций ставят знак ↓, если среди продуктов реакции есть осадок - нерастворимые или малорастворимые вещества. Знак ↑ показывает газообразные или летучие соединения.

Правила составления реакций обмена в растворах электролитов:

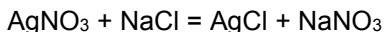
1. составить молекулярное уравнение реакции;
2. записать это уравнение с учетом электролитической диссоциации, т.е. сильные электролиты записать в виде ионов, все остальные вещества – в виде молекул. Получится полное ионно-молекулярное уравнение;
3. исключить из обеих частей полного ионно-молекулярного уравнения одинаковые ионы и записать сокращенное ионно-молекулярное уравнение в окончательном виде.

Чтобы составить молекулярное уравнение по сокращенному ионно-молекулярному уравнению, необходимо определить, какой сильный электролит соответствует каждому иону, так как ионы – это остатки сильных электролитов.

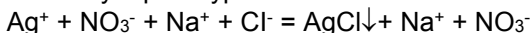
Рассмотрим примеры реакций ионного обмена, протекающих до конца.

1. Реакции с образованием малорастворимых веществ, выпадающих в осадок.

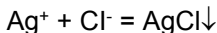
Составим молекулярное и ионные уравнения реакции между нитратом серебра (I) и хлоридом натрия:
молекулярное уравнение:



полное ионно-молекулярное уравнение:



сокращенное ионное уравнение:

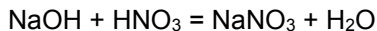


Эта реакция обмена необратима, потому что один из продуктов уходит из раствора в виде нерастворимого вещества (осадка).

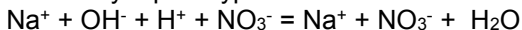
2. Реакции, идущие с образованием малодиссоциирующих веществ (слабых электролитов).

Составим молекулярное и ионные уравнения реакции нейтрализации между растворами гидроксида калия и азотной кислоты:

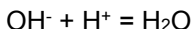
молекулярное уравнение:



полное ионно-молекулярное уравнение:



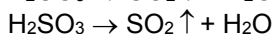
сокращенное ионное уравнение:



В результате реакции нейтрализации ионы водорода и гидроксид-ионы образуют малодиссоциирующие молекулы воды. Процесс нейтрализации идет до конца, т.е. эта реакция необратима.

3. Реакции, протекающие с образованием газообразных веществ.

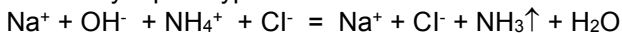
Угольная, сернистая кислоты и гидроксид аммония неустойчивые соединения и распадаются:



Составим молекулярное и ионные уравнения реакции между растворами гидроксида натрия и хлоридом аммония:

молекулярное уравнение: $\text{NaOH} + \text{NH}_4\text{Cl} = \text{NaCl} + \text{NH}_3 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$

полное ионно-молекулярное уравнение:



сокращенное ионное уравнение: $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- = \text{NH}_3 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$

Эта реакция обмена необратима, потому что образуется газ аммиак и малодиссоциирующее вещество - вода.

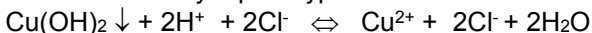
4. Реакции обмена, если среди исходных веществ имеются слабые электролиты или малорастворимые вещества, являются обратимыми, т.е. до конца не протекают.

Составим молекулярное и ионные уравнения реакции между растворами гидроксида меди и соляной кислотой:

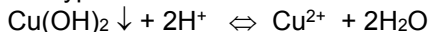
молекулярное уравнение:



полное ионно-молекулярное уравнение:



сокращенное ионное уравнение:



Если исходными веществами реакций обмена являются сильные электролиты, которые при взаимодействии не образуют малорастворимых или малодиссоциирующих веществ, то такие реакции не протекают. При смешивании их растворов образуется смесь ионов, которые не соединяются друг с другом. Примером данной реакции может служить реакция между хлоридом натрия и нитратом кальция. Уравнения таких реакций обмена не записывают.

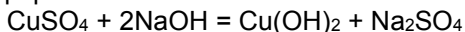
Таким образом, реакции ионного обмена идут в направлении связывания ионов.

РЕШЕНИЕ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Пример 1. Составьте молекулярное и ионно-молекулярное уравнения взаимодействия в растворе между CuSO_4 и NaOH .

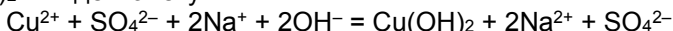
Решение.

Составляем уравнение реакции взаимодействия веществ в молекулярной форме:

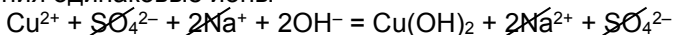


По таблице растворимости солей в воде устанавливаем, что к сильным электролитам относятся растворимые в воде соли CuSO_4 и Na_2SO_4 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ – малорастворимое соединение, NaOH – сильный электролит (приложение 4).

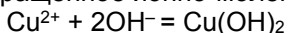
Составим полное ионно-молекулярное уравнение, записав растворимые соли и сильное основание в виде ионов, а осадок $\text{Cu}(\text{OH})_2$ в виде молекулы:



Исключаем из обеих частей полного ионно-молекулярного уравнения одинаковые ионы



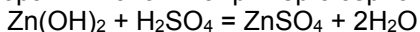
Записываем сокращенное ионно-молекулярное уравнение:



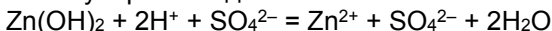
Пример 2. Составьте молекулярное и ионно-молекулярное уравнения, которые доказывают амфотерный характер гидроксида цинка.

Решение. Для доказательства амфотерного характера гидроксида цинка необходимо привести уравнения реакций, в которых это соединение проявляет основные и кислотные свойства.

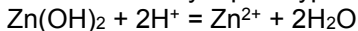
Основные свойства гидроксид цинка проявляет при взаимодействии с растворами кислот. Например с серной кислотой



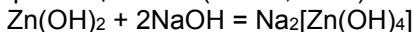
При составлении полного ионно-молекулярного уравнения в виде ионов записываем сильную кислоту H_2SO_4 , растворимую соль ZnSO_4 , слабый электролит H_2O и малорастворимое основание записываем в молекулярном виде:



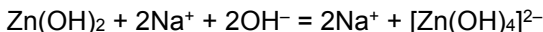
Исключив из обеих частей уравнения одинаковые ионы, получаем сокращенное ионно-молекулярное уравнение



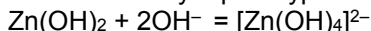
Кислотные свойства гидроксид цинка проявляет при взаимодействии с растворами щелочей (NaOH , KOH):



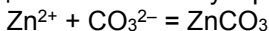
В полном ионно-молекулярном уравнении в виде ионов записываем сильное основание NaOH и растворимую комплексную соль:



Сокращенное ионно-молекулярное уравнение имеет вид



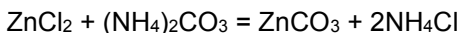
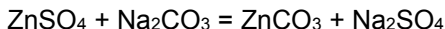
Пример 3. Составьте по два молекулярных уравнения, которые выражаются следующим ионно-молекулярным уравнением:



Решение. При составлении молекулярных уравнений следует подобрать к ионам Zn^{2+} и CO_3^{2-} сильные электролиты:

Zn^{2+} : растворимые соли ZnSO_4 , ZnCl_2 , $\text{Zn(NO}_3)_2$;

CO_3^{2-} : растворимые соли Na_2CO_3 , K_2CO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.



КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

6.2.1. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между:

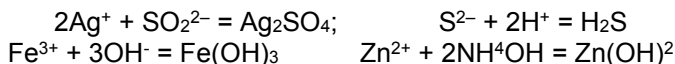
$\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ и NaOH ;

FeCl_3 и H_2S ;

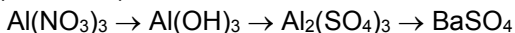
NH_4OH и MnCl_2 ;

H_2SO_4 и Ba(OH)_2 .

6.2.2. Составьте по два молекулярных уравнения реакций к каждому ионно-молекулярному уравнению:



6.2.3. Напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения веществ:

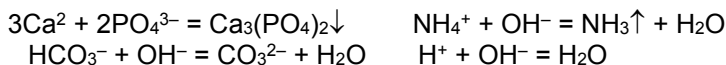


6.2.4. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций, которые доказывают амфотерность гидроксидов $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и $\text{Pb}(\text{OH})_2$.

6.2.5. Какие из следующих веществ будут реагировать с серной кислотой: гидроксид лития, нитрат бария, уксусная кислота, гидроксид железа (III), оксид углерода (IV), карбонат натрия, хлорид калия? Составьте уравнения возможных реакций в молекулярной и ионно-молекулярной формах.

6.2.6. Какие из веществ $\text{Sn}(\text{OH})_2$, CH_3COOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, MnSO_4 , KCl , SO_3 , BaO могут взаимодействовать с избытком гидроксида натрия? Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения возможных реакций.

6.2.7. Составьте по два молекулярных уравнения, которые соответствуют каждому ионно-молекулярному уравнению:

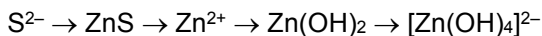


6.2.8. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций, протекающих в растворах между следующими веществами:

сульфатом меди (II) и соляной кислотой;
гидроксидом алюминия и гидроксидом калия;
сульфатом магния и карбонатом калия;
ацетатом свинца (II) и серной кислотой;
гидроксидом аммония и сульфатом железа (II).

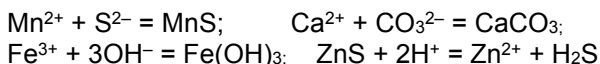
6.2.9. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций, которые доказывают амфотерный характер: гидроксида свинца (II); гидроксида олова (IV).

6.2.10. Напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



6.2.11. Какие из веществ $Sn(OH)_2$, $BaCl_2$, $Mg(OH)_2$, H_2SO_4 , $FeSO_4$, CO_2 , CaO могут взаимодействовать с избытком гидроксида натрия? Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения возможных реакций.

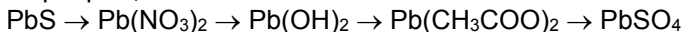
6.2.12. Составьте по два молекулярных уравнения, которые выражаются следующими ионно-молекулярными уравнениями:



6.2.13. Напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций, протекающих в растворе между следующими веществами:

уксусной кислотой и гидроксидом кальция;
карбонатом железа (II) и соляной кислотой;
сульфидом аммония и серной кислотой;
гидроксидом алюминия и гидроксидом натрия;
сульфатом меди и сероводородной кислотой.

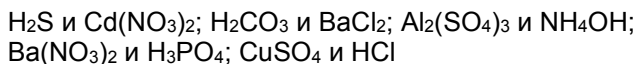
6.2.14. Напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



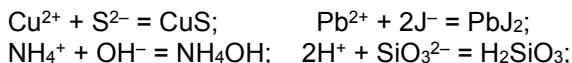
6.2.15. Составьте уравнения реакций в молекулярной и ионной формах, которые доказывают амфотерный характер: гидроксида алюминия; гидроксида олова (II).

6.2.16. Какие из следующих веществ будут взаимодействовать с соляной кислотой: оксид меди (II), нитрат серебра, гидроксид хрома (III), сульфид цинка, фосфорная кислота, нитрат свинца (II), оксид серы (IV), гидроксид аммония? Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения возможных реакций.

6.2.17. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения взаимодействия в растворах между:

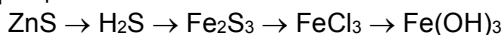


6.2.18. Составьте по два молекулярных уравнения, которые соответствуют каждому ионно-молекулярному уравнению:



6.2.19. Составьте уравнения реакций в молекулярной и ионной формах, которые доказывают амфотерный характер: гидроксида свинца (II) и гидроксида сурьмы (III).

6.2.20. Напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



6.3. Гидролиз солей

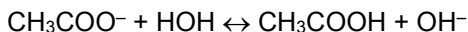
Гидролиз солей – химическое взаимодействие ионов соли с ионами воды, приводящее к образованию слабого электролита и сопровождающееся изменением pH раствора.

Любую соль можно представить как продукт взаимодействия кислоты и основания. Тип гидролиза соли зависит от природы основания и кислоты, образующих соль. Возможны несколько типов гидролиза солей.

Гидролиз по аниону идет, если соль образована катионом сильного основания и анионом слабой кислоты.

Например, соль CH_3COONa образована сильным основанием NaOH и слабой одноосновной кислотой CH_3COOH . Гидролизу подвергается ион слабого электролита CH_3COO^- .

Ионно-молекулярное уравнение гидролиза соли:



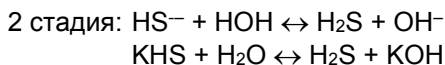
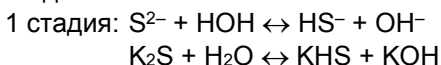
Ионы H^+ воды связываются с анионами CH_3COO^- в слабый электролит CH_3COOH , ионы OH^- накапливаются в растворе, создавая щелочную среду ($\text{pH} > 7$).

Молекулярное уравнение гидролиза соли:



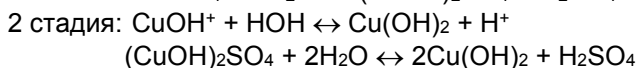
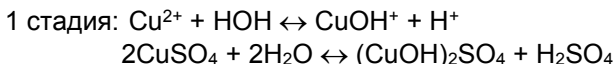
Гидролиз солей многоосновных кислот протекает по стадиям, образуя в качестве промежуточных продуктов кислые соли.

Например, соль K_2S образована сильным основанием KOH и слабой двухосновной кислотой H_2S . Гидролиз этой соли протекает в две стадии.



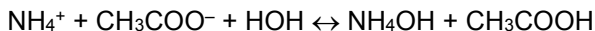
Реакция среды щелочная ($pH > 7$), т.к. в растворе накапливаются OH^- -ионы. Гидролиз соли идет тем сильнее, чем меньше константа диссоциации образующейся при гидролизе слабой кислоты (табл.3). Таким образом, водные растворы солей, образованных сильным основанием и слабой кислотой, характеризуются щелочной реакцией среды.

Гидролиз по катиону идет, если соль образована катионом слабого основания и анионом сильной кислоты. Например, соль $CuSO_4$ образована слабым основанием $Cu(OH)_2$ и сильной кислотой H_2SO_4 . Гидролиз идет по катиону Cu^{2+} и протекает в две стадии с образованием в качестве промежуточного продукта основной соли.



Ионы водорода H^+ накапливаются в растворе, создавая кислую среду ($pH < 7$). Чем меньше константа диссоциации образующегося при гидролизе основания, тем сильнее идет гидролиз. Таким образом, водные растворы солей, образованных слабым основанием и сильной кислотой, характеризуются кислой реакцией среды.

Гидролиз по катиону и аниону идет, если соль образована катионом слабого основания и анионом слабой кислоты. Например, соль CH_3COONH_4 образована слабым основанием NH_4OH и слабой кислотой CH_3COOH . Гидролиз идет по катиону NH_4^+ и аниону CH_3COO^- :



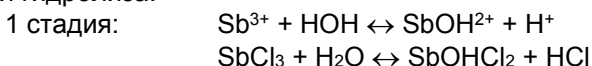
Водные растворы такого типа солей, в зависимости от степени диссоциации образующихся слабых электролитов имеют нейтральную, слабокислую или слабощелочную среду.

Соли, образованные сильным основанием и сильной кислотой, гидролизу не подвергаются, так как ни один из ионов соли не образует с ионами H^+ и OH^- воды слабых электролитов.. Среда растворов таких солей нейтральная ($pH=7$).

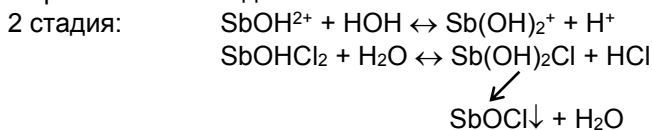
Влияние различных факторов на гидролиз солей. Гидролиз соли – это обратимый процесс. При изменении концентрации веществ или температуры гидролитическое равновесие можно сместить в сторону усиления или ослабления гидролиза в соответствии с принципом Ле-Шателье. Влияние температуры на гидролиз солей объясняется тем, что с повышением температуры возрастает диссоциация воды, что способствует смещению равновесия в сторону усиления гидролиза. Это объясняется тем, что реакции нейтрализации протекают с выделением теплоты, а гидролиз солей – эндотермическая реакция. С повышением температуры равновесие реакции гидролиза смещается в сторону эндотермической реакции, в сторону усиления гидролиза.

При обычных условиях гидролиз солей практически протекает по первой стадии. Последующие стадии гидролиза протекают при изменении внешних условий.

Усиление гидролиза происходит при разбавлении раствора. Например, соль $SbCl_3$ образована слабым основанием $Sb(OH)_3$ и слабой кислотой HCl . При обычных условиях протекает первая стадия гидролиза.



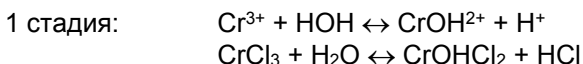
С разбавлением раствора, согласно принципу Ле-Шателье, происходит усиление гидролиза, и вторая стадия гидролиза протекает с образованием осадка $SbOCl$:



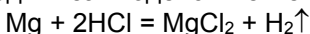
Поэтому при приготовлении раствора соли сурьмы для подавления гидролиза добавляют кислоту, которая смещает равновесие реакции гидролиза в сторону его подавления.

Усилению гидролиза способствует добавление веществ, которые взаимодействуют с продуктами гидролиза.

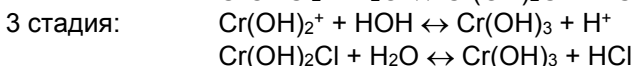
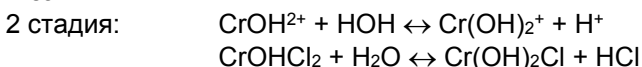
Например, соль $CrCl_3$ образована слабым основанием $Cr(OH)_3$ и сильной кислотой. Гидролиз этой соли протекает по катиону при обычных условиях по первой стадии:



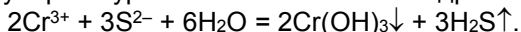
Усилению гидролиза, согласно принципу Ле-Шателье, способствует добавление веществ, которые взаимодействуют с продуктами гидролиза – ионами H^+ . Так, при добавлении Mg к раствору соли CrCl_3 происходит взаимодействие металла с кислотой



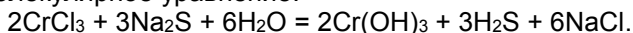
При этом концентрация H^+ уменьшается и равновесие реакции гидролиза смещается в сторону образования продуктов гидролиза, что создает условия для протекания последующих стадий гидролиза:



При смешивании растворов двух солей CrCl_3 и Na_2S происходит взаимное усиление гидролиза каждой из солей, так как ионы H^+ и OH^- образуют слабый электролит H_2O и ионное равновесие каждой соли смещается в сторону образования конечных продуктов: гидроксида хрома $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и сероводородной кислоты H_2S . Ионно-молекулярное уравнение совместного гидролиза солей:



Молекулярное уравнение:

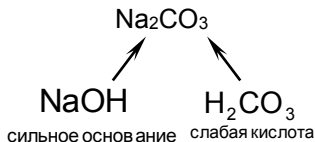


РЕШЕНИЕ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

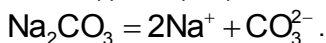
Пример 1. Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза соли Na_2CO_3 . Какое значение pH (>7 , <7) имеет раствор этой соли?

Решение.

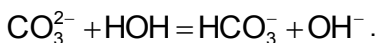
В данном случае соль образована сильным основанием NaOH и слабой угольной кислотой H_2CO_3 :



Запишем уравнение диссоциации:



С водой взаимодействует остаток слабой кислоты, т.е. карбонат-ион по реакции:



В результате гидролиза образуются гидроксид-ионы, следовательно, среда в растворе Na_2CO_3 будет щелочная ($\text{pH} > 7$).

Распределяя катионы натрия по образующимся в ходе гидролиза анионам, получим молекулярное уравнение гидролиза:



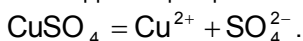
Пример 2. Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза соли CuSO_4 . Какое значение pH (>7 , <7) имеет раствор этой соли?

Решение.

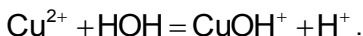
В данном случае соль образована слабым основанием $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и сильной кислотой H_2SO_4 :



Запишем уравнение диссоциации соли:

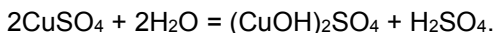


С водой реагирует остаток слабого основания – катион Cu^{2+} :



В ходе гидролиза образуются ионы H^+ , следовательно, среда в растворе CuSO_4 будет кислая ($\text{pH} < 7$).

Составим молекулярное уравнение гидролиза, распределяя анионы SO_4^{2-} по образующимся в результате реакции гидролиза катионам:



КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

6.3.1. Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей Na_2SiO_3 , SbCl_3 , Rb_2SO_4 . Какое значение pH (>7 , <7) имеют растворы этих солей?

6.3.2. Какие из солей подвергаются гидролизу: Na_3PO_4 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, KClO_4 ? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные

уравнения гидролиза. Какое значение pH (>7 , <7) имеют растворы этих солей?

6.3.3. Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей Li_2SO_3 , AlCl_3 , CaCl_2 . Какое значение pH (>7 , <7) имеют растворы этих солей?

6.3.4. При смешивании растворов сульфата алюминия и соды каждая соль гидролизуеться необратимо до конца. Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза каждой из солей и суммарное уравнение совместного гидролиза этих солей.

6.3.5. Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей CaS , ZnCl_2 , KBr . Какое значение pH (>7 , <7) имеют растворы этих солей?

6.3.6. Какие из солей подвергаются гидролизу: CaCl_2 , NiSO_4 , Na_2CrO_4 ? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза. Какое значение pH (>7 , <7) имеют растворы этих солей?

6.3.7. Добавление, каких веществ усиливает гидролиз соли $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$: H_2SO_4 , NaOH , Na_2CO_3 , H_2O , Zn , MgSO_4 ? Напишите ионно-молекулярные и молекулярные уравнения.

6.3.8. Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей K_3PO_4 , MnBr_2 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Какое значение pH (>7 , <7) имеют растворы этих солей?

6.3.9. Какие из солей подвергаются гидролизу: Na_2WO_4 , BaCl_2 , PbCl_2 ? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза. Какое значение pH (>7 , <7) имеют растворы этих солей?

6.3.10. Добавление, каких веществ усиливает гидролиз соли ZnCl_2 : H_2O , KOH , HCl , K_2CO_3 , Zn ? Почему? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения.

6.3.11. Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей KCl , CuCl_2 , Na_2HPO_4 . Какое значение pH (>7 , <7) имеют растворы этих солей?

6.3.12. Какие из солей подвергаются гидролизу: NaNO_3 , SnCl_2 , K_2CO_3 ? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза. Какое значение pH (>7 , <7) имеют растворы этих солей?

6.3.13. К раствору соли MnSO_4 добавили вещества: HCl , NaOH , Mg , H_2O . Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза соли. Объясните, в каком случае происходит усиление гидролиза и почему.

6.3.14. При смешивании растворов хлорида алюминия и сульфида калия каждая соль гидролизуеться необратимо до конца.

Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза каждой из солей и суммарное уравнение совместного гидролиза этих солей.

6.3.15. Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей K_2SiO_3 , $Bi(NO_3)_3$, KI . Какое значение pH (>7 , <7) имеют растворы этих солей?

6.3.16. Какие из солей подвергаются гидролизу: $NaHSO_3$, $MnSO_4$, $NaClO_4$? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза. Какое значение pH (>7 , <7) имеют растворы этих солей?

6.3.17. К раствору соли $Cr_2(SO_4)_3$ добавили следующие вещества: $LiOH$, Na_2S , HCl , H_2O . Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза соли и объясните, в каком случае происходит усиление гидролиза и почему.

6.3.18. Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей $Sr(CH_3COO)_2$, CrI_3 , Cs_2SO_4 . Какое значение pH (>7 , <7) имеют растворы этих солей?

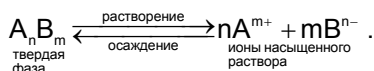
6.3.19. Какие из солей подвергаются гидролизу: $NaBr$, NH_4NO_3 , $K_2Cr_2O_7$? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза. Какое значение pH (>7 , <7) имеют растворы этих солей?

6.3.20. Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей Na_2SiO_3 , $CoSO_4$, Na_2SO_4 . Какое значение pH (>7 , <7) имеют растворы этих солей?

6.4. Производство растворимости

Большинство веществ обладают малой растворимостью в воде и других растворителях. В насыщенном растворе малорастворимого электролита устанавливается гетерогенное равновесие между твердой фазой и ионами, образующимися при частичном растворении осадка.

Так, в насыщенном растворе электролита A_nB_m , находящегося в равновесии с его твердой фазой, будет протекать следующий обратимый процесс:

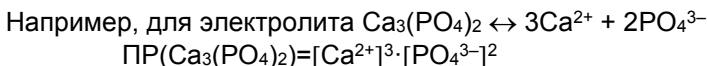


Этот процесс протекает на поверхности осадка. Состояние этого равновесия по закону действия масс количественно характеризуется константой, называемой **произведением растворимости (ПР)**:

$$\text{ПР (A}_n\text{B}_m) = [\text{A}^{m+}]^n \cdot [\text{B}^{n-}]^m \quad (6.4.1)$$

В насыщенном растворе малорастворимого электролита произведение молярных концентраций ионов, возведенных в степени, равные их стехиометрическим коэффициентам, есть величина постоянная при данной температуре и называется произведением растворимости.

ПР зависит от природы растворителя и растворенного вещества, от температуры и не зависит от концентрации ионов в растворе.



Произведение растворимости и растворимость вещества являются характеристиками малорастворимого вещества, между этими величинами существует тесная связь.

Растворимость (L) – это максимально возможная концентрация вещества в растворе, выражается в г/л.

Молярная растворимость (S) совпадает с молярной концентрацией насыщенного раствора, выражается в моль/л и связана с ПР:

$$\text{ПР}(\text{A}_n\text{B}_m) = [\text{A}^{m+}]^n \cdot [\text{B}^{n-}]^m = (nS)^n \cdot (mS)^m. \quad (6.4.2)$$

Для двухионных электролитов, например, $\text{AgCl} (n=1, m=1)$:

$$\text{ПР}(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = S^2(\text{AgCl}).$$

Для трехионных электролитов, например, $\text{CaF}_2 (n=1, m=2)$:

$$\text{ПР}(\text{CaF}_2) = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{F}^-]^2 = S \cdot (2S)^2 = 4S^3.$$

Следовательно, произведение растворимости и растворимость – взаимосвязанные величины, поэтому по известной растворимости вещества можно найти значение произведения растворимости и наоборот.

РЕШЕНИЕ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Пример 1. Растворимость $\text{Mg}(\text{OH})_2$ при 18°C равна $0,012$ г/л. Вычислите $\text{ПР}(\text{Mg}(\text{OH})_2)$.

Решение. Молярная масса $Mg(OH)_2$: $M(Mg(OH)_2)=58$ г/моль.
 Рассчитаем молярную растворимость $Mg(OH)_2$:
 $S(Mg(OH)_2) = L : M(Mg(OH)_2) = 0,012 : 58 = 2,07 \cdot 10^{-4}$ моль/л

Молярная растворимость совпадает с молярной концентрацией соли в растворе:

$$C(Mg(OH)_2) = S(Mg(OH)_2) = 2,07 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

Найдем равновесные молярные концентрации ионов в растворе:

$$\begin{aligned} Mg(OH)_2 &\leftrightarrow Mg^{2+} + 2OH^- \\ [Mg^{2+}] &= S = 2,07 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л} \\ [OH^-] &= 2S = 2,07 \cdot 10^{-4} \cdot 2 = 4,14 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Тогда } \text{ПР}(Mg(OH)_2) &= [Mg^{2+}] \cdot [OH^-]^2; \\ \text{ПР}(Mg(OH)_2) &= 2,07 \cdot 10^{-4} \cdot (4,14 \cdot 10^{-4})^2 = 3,5 \cdot 10^{-11} \end{aligned}$$

Пример 2. Произведение растворимости йодида свинца (II) при 18 °С равно $1,4 \cdot 10^{-8}$. Рассчитайте концентрации ионов Pb^{2+} и I^- и молярную растворимость.

Решение. В растворе малорастворимой соли устанавливается гетерогенное равновесие:



Запишем выражение ПР:

$$\text{ПР}(PbI_2) = [Pb^{2+}] \cdot [I^-]^2.$$

Обозначим молярную растворимость соли – S (моль/л). Тогда концентрации ионов равны:

$$[Pb^{2+}] = S, \quad [I^-] = 2S.$$

Следовательно:

$$\begin{aligned} \text{ПР}(PbI_2) &= S \cdot (2S)^2 = 4S^3, \\ 1,4 \cdot 10^{-8} &= 4S^3, \\ S &= \sqrt[3]{\frac{1,4 \cdot 10^{-8}}{4}} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.} \end{aligned}$$

Молярная растворимость соли $S=1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Концентрации ионов равны:

$$\begin{aligned} [Pb^{2+}] &= 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л,} \\ [I^-] &= 2 \cdot 1,5 \cdot 10^{-3} = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.} \end{aligned}$$

Чтобы от молярной растворимости перейти к растворимости в г/л, необходимо молярную растворимость умножить на молярную массу вещества:

$$L = S \cdot M(\text{PbI}_2) = 1,5 \cdot 10^{-3} \cdot 461 = 0,692 \text{ г/л.}$$

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

6.4.1. $\text{PR}(\text{CaF}_2) = 4 \cdot 10^{-11}$. Вычислите растворимость соли в моль/л и г/л.

6.4.2. Растворимость сульфида мышьяка (III) при 25°C равна 10^{-7} моль/л. Вычислите произведение растворимости As_2S_3 .

6.4.3. Вычислите произведение растворимости фосфата кальция, если его растворимость при 25°C равна $1,7 \cdot 10^{-3}$ г/л.

6.4.4. Произведение растворимости Ag_3AsO_4 составляет $1 \cdot 10^{-22}$. Вычислите растворимость соли в моль/л и г/л.

6.4.5. Произведение растворимости сульфида марганца при 25°C равно $5,6 \cdot 10^{-16}$. Вычислите растворимость соли в моль/л и г/л.

6.4.6. Произведение растворимости гидроксида магния при 25°C равно $1,9 \cdot 10^{-12}$. Вычислите молярные концентрации ионов и растворимость соли в моль/л и г/л.

6.4.7. Произведение растворимости фосфата серебра при 25°C равно $1,8 \cdot 10^{-18}$. Вычислите молярные концентрации ионов и растворимость соли в моль/л и г/л.

6.4.8. $\text{PR}(\text{MgCO}_3) = 1,0 \cdot 10^{-5}$ при 25°C . Вычислите растворимость MgCO_3 (г/л, моль/л) и концентрации ионов в его насыщенном растворе.

6.4.9. $\text{PR}(\text{CaF}_2) = 4 \cdot 10^{-11}$. Вычислите растворимость MgCO_3 (г/л, моль/л) и концентрации ионов в его насыщенном растворе.

6.4.10. В 500 мл раствора при 18°C содержится 0,0165 г Ag_2CrO_4 . Вычислите $\text{PR}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$.

6.4.11. Растворимость $\text{Mg}(\text{OH})_2$ при 18°C равна 0,012 г/л. Вычислите $\text{PR}(\text{Mg}(\text{OH})_2)$.

6.4.12. В 2 л воды при 25°C растворяется $2,2 \cdot 10^{-4}$ г AgBr. Вычислите произведение растворимости AgBr.

6.4.13. $PR(Ag_3PO_4) = 1,8 \cdot 10^{-18}$ при 18°C. Рассчитайте концентрации ионов Ag^+ и PO_4^{3-} в насыщенном растворе Ag_3PO_4 .

6.4.14. $PR(PbJ_2) = 8,7 \cdot 10^{-9}$ при 25°C. Вычислите растворимость соли в моль/л и г/л.

6.4.15. Вычислите произведение растворимости $Pb_3(PO_4)_2$, если в 1 л насыщенного раствора содержится $1,2 \cdot 10^{-6}$ г растворенной соли.

6.4.16. $PR(MnS) = 1,4 \cdot 10^{-7}$ при 18°C. Вычислите растворимость MnS в моль/л и г/л.

6.4.17. В 400 мл воды при 22°C растворяется 0,7 г $AgBrO_3$. Определите произведение растворимости этой соли.

6.4.18. $PR(Ag_2CO_3) = 6,2 \cdot 10^{-12}$ при 25°C. Вычислите растворимость соли в моль/л и г/л.

6.4.19. Растворимость $PbCl_2$ при 22°C равна 1,58 г/л. Вычислите произведение растворимости $PbCl_2$.

6.4.20. $PR(Cu_2S) = 2,5 \cdot 10^{-50}$ при 25°C. Вычислите растворимость Cu_2S (г/л, моль/л) и концентрации ионов в его насыщенном растворе.

7. КОЛЛОИДНО-ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Дисперсные системы – это гетерогенные системы, состоящие из двух фаз. Одна из фаз находится в сильно измельченном (диспергированном) состоянии в виде мельчайших твердых частиц, капелек жидкости, пузырьков газа и называется дисперсной фазой. Вторая фаза – это среда, в которой распределены частицы диспергированного вещества, называется дисперсионной средой.

Обязательным условием получения дисперсных систем является взаимная нерастворимость диспергируемого вещества и дисперсионной среды. Существует несколько различных классификаций дисперсных систем: по размеру частиц, по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды, по характеру взаимодействия частиц дисперсной фазы с молекулами дисперсионной среды и др.

В зависимости от размеров частиц дисперсной фазы, дисперсные системы делятся на:

- грубодисперсные системы или взвеси (размер частиц $10^{-5} - 10^{-7}$ м);
- высокодисперсные (коллоидные) системы (размер частиц $10^{-7} - 10^{-9}$ м).

Таким образом, коллоидные растворы занимают промежуточное положение между грубодисперсными системами и истинными растворами (размер частиц 10^{-10} м). Типичными коллоидными растворами являются **золи**, в которых дисперсная фаза – твердое вещество, а дисперсионная среда – жидкость.

Получение коллоидных систем. Коллоидные растворы могут быть получены двумя принципиально различными способами: диспергационными и конденсационными.

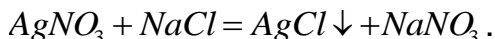
Диспергационные методы заключаются в дроблении более крупных частиц вещества до частиц коллоидных размеров. В зависимости от вида внешней работы, затрачиваемой на измельчение частиц, диспергационные методы можно разделить на:

- механическое диспергирование (раздавливание, истирание, удар, расщепление) в коллоидных мельницах;
- ультразвуковое диспергирование. При прохождении ультразвуковой волны высокой частоты возникают быстро чередующиеся сжатия и расширения вещества, что приводит к его разрушению;
- электрическое диспергирование. Этим методом получают золи металлов путем распыления в вольтовой дуге электродов из соответствующего металла, погруженного в дисперсионную среду.

Конденсационные методы заключаются в объединении молекул или ионов в агрегаты коллоидных размеров. К ним относятся:

- конденсация паров при понижении температуры;
- метод замены растворителя: дисперсная фаза возникает вследствие меньшей растворимости вещества в новом растворителе;
- химические методы, в основе которых лежат различные химические реакции (обмена, гидролиза, окисления-восстановления и др.): коллоидные частицы образуются путём агрегации отдельных молекул или ионов.

Строение коллоидных частиц . Рассмотрим процесс образования золя и строение его дисперсных частиц на примере золя хлорида серебра $AgCl$, который образуется при медленном прилипании раствора хлорида натрия $NaCl$ к водному раствору нитрата серебра $AgNO_3$, взятому в избытке:



При постепенном введении раствора $NaCl$ в раствор $AgNO_3$ в системе в первый момент образуются кристаллические агрегаты $(AgCl)_m$ из ионов Ag^+ и Cl^- , расположенных в том же порядке, что и в решетке кристалла $AgCl$. Кристаллический агрегат называется **ядром** дисперсной частицы.

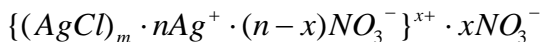
Агрегат $(AgCl)_m$ адсорбирует на своей поверхности те ионы, которые находятся в растворе в избытке и входят в состав кристаллической решетки. Этим условиям отвечают ионы серебра Ag^+ . Ионы Ag^+ в количестве n прочно адсорбируются на поверхности ядра, благодаря чему поверхность приобретает положительный заряд. Эти ионы называются **потенциалопределяющими**.

К заряженному ядру притягиваются оставшиеся в растворе ионы противоположного заряда - NO_3^- , которые называются **противоионами**. Часть противоионов в количестве $(n-x)$, примыкающая к ядру, образует адсорбционный слой противоионов. Другая часть противоионов в количестве x остается в жидкой фазе, образуя диффузный слой.

Ядро вместе с потенциалопределяющими ионами и противоионами адсорбционного слоя составляют **коллоидную частицу** или гранулу. Коллоидная частица всегда заряжена, знак заряда соответствует заряду потенциалопределяющих ионов.

Коллоидная частица вместе с противоионами диффузного слоя называется **мицеллой**. Мицелла в отличие от коллоидной частицы электронейтральна.

Формула мицеллы золя хлорида серебра:



Заряд коллоидной частицы равен сумме зарядов потенциалопределяющих ионов и противоионов адсорбционного слоя.

Устойчивость коллоидных систем. Наличие у коллоидных частиц одноименных электрических зарядов вызывает их взаимное отталкивание и тем самым препятствует объединению коллоидных частиц и росту кристаллов. Способность коллоидной системы сохранять первоначальную дисперсность называется **агрегативной устойчивостью**.

Агрегативная устойчивость обусловлена наличием в системе ионного стабилизатора – электролита, взятого в избытке при получении коллоидного раствора. Адсорбция ионов стабилизатора приводит к появлению на коллоидных частицах зарядов одного знака, препятствующих слипанию частиц при их столкновении. Наличие гидратных оболочек у частиц дисперсной фазы также повышает агрегативную устойчивость.

Уменьшение абсолютной величины заряда коллоидных частиц приведет к потере агрегативной устойчивости и при столкновениях частицы будут слипаться и укрупняться. Такой процесс называется **коагуляцией**.

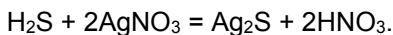
Коагуляция, может быть вызвана разнообразными причинами: добавлением электролитов, нагреванием, пропусканием электрического тока и д.р.

Укрупнение частиц в результате коагуляции приводит к нарушению седиментационной устойчивости – способности системы противостоять силе тяжести. Достигнув определенной величины, коллоидные частицы уже не способны удерживаться во взвешенном состоянии и оседают под действием силы тяжести. Этот процесс называется **седиментацией**.

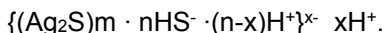
РЕШЕНИЕ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Пример 1. Золя сульфида серебра Ag_2S образуется при медленном приливании водного раствора нитрата серебра $AgNO_3$ к водному раствору сероводородной кислоты H_2S . Напишите формулу мицеллы и укажите знак электрического заряда коллоидной частицы этого золя.

Решение: Образование золя Ag_2S происходит по реакции:



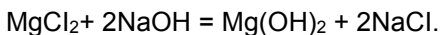
Строение мицеллы и заряд коллоидной частицы зависят от способа получения коллоидного раствора. Поскольку раствор H_2S взят в избытке, то на поверхности агрегата Ag_2S будут адсорбироваться ионы HS^- ($\text{H}_2\text{S} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HS}^-$). Противоионы H^+ будут образовывать адсорбционный и диффузный слои. Формула мицеллы будет следующая:



Коллоидная частица приобретает отрицательный заряд.

Пример 2. Золь гидроксида магния получен путем смешивания 0,02 л 0,01 н. раствора MgCl_2 и 0,028 л 0,005 н. раствора NaOH . Определите заряд частиц полученного золя и напишите формулу его мицеллы.

Решение: При смешивании растворов MgCl_2 и NaOH протекает реакция:



Количество моль-эквивалентов ($n_{\text{эк}}$) MgCl_2 и NaOH , участвующих в реакции, определяем по формуле:

$$n_{\text{эк}} = C_{\text{эк}} \cdot V.$$

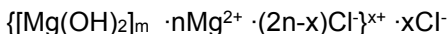
$$n_{\text{эк}}(\text{MgCl}_2) = 0,01 \cdot 0,02 = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль}.$$

$$n_{\text{эк}}(\text{NaOH}) = 0,005 \cdot 0,028 = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ моль}.$$

$$n_{\text{эк}}(\text{MgCl}_2) > n_{\text{эк}}(\text{NaOH}).$$

Из этого следует, что в избытке будет раствор MgCl_2 . Он будет ионным стабилизатором. На ядре коллоидной частицы золя $\text{Mg}(\text{OH})_2$ будут адсорбироваться ионы Mg^{2+} и частица золя приобретет положительный заряд. Противоионами являются ионы Cl^- .

Формула мицеллы золя гидроксида магния имеет вид:



КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

Задание 7.1. Составьте формулу мицеллы золя, полученного путем смешивания растворов *A* и *B* указанных объемов (*V*) и концентраций (*C*) (табл. 7.1).

Таблица 7.1

Данные к заданию 7.1

Вар.	Золя	Раствор А	V_A , мл	$C_{эж}$, моль/л	Раствор В	V_B , мл	$C_{эж}$, моль/л
1	PbSO ₄	Pb(NO ₃) ₂	20	0,001	K ₂ SO ₄	10	0,04
2	AgCl	KCl	12	0,02	AgNO ₃	100	0,005
3	Zn(OH) ₂	NaOH	2	0,05	ZnCl ₂	10	0,04
4	BaSO ₄	BaCl ₂	20	0,002	H ₂ SO ₄	3	0,005
5	As ₂ S ₃	H ₂ S	100	0,06	AsCl ₃	50	0,001
6	Ni(OH) ₂	NaOH	5	0,001	NiCl ₂	10	0,004
7	CuS	CuCl ₂	30	0,002	H ₂ S	10	0,01
8	AgBr	AgNO ₃	20	0,008	NaBr	20	0,009
9	SrSO ₄	Sr(NO ₃) ₂	10	0,0005	K ₂ SO ₄	5	0,004
10	Al(OH) ₃	AlCl ₃	20	0,06	NaOH	10	0,08
11	PbCl ₂	KCl	5	0,05	Pb(NO ₃) ₂	20	0,01
12	CaSO ₄	CaCl ₂	9	0,002	Al ₂ (SO ₄) ₃	30	0,01
13	H ₂ SiO ₃	K ₂ SiO ₃	40	0,001	HCl	10	0,05
14	AgI	AgNO ₃	20	0,04	KI	30	0,01
15	Fe(OH) ₃	NaOH	100	0,002	Fe ₂ (SO ₄) ₃	100	0,0001
16	ZnS	ZnCl ₂	30	0,001	(NH ₄) ₂ S	20	0,003
17	PbI ₂	KI	15	0,0023	Pb(NO ₃) ₂	35	0,003
18	AgCl	HCl	20	0,05	AgNO ₃	1	0 004
19	Hg ₂ SO ₄	Hg ₂ (NO ₃) ₂	5	0,001	H ₂ SO ₄	20	0,001
20	Co(OH) ₂	NaOH	20	0,04	CoCl ₂	5	0,004

8. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ

Окислительно-восстановительные реакции – это реакции, сопровождающиеся изменением степени окисления атомов в молекулах реагирующих веществ в результате перехода электронов от одних атомов к другим.

В окислительно-восстановительных реакциях одновременно протекают два процесса: окисление и восстановление.

Окисление – это процесс отдачи электронов, приводящий к повышению степени окисления атома.

Восстановление – это процесс присоединения электронов, приводящий к понижению степени окисления атома.

Вещество, которое отдает электроны, называется **восстановителем**, а вещество, принимающее электроны – **окислителем**.

Важнейшие окислители:

1. Неметаллы, переходящие при ОВР в отрицательно заряженные ионы: F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , O_2 , S и др.

2. Катионы металлов переходящие при ОВР в более низкие степени окисления: Sn^{+4} , Fe^{+3} , Cu^{+2} , Ag^+ , Au^{+3} и др.

3. Соединения, в состав которых входят элементы в высшей степени окисления, переходящие при ОВР в более низкие степени окисления: $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, PbO_2 , HNO_3 , $HClO_4$, H_2SO_4 и др.

Важнейшие восстановители:

1. Нейтральные атомы металлов и неметаллов, переходящие при ОВР в состояние с положительными степенями окисления: Na , Mg , Al , C , H_2 и др.

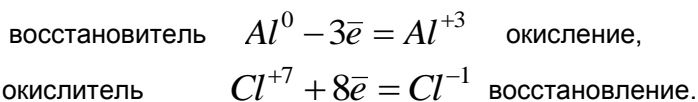
2. Катионы металлов в низших степенях окисления, переходящие при ОВР в более высокие степени окисления: Sn^{+2} , Fe^{+2} , Cr^{+3} , Mn^{+2} , Cu^{+1} и др.

3. Соединения, содержащие атомы неметаллов в отрицательной степени окисления: KI , $NaBr$, H_2S , HCl , NH_3 и др.

Вещества, в состав которых входит элемент в промежуточной степени окисления, проявляют **окислительно-восстановительную двойственность**: по отношению к окислителям они являются восстановителями, а по отношению к восстановителям – окислителями.

Например, H_2O_2 , Na_2SO_3 , $NaNO_2$ и др.

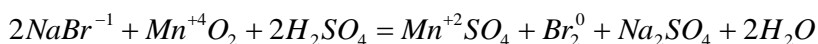
Процессы перехода электронов в окислительно-восстановительных реакциях выражаются **электронными уравнениями**:



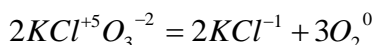
В основе составления уравнений ОВР, лежит **метод электронного баланса**: количество электронов, отдаваемых восстановителем, равно количеству электронов, принятых окислителем.

Типы окислительно-восстановительных реакций. Различают три типа окислительно-восстановительных реакций:

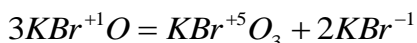
1) Реакции межмолекулярного окисления – восстановления – это реакции, в которых окислитель и восстановитель находятся в молекулах разных соединений:



2) Реакции внутримолекулярного окисления – восстановления – это реакции, в которых окислитель и восстановитель находятся в составе одного и того же соединения:



3) Реакции диспропорционирования – это реакции, при которых соединение, содержащее элемент в промежуточной степени окисления, образует соединения с более высокой и более низкой степенью окисления этого элемента:



Порядок составления уравнений окислительно-восстановительных реакций с выводом продуктов:

1. Записать в левую часть уравнения формулы исходных веществ.
2. Определить атомы, которые способны изменять степень окисления.
3. Определить среди исходных веществ:
 - среду (кислая среда – H_2SO_4 , HCl , HNO_3 ; щелочная среда – $NaOH$, KOH , NH_4OH ; нейтральная среда – H_2O);
 - окислитель;
 - восстановитель.

4. Определить новые степени окисления атомов, пользуясь таблицами 8.1 и 8.2:

Таблица 8.1

Характерные степени окисления атомов элементов
главных подгрупп

Степень окисления	Номер группы						
	I	II	III	IV	V*	VI	VII
Положительная	+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7
				+2	+3	+4	+5
							+3
							+1
Отрицательная	нет	нет	нет	-4	-3	-2	-1

Примечание: * - азот проявляет степени окисления от +1 до +5, со- леобразующими являются -3,+3,+5

Таблица 8.2

Характерные степени окисления атомов элементов
побочных подгрупп

Номер подгруппы							
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
<u>Cu⁺²</u>	Zn ⁺²	+3	+4	+5	<u>Cr⁺⁶</u>	Mn ⁺⁷	<u>Fe⁺³</u>
Cu ⁺¹	Cd ⁺²				<u>Cr⁺³</u>	Mn ⁺⁶	<u>Fe⁺²</u>
Ag ⁺¹	<u>Hg⁺²</u>				Cr ⁺²	<u>Mn⁺⁴</u>	Fe ⁺⁶
<u>Au⁺³</u>	Hg ⁺¹					<u>Mn⁺²</u>	Co ⁺³
Au ⁺¹							<u>Co⁺²</u>
							Ni ⁺³
							<u>Ni⁺²</u>

Примечание: подчеркнуты наиболее устойчивые степени окисления.

- изменение степени окисления происходит обычно до ближайшей или наиболее устойчивой степени окисления;
- атомы в отрицательной степени окисления обычно повышают ее до нулевой.

$$\text{Например: } S^{-2} - 2\bar{e} = S^0, \quad 2J^{-1} - 2\bar{e} = J_2^0.$$

- атомы марганца изменяют степень окисления в зависимости от среды (таблица 8.3):

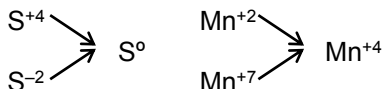
Таблица 8.3

Изменение степени окисления Mn в различных средах

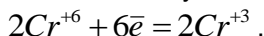
Процесс/среда	Кислая	Щелочная	Нейтральная
Окисление	$Mn^{+6} \rightarrow Mn^{+7}$ $Mn^{+4} \rightarrow Mn^{+7}$ $Mn^{+2} \rightarrow Mn^{+7}$	$Mn^{+4} \rightarrow Mn^{+6}$ $Mn^{+2} \rightarrow Mn^{+6}$	$Mn^{+2} \rightarrow Mn^{+4} (MnO_2)$
Восстановление	$Mn^{+7} \rightarrow Mn^{+2}$ $Mn^{+6} \rightarrow Mn^{+2}$ $Mn^{+4} \rightarrow Mn^{+2}$	$Mn^{+7} \rightarrow Mn^{+6}$	$Mn^{+7} \rightarrow Mn^{+4} (MnO_2)$ $Mn^{+6} \rightarrow Mn^{+4} (MnO_2)$

• если в реакции меняют степень окисления атомы одного и того же элемента, находящиеся в двух разных степенях окисления, то в ходе реакции они перейдут в одинаковую (промежуточную) степень окисления.

Например:



5. Составить электронные уравнения, учитывая внутримолекулярные индексы. Например: если атомы хрома из $K_2Cr_2O_7$ меняют степень окисления с +6 до +3, то следует учесть индекс 2 и составить электронное уравнение для двух атомов хрома:



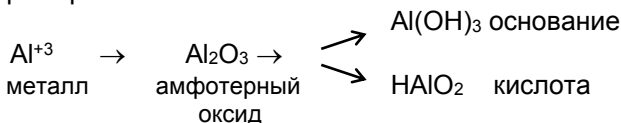
6. Справа от электронных уравнений провести вертикальную черту и цифры, стоящие перед электронами, перенести накрест, сокращая, если можно. Это основные коэффициенты реакции.

7. Вывести формулы продуктов реакции.

7.1. Если новая степень окисления атома элемента положительная, то для вывода формулы продукта необходимо составить следующую цепочку:

E^{+n}	\rightarrow	оксид	\rightarrow	гидроксид	\rightarrow	соль
(металл или неметалл)		(характер оксида)		(кислота или основание)		
				среда		

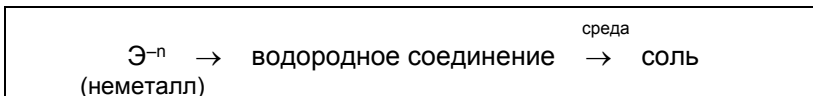
Например:



Вывод формулы соли будет определяться средой. Например:

- в кислой среде $\text{Al}(\text{OH})_3 \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$;
- в щелочной среде $\text{HAlO}_2 \xrightarrow{\text{NaOH}} \text{NaAlO}_2$.

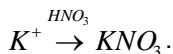
7.2. Если новая степень окисления атома элемента отрицательная, то для вывода формулы продукта необходимо составить следующую цепочку:



Например:



7.3. Для вывода формул остальных продуктов реакции следует объединить оставшиеся ионы исходных веществ друг с другом или с ионами среды. Например:



7.4. Если в одной из частей уравнения не хватает атомов водорода, то один из продуктов – вода.

7.5. Иногда при уравнивании возникает необходимость поменять местами формулы среды и воды или вообще исключить их из уравнения реакции.

8. Поставить основные коэффициенты в уравнение реакции перед формулами окислителя, восстановителя и их продуктами.

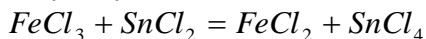
9. Расставить коэффициенты перед формулами остальных участников реакции так, чтобы выполнялось условие материального баланса.

10. Убедиться в правильности подбора коэффициентов уравнения подсчетом кислородного баланса.

Определение направления протекания окислительно-восстановительных реакций. Два вещества, содержащие атомы одного и того же элемента в разных степенях окисления, составляют **окислительно-восстановительную пару**.

Вещество, содержащее атомы элемента с более высокой степенью окисления, называют **окисленной формой (ОФ)**, а с более низкой – **восстановленной формой (ВФ)**.

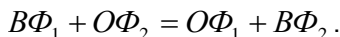
Например, в окислительно-восстановительной реакции:



Участвуют две окислительно-восстановительные пары:

1 пара: $FeCl_3/FeCl_2$	$Fe^{+3}Cl_3$ - окисленная форма (ОФ ₁); $Fe^{+2}Cl_2$ - восстановленная форма (ВФ ₁).
2 пара: $SnCl_4/SnCl_2$	$Sn^{+4}Cl_4$ - окисленная форма (ОФ ₂); $Sn^{+2}Cl_2$ - восстановленная форма (ВФ ₂).

В окислительно-восстановительной реакции восстановленная форма одной пары, отдавая электроны, переходит в окисленную форму, а окисленная форма другой пары, принимая электроны, превращается в восстановленную форму:



Из двух окислительно-восстановительных пар более сильными окислительными свойствами обладает окислитель пары с более высоким окислительно-восстановительным потенциалом, а более сильными восстановительными свойствами – восстановитель пары с более низким потенциалом.

Окислительно-восстановительная реакция протекает самопроизвольно **между сильным окислителем и сильным восстановителем.**

Для определения возможного направления окислительно-восстановительной реакции находят **электродвижущую силу** (E), равную разности потенциалов окислителя и восстановителя:

$$E = \varphi_{\text{окислителя}} - \varphi_{\text{восстановителя}} \quad (8.1).$$

Реакция принципиально возможна, если электродвижущая сила больше нуля ($E > 0$).

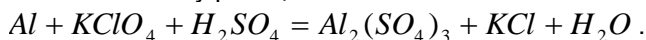
В приложении 5 приведены значения стандартных окислительно-восстановительных пар, причем окисленные и восстановительные формы представлены в виде ионов.

РЕШЕНИЕ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

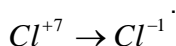
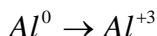
Пример 1. Методом электронного баланса подберите коэффициенты в окислительно-восстановительной реакции.

Решение:

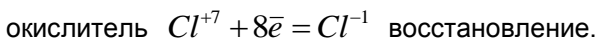
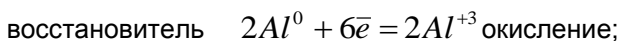
1. Записываем схему реакции:



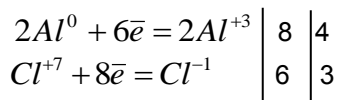
2. Выявляем элементы, которые изменили степень окисления. Для данного уравнения это будут:



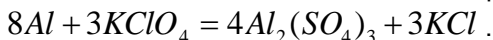
3. Составляем электронные уравнения, учитывая внутримолекулярные индексы:



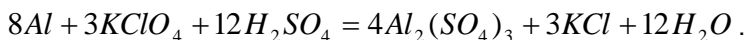
4. Справа от электронных уравнений проводим вертикальную черту и цифры, стоящие перед электронами, переносим накрест, сокращая, если можно:



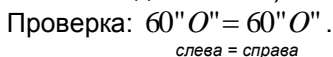
5. Полученные коэффициенты 8 и 3 проставляем в уравнение перед формулами окислителя и восстановителя и их продуктов:



6. Расставляем коэффициенты перед формулами других участников реакции так, чтобы соблюдалось условие материального баланса: число атомов каждого элемента в левой и правой частях уравнения должно быть одинаковым. В последнюю очередь ставят коэффициенты перед формулами среды и воды:

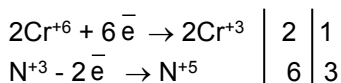


7. Проверку правильности составления уравнения проводим подсчетом числа атомов кислорода в левой и правой частях уравнения (их число должно быть одинаковым):

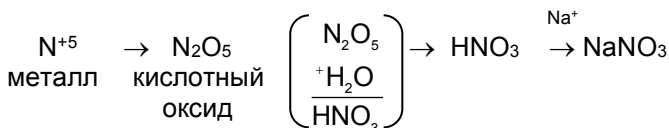
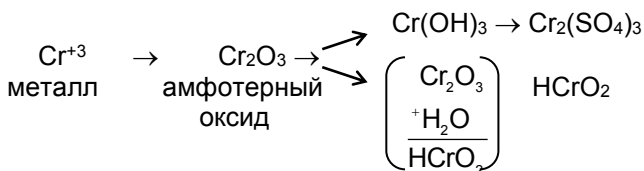
**Пример 2.** Составить уравнение реакции

Решение. Элементами, меняющими степень окисления в этой реакции, являются хром и азот. Реакция протекает в кислой среде (H_2SO_4). Атомы хрома Cr^{+6} понижают свою степень окисления до Cr^{+3} , поэтому $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ является окислителем. Атомы азота N^{+3} повышают степень окисления до N^{+5} , поэтому NaNO_2 – восстановитель.

Составим электронные уравнения:

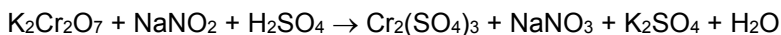


Вывод продуктов:

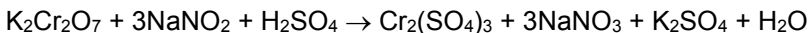


Если атом элемента N^+ , входящий в состав кислотного остатка (NO_2^-), изменив степень окисления, оказался в составе нового кислотного остатка (NO_3^-), то в формуле продукта сохранится катион (Na^+).

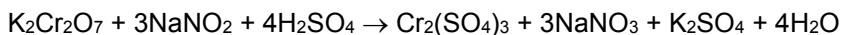
Запишем уравнение со всеми продуктами:



Расставим основные коэффициенты перед окислителем $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и его продуктом $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ – 1, перед восстановителем NaNO_2 и его продуктом NaNO_3 – 3.

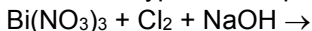


Расставим коэффициенты перед формулами остальных веществ:



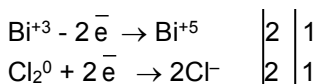
Проверка: 29 «O»=29 «O».

Пример 3. Составить уравнение реакции

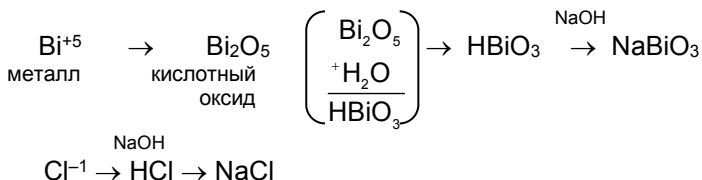


Решение. Элементами, меняющими степень окисления, являются висмут и хлор. Реакция протекает в щелочной среде (NaOH). Висмут находится в пятой группе периодической таблицы в главной подгруппе: характерными степенями окисления являются +3 и +5. В этой реакции висмут – восстановитель и повышает степень окисления от +3 до +5. Хлор – окислитель и понижает степень окисления от 0 до –1.

Составим электронные уравнения:



Вывод продуктов:



Запишем уравнение со всеми продуктами:



Расставим коэффициенты:



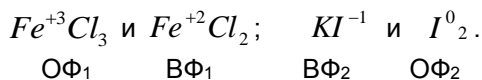
Проверка: 15 «О» = 15 «О».

Пример 4. Даны две окислительно-восстановительные пары: FeCl_3 , FeCl_2 и KI , I_2 . Их стандартные окислительно-восстановительные потенциалы:

$$\varphi^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = +0,77 \text{ В}; \quad \varphi^0_{\text{I}_2^0/2\text{I}^-} = +0,54 \text{ В} .$$

Составить уравнение возможной окислительно-восстановительной реакции и рассчитать значение электродвижущей силы.

Решение. Определим в каждой окислительно-восстановительной паре окисленную и восстановленную формы:

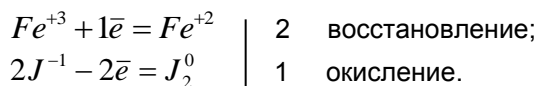
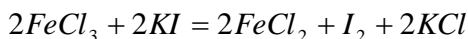


Окислительно-восстановительный потенциал первой пары выше, чем потенциал второй пары: $\varphi^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} > \varphi^0_{I_2^0/2I^-}$.

Следовательно, более сильным окислителем является $FeCl_3$, а более сильным восстановителем - KI .

Реакция протекает самопроизвольно между окислителем $FeCl_3$ и сильным восстановителем KI и приводит к образованию $FeCl_2$ и I_2 .

Составим уравнение реакции:



Рассчитаем значение электродвижущей силы:

$$E = \varphi_{\text{окислителя}} - \varphi_{\text{восстановителя}} = \varphi^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - \varphi^0_{I_2^0/2I^-} = 0,77 - 0,54 = 0,23 \text{ В.}$$

Так как электродвижущая сила реакции имеет положительную величину, то KI может окислить $FeCl_3$.

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

Задание 8.1. Методом электронного баланса подберите коэффициенты в уравнениях, укажите окислитель и восстановитель, напишите электронные уравнения процессов окисления и восстановления (табл. 8.4).

Таблица 8.4

Данные к заданию 8.1

Вар.	Уравнения реакций
1	$\text{H}_3\text{PO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{CuSO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CuH} + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$
2	$\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{MnO}_2 + \text{KBr} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$
3	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + (\text{NH}_4)_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} = \text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{S} + \text{KOH} + \text{NH}_4\text{OH}$ $\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{MnSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
4	$\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{KMnO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{C} + \text{SiO}_2 = \text{CaSiO}_3 + \text{CO} + \text{P}$
5	$\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{MnO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{KOH}$ $\text{FeSO}_4 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$
6	$\text{CuI}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CuSO}_4 + \text{I}_2 + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Ni}(\text{OH})_3 + \text{HCl} = \text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
7	$\text{NaBr} + \text{NaBrO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Br}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{KMnO}_4 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{MnO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$
8	$\text{NaBr} + \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{MnSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$
9	$\text{Na}_3\text{AsO}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{KOH} = \text{Na}_3\text{AsO}_4 + \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{FeSO}_4 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
10	$\text{Na}_2\text{SeO}_3 + \text{Cl}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SeO}_4 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{NH}_4\text{OH} = \text{O}_2 + \text{Ag} + \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
11	$\text{FeSO}_4 + \text{HNO}_3 = \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$
12	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Cu}_2\text{S} + \text{HNO}_3 = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
13	$\text{KClO}_3 + \text{MnSO}_4 + \text{KOH} = \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{KCl} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Ag} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Ag}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Вар.	Уравнения реакций
14	$I_2 + Ba(OH)_2 = Ba(IO_3)_2 + BaI_2 + H_2O$ $KNO_3 + KI + H_2SO_4 = NO + I_2 + K_2SO_4 + H_2O$
15	$K_2Cr_2O_7 + H_2S + H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + S + K_2SO_4 + H_2O$ $P + NaOH + H_2O = PH_3 + NaH_2PO_3$
16	$Hg + H_2SO_4 = HgSO_4 + SO_2 + H_2O$ $K_2ReO_4 + H_2O = K_2ReO_3 + KReO_4 + KOH$
17	$KMnO_4 + Na_2SO_3 + KOH = K_2MnO_4 + Na_2SO_4 + H_2O$ $K_2Cr_2O_7 + SnCl_2 + HCl = CrCl_3 + SnCl_4 + KCl + H_2O$
18	$KMnO_4 + NaNO_2 + H_2SO_4 = MnSO_4 + NaNO_3 + K_2SO_4 + H_2O$ $CrCl_3 + Br_2 + KOH = K_2CrO_4 + KBr + KCl + H_2O$
19	$NaBiO_3 + Mn(NO_3)_2 + HNO_3 = Bi(NO_3)_3 + HMnO_4 + NaNO_3 + H_2O$ $K_2SnO_2 + Br_2 + KOH = K_2SnO_3 + KBr + H_2O$
20	$PH_3 + KMnO_4 + H_2SO_4 = H_3PO_4 + K_2SO_4 + MnSO_4 + H_2O$ $Cl_2 + KOH \rightarrow KCl + KClO + H_2O$

Задание 8.2. Составить уравнения окислительно-восстановительных реакций (табл. 8.5): указать окислитель и восстановитель, написать электронные уравнения процессов окисления и восстановления, вывести формулы продуктов реакции, подобрать коэффициенты.

Таблица 8.5

Данные к заданию 8.2

Вар.	Уравнения реакций	Вар.	Уравнения реакций
1	$K_2Cr_2O_7 + Zn + H_2SO_4 \rightarrow$	1	$KMnO_4 + FeCl_2 + NaOH \rightarrow$
	$MnCl_2 + KClO + KOH \rightarrow$	1	$Na_2SO_3 + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow$

Вар.	Уравнения реакций	Вар.	Уравнения реакций
2	$Au + HNO_3 + HCl \rightarrow$ $Br_2 + Na_2SnO_2 + NaOH \rightarrow$	12	$Cr_2(SO_4)_3 + Cl_2 + NaOH \rightarrow$ $Na_2MnO_4 + NaI + H_2SO_4 \rightarrow$
3	$KNO_2 + PbO_2 + HCl \rightarrow$ $AgNO_3 + H_2O_2 + NH_4OH \rightarrow$	13	$Na_2SO_3 + KMnO_4 + H_2SO_4$ \rightarrow $K_2Cr_2O_7 + (NH_4)_2S + H_2O \rightarrow$
4	$Cr(OH)_3 + Br_2 + KOH \rightarrow$ $KMnO_4 + (NH_4)_2S + H_2O \rightarrow$	14	$NaCrO_2 + Br_2 + NaOH \rightarrow$ $KMnO_4 + NaNO_2 + H_2SO_4 \rightarrow$
5	$K_2Cr_2O_7 + NaBr + H_2SO_4 \rightarrow$ $MnO_2 + KClO_3 + KOH \rightarrow$	15	$Mn(OH)_2 + Br_2 + KOH \rightarrow$ $NaNO_2 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$
6	$SnO_2 + HNO_2 + HCl \rightarrow$ $Na_2O_2 + KI + HNO_3 \rightarrow$	16	$SeO_2 + K_2Cr_2O_7 + HCl \rightarrow$ $KMnO_4 + Na_2SO_3 + H_2O \rightarrow$
7	$CrCl_3 + Cl_2 + KOH \rightarrow$ $Na_2MnO_4 + NaI + H_2SO_4 \rightarrow$	17	$KI + H_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow$ $Fe_2(SO_4)_3 + SO_2 + H_2O \rightarrow$
8	$KCrO_2 + H_2O_2 + KOH \rightarrow$ $Na_2SO_3 + (NH_4)_2S + H_2O \rightarrow$	18	$MnSO_4 + KMnO_4 + H_2O \rightarrow$ $K_3AsO_4 + K_2S + H_2SO_4 \rightarrow$
9	$K_2Cr_2O_7 + H_2S + H_2SO_4 \rightarrow$ $Na_2SO_3 + KMnO_4 + H_2O \rightarrow$	19	$Cr(NO_3)_3 + Br_2 + KOH \rightarrow$ $KMnO_4 + Na_2S + H_2SO_4 \rightarrow$
10	$Cr_2(SO_4)_3 + Br_2 + KOH \rightarrow$ $KMnO_4 + FeSO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$	20	$Na_3CrO_3 + PbO_2 + NaOH \rightarrow$ $MnCl_2 + NaBiO_3 + HCl \rightarrow$

Задание 3. Даны две окислительно-восстановительные пары (табл. 8.6). Пользуясь таблицей стандартных окислительно-восстановительных потенциалов (приложение 5), составьте уравнение возможной реакции в указанной среде. Рассчитайте значение электродвижущей силы реакции.

Таблица 8.6

Данные к заданию 8.3

Вариант	Окислительно-восстановительные пары		Среда
1	$\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$; Sb	H_2SO_4 ; SO_2	H_2O
2	KNO_3 ; KNO_2	Hg; $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$	HNO_3
3	Br_2 ; NaBr	Br_2 ; NaBrO_3	NaOH
4	O_2 ; H_2O	CrCl_3 ; CrCl_2	HCl
5	Na_2MnO_4 ; MnSO_4	NaBr; Br_2	H_2SO_4
6	NO_2 ; HNO_3	Cu_2O ; $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	–
7	NaCrO_2 ; Na_2CrO_4	H_2O ; H_2O_2	NaOH
8	KNO_2 ; KNO_3	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$; PbO_2	HNO_3
9	H_2O_2 ; O_2	AuCl_3 ; Au	NaOH
10	AgNO_3 ; Ag	O_2 ; H_2O_2	NH_4OH
11	KCl; Cl_2	KBrO_3 ; Br_2	KOH
12	Na_2SeO_3 ; Na_2SeO_4	Cl_2 ; NaCl	NaOH
13	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$; FeSO_4	HNO_2 ; NO	H_2SO_4
14	I_2 ; HI	H_2S ; H_2SO_4	H_2O
15	NO; HNO_3	Se; H_2SeO_3	–
16	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$; K_2CrO_4	KCl; Cl_2	KOH
17	KBiO_3 ; BiCl_3	Cl_2 ; HCl	–
18	Na_2SnO_2 ; Na_2SnO_3	Br_2 ; NaBr	NaOH
19	K_2CrO_4 ; KCrO_2	KCl; Cl_2	KOH
20	H_3AsO_3 ; H_3AsO_4	KMnO_4 ; MnSO_4	H_2SO_4

9. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

9.1 Электродный потенциал. Ряд стандартных электродных потенциалов. Гальванический элемент

Система, состоящая из металлического проводника и раствора электролита, в который погружен проводник, называется **электродом**, а разность потенциалов на границе металл-электролит – **электродным потенциалом** $\left(\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} \right)$.

Электродный потенциал зависит от следующих основных факторов:

- природы металла;
- концентрации ионов металла в растворе;
- температуры.

Зависимость величины потенциала от указанных факторов выражается уравнением Нернста:

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln C_{\text{Me}^{n+}}, \quad (9.1.1),$$

где $\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0$ – стандартный электродный потенциал, В;

R – универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/(моль·К);

T – абсолютная температура, К;

F – постоянная Фарадея, равная 96500 Кл/моль;

n – число электронов, участвующих в электродном процессе;

$C_{\text{Me}^{n+}}$ – молярная концентрация ионов металла в растворе, моль/л.

Если в уравнение (10.1.1) подставить значения постоянных R и F, стандартную температуру 298 К и перейти от натурального к десятичному логарифму, получим:

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg C_{\text{Me}^{n+}}. \quad (9.1.2).$$

Из уравнения (10.1.2) следует, что стандартный потенциал φ^0 – это потенциал электрода при стандартных условиях: T=298 К; $C_{\text{Me}^{n+}} = 1$ моль/л.

Измерить абсолютную величину электродного потенциала невозможно, поэтому потенциалы металлов выражают по отношению к стандартному водородному электроду (СВЭ).

СВЭ обозначается следующей схемой: $\text{H}_2, \text{Pt} | \text{H}^+$. Абсолютное значение потенциала СВЭ неизвестно, но условно его принимают равным нулю.

По значениям стандартных электродных потенциалов металлы располагаются в ряд напряжений, который характеризует свойства металлов (приложение б):

- чем более отрицательное значение имеет потенциал металла, тем более сильной восстановительной способностью он обладает;
- металлы, стоящие в ряду напряжений левее, вытесняют правее стоящие из растворов их солей;
- металлы, расположенные в ряду напряжений до водорода, вытесняют его из некоторых кислот.

Процессы, протекающие на границе металл-раствор, лежат в основе работы **гальванического элемента (ГЭ)** – устройства для превращения химической энергии окислительно-восстановительной реакции в электрическую.

Гальванический элемент представляет собой электрохимическую систему, состоящую из двух металлических пластин, погруженных в растворы солей собственных ионов.

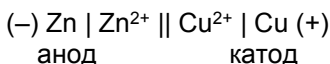
В гальваническом элементе электрод, на котором идут процессы окисления, называют **анодом**, ему присваивают отрицательный заряд (–).

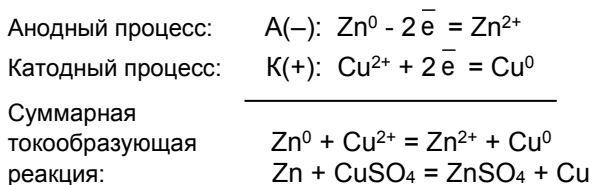
Электрод, на поверхности которого идут процессы восстановления катионов металла из раствора, называют **катодом** и ему присваивают положительный заряд (+).

Рассмотрим гальванический элемент Даниэля-Якоби, состоящий из медной и цинковой пластин, погруженных в растворы солей CuSO_4 и ZnSO_4 , соответственно.

Потенциал цинкового электрода имеет более отрицательное значение ($\varphi^0_{\text{Zn}} = -0,76 \text{ В}$), чем потенциал медного электрода ($\varphi^0_{\text{Cu}} = 0,34 \text{ В}$), поэтому при замыкании внешней цепи возникают самопроизвольные процессы: окисление цинковой пластины и восстановление катионов меди из раствора на медной пластине.

Схема ГЭ:





Главной характеристикой гальванического элемента является **электродвижущая сила** E , равная разности электродных потенциалов катода и анода:

$$E = \varphi_k - \varphi_a \quad (9.1.3).$$

Если ЭДС измеряют при стандартных условиях, то ее рассчитывают по стандартным электродным потенциалам. Так, для гальванического элемента Даниэля-Якоби:

$$E^0 = \varphi_{Cu}^0 - \varphi_{Zn}^0 = 0,34 - (-0,76) = 1,1 \text{ В.}$$

Если условия отличны от стандартных, то величины электродных потенциалов рассчитывают по уравнениям Нернста.

9.2. Электролиз

Электролиз – это окислительно-восстановительные реакции, протекающие на электродах при прохождении постоянного электрического тока через расплав или раствор электролита.

При электролизе происходит превращение электрической энергии в химическую.

Электрод, на котором идет реакция восстановления, подключен к отрицательному полюсу источника тока и называется **катодом**.

Электрод, на котором протекает реакция окисления, подключен к положительному полюсу источника тока и называется **анодом**.

Рассмотрим электродные реакции на примере электролиза расплава хлорида натрия $NaCl$. При плавлении происходит термическая диссоциация соли:



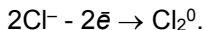
При погружении в расплав двух графитовых электродов, подключенных к источнику постоянного тока, в расплаве соли начнется направленное движение ионов: положительные ионы Na^+ будут перемещаться к катоду, отрицательные ионы Cl^- – к аноду. На электродах будут протекать следующие реакции:

а) на катоде ионы Na^+ будут восстанавливаться до нейтральных атомов, присоединяя электроны, поступающие на катод от внешнего источника тока:

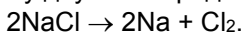


В результате на поверхности катода появится слой металлического натрия.

б) на аноде ионы Cl^- будут окисляться до газообразного хлора, отдавая свои электроны во внешнюю цепь:



Общая реакция электрохимического разложения соли NaCl представляет собой сумму двух электродных реакций:



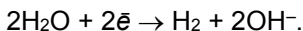
Таким образом, в результате электролиза расплава соли NaCl получаются два новых вещества – металлический натрий и газообразный хлор.

В водных растворах кроме ионов самого электролита находятся молекулы воды, способные восстанавливаться на катоде и окисляться на аноде. В этом случае при электролизе возникают конкурирующие реакции, критерием протекания которых служат величины стандартных электродных потенциалов.

Рассмотрим последовательность протекания **катодных и анодных процессов** при электролизе растворов.

На катоде могут восстанавливаться ионы металлов и молекулы воды. Способность ионов металлов разряжаться на поверхности катода определяется положением металлов в ряду напряжений:

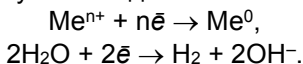
а) ионы металлов с наиболее отрицательными значениями электродных потенциалов (от Li до Al) практически не восстанавливаются на катоде, т.к. идет процесс выделения водорода из молекулы воды:



б) ионы металлов с наиболее положительными значениями стандартных потенциалов (от Ni до Au) восстанавливаются на катоде до нейтральных атомов:



в) ионы металлов, которые занимают в ряду напряжений среднее положение (от Mn до Co) восстанавливаются на катоде одновременно с молекулами воды:



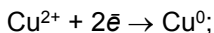
Анодные процессы зависят от природы электролита и материала, из которого сделан анод.

В зависимости от природы анода различают растворимые (активные) и нерастворимые (инертные) аноды.

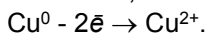
В случае электролиза с растворимым анодом происходит окисление анода с образованием соответствующих ионов металла. Анод изготовлен из того металла, ионы которого присутствуют в растворе.

Например, если проводить электролиз раствора сульфата меди (II) с медными электродами, то:

- на катоде будет идти восстановление ионов Cu^{2+} из раствора:



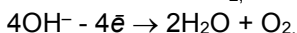
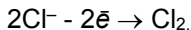
- на аноде будет окисляться, посылая ионы Cu^{2+} в раствор:



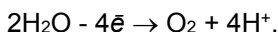
В результате происходит перенос ионов Cu^{2+} с анода на катод. Электролиз с растворимым анодом применяется для очистки металлов.

Если анод изготовлен из инертного материала (графита, угля, платины и др.), то на его поверхности происходит окисление либо кислотных остатков, либо молекул воды.

При электролизе водных растворов солей бескислородных кислот, а также растворов щелочей на аноде происходит окисление кислотных остатков (Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , OH^-):



При электролизе водных растворов солей кислородсодержащих кислот и HF анионы (SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} , F^- и др.) не окисляются, а на аноде происходит окисление молекул воды с образованием кислорода:



Процессы электролиза подчиняются **законам Фарадея**:

Первый закон:

Масса электролита, подвергаясь химическому превращению, а также массы веществ, выделившихся на электродах, прямо пропорциональны количеству электричества, прошедшему через расплав или раствор электролита.

Второй закон:

При пропускании одинакового количества электричества через растворы или расплавы различных электролитов масса веществ, выделяющихся на электродах, пропорциональна их химическим эквивалентам.

Для расчетов используют объединенное уравнение законов Фарадея:

$$m = \frac{M_{\text{э}} \cdot I \cdot \tau}{F} \quad (9.2.1),$$

где m – масса вещества, выделившегося на электроде, г;
 $M_{\text{э}}$ – молярная масса эквивалентов вещества, г/моль;
 I – сила тока, А;
 τ – время электролиза, с;
 F – число Фарадея, Кл/моль.

Молярная масса эквивалентов вещества рассчитывается по формуле:

$$M_{\text{э}} = \frac{M}{n}.$$

где M – молярная масса вещества, г/моль;
 n – число электронов, участвующих в электродном процессе.

Для расчета объемов газообразных продуктов электролиза в законе Фарадея молярная масса эквивалентов вещества $M_{\text{э}}$ заменяется на молярный объем эквивалента газа при нормальных условиях ($V_{\text{э}}$), который рассчитывается по формуле:

$$V_{\text{э}} = \frac{V_m}{n}.$$

где $V_m = 22,4$ – это объем, который занимает 1 моль любого газа при нормальных условиях, л;
 n – число e , отданных или принятых 1 моль газа.

При проведении электролиза в реальных условиях, вследствие побочных процессов масса вещества, выделившегося на электроде, оказывается меньше массы, рассчитанной по закону Фарадея. Отношение массы вещества, полученной при электролизе ($m_{\text{практ.}}$) к массе вещества, рассчитанной по закону Фарадея ($m_{\text{теор.}}$), выраженное в процентах, называется **выходом по току** (B_T):

$$B_T = \frac{m_{\text{практ.}}}{m_{\text{теор.}}} \cdot 100\% \quad (9.2.2).$$

9.3. Коррозия металлов

Коррозия – это самопроизвольный процесс разрушения металлов под действием окружающей среды.

По условиям протекания коррозионного процесса различают следующие виды коррозии:

- атмосферная;
- газовая, протекающая при высоких температурах без конденсации влаги на поверхности металла;
- в неэлектролитах (агрессивных органических жидкостях, нефти, нефтепродуктах);
- в электролитах (в водных растворах солей, кислот, щелочей);
- морская;
- почвенная;
- под действием блуждающих токов;
- биохимическая, связанная с действием микроорганизмов.

По характеру разрушения металла различают следующие формы коррозии:

- равномерная (сплошная) охватывает всю поверхность металлического изделия;
- местная наблюдается на отдельных участках изделия в виде пятен, точек, питтингов.

Особыми видами коррозии являются межкристаллитная (по границам зерен кристаллов), избирательная (разрушается один из компонентов сплава), коррозионное растрескивание.

По механизму протекания коррозионного процесса различают химическую и электрохимическую коррозию.

Химическая коррозия – это разрушение металла в результате химического взаимодействия с окружающей средой. Она характерна для сред, не проводящих электрический ток.

По условиям протекания коррозионного процесса различают:

а) газовую коррозию – взаимодействие металла при высоких температурах с активными газообразными средами O_2 , H_2S , SO_2 , галогены и др. Например, химическую коррозию в атмосфере кислорода можно расписать в общем виде:



В результате на поверхности металла образуется твердая оксидная пленка. Поэтому дальнейшее окисление металла будет зависеть от характера оксидной пленки.

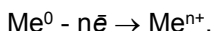
б) коррозию в неэлектролитах – в агрессивных органических жидкостях, содержащих соединения серы, таких как нефть, нефтепродукты. Химическая коррозия встречается сравнительно редко и скорость ее невелика.

Электрохимическая коррозия – это разрушение металла под действием окружающей среды в результате возникновения гальванических пар.

Множество микрोगальванических пар возникает при контакте различных металлов в среде любого электролита, при наличии примесей в металле, при контакте металла с раствором электролита с различной концентрацией в разных точках раствора, при неоднородных механических напряжениях металла.

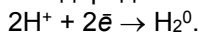
При электрохимической коррозии процесс взаимодействия металла с окислителем окружающей среды включает два взаимосвязанных процесса:

а) анодное окисление более активного металла:

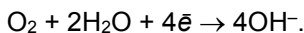


б) катодное восстановление окислителя окружающей среды:

- в кислой среде на поверхности катода будут восстанавливаться ионы H^+ и выделяться водород:



- в нейтральной и щелочной средах на поверхности катода будет восстанавливаться молекулярный кислород с образованием гидроксид-ионов:



Кроме анодных и катодных реакций при электрохимической коррозии происходит движение электронов в металле с анодных участков на катодные и движение ионов в электролите. Электролитами могут быть растворы солей, кислот и оснований, морская вода, почвенная вода, вода атмосферы, содержащая CO_2 , SO_2 , O_2 и другие газы.

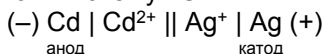
Для защиты металлов от коррозии используют различные методы:

- 1) защитные покрытия (металлические и неметаллические);
- 2) электрохимическую защиту;
- 3) легирование металлов;
- 4) изменение свойств коррозионной среды.

РЕШЕНИЕ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

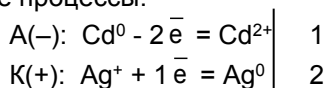
Пример 1. Составьте схему, анодный и катодный процессы и вычислите электродвижущую силу гальванического элемента, образованного серебряной и кадмиевой пластинами, погруженными в растворы с концентрацией ионов $C_{Ag^+} = 0,1$ моль/л и $C_{Cd^{2+}} = 0,005$ моль/л.

Решение. Составим схему ГЭ:

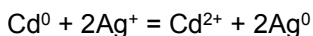


Кадмиевый электрод имеет меньшее значение потенциала, чем серебряный, поэтому он будет анодом.

Электродные процессы:



Суммарная
реакция



Рассчитаем потенциалы электродов при заданных концентрациях ионов по уравнению (9.1.2):

$$\varphi_{Cd^{2+}/Cd} = -0,403 + \frac{0,059}{2} \lg 0,005 = -0,47 \text{ В.}$$

$$\varphi_{Ag^+/Ag} = 0,799 + \frac{0,059}{1} \lg 0,1 = 0,74 \text{ В.}$$

Определим ЭДС гальванического элемента по уравнению (9.1.3):

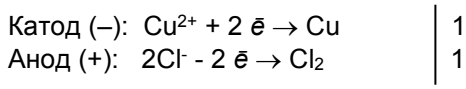
$$E = \varphi_k - \varphi_a = \varphi_{Ag^+/Ag} - \varphi_{Cd^{2+}/Cd} = 0,74 - (-0,47) = 1,21 \text{ В.}$$

Пример 2. Составьте электронные уравнения электродных процессов, протекающих при электролизе расплава хлорида меди. Определите массу меди и объем газа, выделившихся на электродах при прохождении тока силой 5 А в течение 2 часов.

Решение. При плавлении идет термическая диссоциация хлорида меди по схеме:



При электролизе расплава соли на катоде будут восстанавливаться ионы Cu^{2+} , а на аноде – окисляться ионы Cl^- с образованием газообразного хлора. Электродные процессы:



Суммарная реакция: $\text{CuCl}_2 \rightarrow \text{Cu} + \text{Cl}_2$

Рассчитаем массу меди, выделившейся на катоде, по формуле (9.2.1):

$$m_{(\text{Cu})} = \frac{63,54 \cdot \frac{1}{2} \cdot 5 \cdot 2 \cdot 3600}{96500} = 11,85 \text{ г.}$$

Рассчитаем объем хлора, выделившегося на аноде:

$$V_{(\text{O}_2)} = \frac{22,4}{2} \cdot 5 \cdot 2 \cdot 3600 = 4,18 \text{ л.}$$

Пример 3. Определите массу цинка, который выделится на катоде при электролизе сульфата цинка в течение 1 часа при токе 26,8 А, если выход цинка по току равен 58 %. Составьте схему электродных процессов.

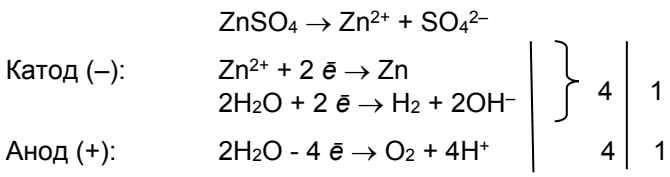
Решение. Согласно закону Фарадея массу выделившегося цинка рассчитаем по формуле (9.2.1):

$$m_{(\text{Zn})} = \frac{65,38}{2} \cdot 26,8 \cdot 1 \cdot 3600 = 32,69 \text{ г.}$$

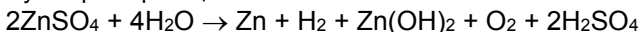
С учетом выхода по току (формула (9.2.2)) фактически выделившаяся масса цинка:

$$m_{(\text{Zn})} = \frac{32,69 \cdot 58}{100} = 18,96 \text{ г.}$$

Схема электролиза раствора ZnSO_4 :



Суммарная реакция:



Низкий выход по току цинка объясняется тем, что одновременно с цинком на катоде восстанавливаются молекулы воды, и часть электричества расходуется на этот процесс.

Пример 4. Хром находится в контакте с медью. Какой из металлов будет окисляться при коррозии? Приведите схемы электрохимической коррозии этой пары металлов в кислой среде (HCl) и атмосфере влажного воздуха.

Решение. Исходя из положения металлов в ряду стандартных электродных потенциалов (приложение 6), хром более активный металл и в образующейся гальванической паре будет анодом, а медь - катодом.

Хром будет окисляться, а на поверхности меди в кислой среде будет выделяться водород, в атмосферной среде – гидроксид-ионы.

Схема коррозии в среде HCl:

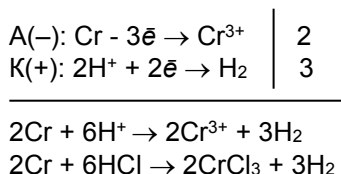
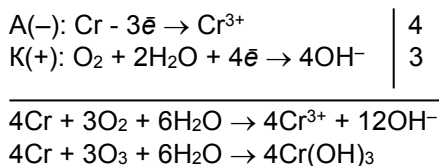


Схема коррозии в атмосфере влажного воздуха:



Ионы Cr^{3+} , образующиеся в результате коррозии хрома, в кислой среде образуют с ионами Cl^- хлорид хрома $CrCl_3$, в атмосфере – гидроксид хрома $Cr(OH)_3$.

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

Задание 9.1. Для гальванического элемента, образованного пластинами из металлов А и В (табл. 9.1), погруженных в растворы их солей с концентрацией ионов металлов A^{n+} и B^{m+} :

- 1) составьте схему гальванического элемента;
- 2) напишите уравнения электродных процессов и токообразующей реакции;
- 3) рассчитайте электродвижущую силу гальванического элемента.

Таблица 9.1

Данные к заданию 9.1

Вариант	Металлы		Концентрация ионов, моль/л	
	A	B	A ⁿ⁺	B ^{m+}
1	Zn	Ag	0,01	0,05
2	Co	Pt	0,10	0,02
3	Ni	Cu	0,04	0,01
4	Fe	Cr	0,04	1,00
5	Cu	Zn	0,10	0,05
6	Ti	Co	0,02	0,10
7	Ni	Al	0,05	0,01
8	Ag	Cu	0,10	0,03
9	Bi	Ti	1,00	0,05
10	Co	Au	0,05	0,01
11	Mg	Cu	0,10	0,06
12	Cd	Ag	0,80	0,01
13	Sn	Pt	0,01	0,06
14	Pb	Al	0,20	0,01
15	Mn	Fe	0,01	0,40
16	Ag	Mg	0,70	0,01
17	Bi	Ti	1,00	0,02
18	Hg	Au	0,01	0,80
19	Cu	Cd	0,10	0,02
20	Ni	Pt	0,03	0,70

Задание 9.2. Составьте уравнения электродных процессов (анод инертный) и молекулярное уравнение реакции, проходящей при электролизе расплава или раствора электролита (табл. 9.2). Вычислите массу металла выделившегося на катоде, если электролиз проводили при силе тока I в течение времени τ . Выход металла по току η составил ...%.

Таблица 9.2

Данные к заданию 9.2

Вариант	Электролит	Сила тока, А	Время	η , %
1	расплав CaCl_2	10,0	2,5 ч	98
2	раствор AgNO_3	0,6	30 мин	99
3	раствор NiSO_4	15,0	2 ч	90
4	расплав Al_2O_3	2,5	45 мин	95
5	раствор CdSO_4	6,0	1 ч	74
6	расплав NaCl	5,0	5 ч	70
7	раствор ZnSO_4	10,0	1 ч	75
8	раствор ZnCl_2	2,0	50 мин	60
9	раствор CdCl_2	5,0	1,5 ч	70
10	раствор MnSO_4	5,0	5 ч	68
11	расплав CaO	3,5	50 мин	70
12	раствор FeSO_4	1,5	3 ч	65
13	раствор CrCl_3	35,0	2,5 ч	90
14	расплав Cr_2O_3	1,5	20 мин	75
15	раствор SnSO_4	25,0	30 мин	85
16	расплав NaF	2,2	15 ч	96
17	расплав MgCl_2	2,5	30 мин	95
18	расплав CoO	3,0	10 ч	70
19	раствор PtSO_4	1,0	3 ч	98
20	раствор $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	6,5	18 ч	88

Задание 9.3. Составьте уравнения электродных процессов и молекулярное уравнение реакции, протекающей при электрохимической коррозии гальванопары (табл. 9.3):

- а) в кислой среде;
- б) в атмосфере влажного воздуха.

Таблица 9.3

Данные к заданию 9.3

Вариант	Гальванопара	Вариант	Гальванопара
1	Pb - Sn	11	Zn – Cu
2	Sn - Cu	12	Cd – Pb
3	Fe - Co	13	Fe – Sn
4	Fe - Ni	14	Cu – Co
5	Sn - Cd	15	Zn – Cd
6	Cd - Cu	16	Sn – Ag
7	Zn - Ag	17	Fe – Cd
8	Fe - Cu	18	Ni – Au
9	Mg - Ni	19	Fe – Cr
10	Fe - Pb	20	Pt - Fe

10. ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ И ИХ СОЕДИНЕНИЯ

Среднее относительное содержание данного химического элемента в земной коре называется его распространенностью. В состав земной коры входит 88 химических элементов. Основными в земной коре являются восемь элементов: кислород, кремний, алюминий, натрий, железо, кальций, магний, калий. Их общее содержание в земной коре составляет около 98,5 % (мас). За ними следуют титан, фосфор, водород, марганец. Состав остальных элементов меньше 0,6 % (мас).

В земной коре преобладают кислородные соединения, из которых наиболее распространены силикаты, карбонаты. Сульфиды и сульфаты. Ряд элементов встречается в природе в виде простых веществ в самородном состоянии. В зависимости от химической природы элемент может либо иметь собственные минералы, либо сопутствовать другим элементам.

Сочетание атомов одного и того же элемента есть **простое вещество**. В зависимости от типа химической связи между атомами простые вещества могут быть **металлами** и **неметаллами**. Для металлов характерна металлическая связь, для неметаллов - ковалентная. Их свойства существенно различаются (табл. 10.1).

Таблица 10.1
Некоторые характерные свойства металлов и неметаллов

Химические свойства	
металлов	неметаллов
Металлическая связь в кристаллах	Ковалентная связь в большинстве простых веществ
Металлический блеск	Различается окраска
Хорошие теплопроводность и электропроводность	Плохие теплопроводность и электропроводность
Ковкость и пластичность	Как правило, хрупкость твердых тел
Восстановители	Многие из них окислители
Оксиды имеют ионный характер и при растворении в воде образуют основные растворы	Большинство оксидов - ковалентные соединения, при растворении в воде образуют кислотные растворы

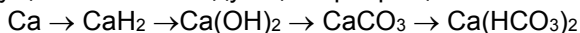
Граница между металлами и неметаллами размыта. Большинство элементов являются металлами: к ним относятся *s*-, *p*-, *d*- и *f*-элементы, к неметаллам относятся *p*-элементы и два *s*-элемента.

Существуют двухэлементные (бинарные), трехэлементные и многоэлементные соединения. Бинарные соединения подразделяются на оксиды, сульфиды, галогениды, нитриды, карбиды и другие сложные вещества. Различаются соединения постоянного (дальтонида) и переменного (бертоллида) состава. Для дальтонидов справедливы законы постоянства состава и кратных отношений, например NH₃, H₂O, SO₂. Состав бертоллидов может изменяться в определенных пределах.

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

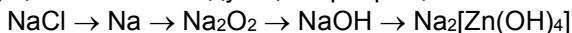
1. *s*-элементы периодической системы

10.1.1. Составьте уравнения реакций, которые нужно провести для осуществления следующих превращений:



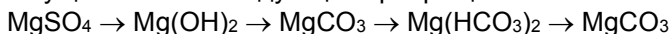
10.1.2. Какие свойства может проявлять пероксид водорода в окислительно-восстановительных реакциях? Почему? Составьте уравнения реакций H₂O₂ с: а) Ag₂O; б) KJ.

10.1.3. Составьте уравнения реакций, которые нужно провести для осуществления следующих превращений:



10.1.4. Как получают металлический натрий? Составьте электронные уравнения процессов, протекающих на электродах при электролизе расплава и раствора хлорида натрия.

10.1.5. Составьте уравнения реакций, которые нужно провести для осуществления следующих превращений:



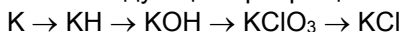
10.1.6. Какие соли обуславливают временную и постоянную жесткость природной воды? Какие существуют способы устранения жесткости воды? Приведите соответствующие уравнения реакций.

10.1.7. Составьте уравнения реакций, которые нужно провести для осуществления следующих превращений:



10.1.8. Что называют негашеной и гашеной известью? Как получают гашеную известь? Какими химическими реакциями сопровождается затвердевание извести?

10.1.9. Составьте уравнения реакций, которые нужно провести для осуществления следующих превращений:



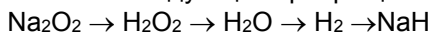
10.1.10. Какие соединения называют: каустической содой, кристаллической содой, кальцинированной содой, питьевой содой и поташем? Как получают их в промышленности?

10.1.11. Составьте уравнения реакций, которые нужно провести для осуществления следующих превращений:



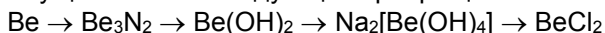
10.1.12. Как можно получить гидрид кальция? Какие окислительно-восстановительные свойства проявляет гидрид кальция при взаимодействии с водой? Составьте уравнения реакций.

10.1.13. Составьте уравнения реакций, которые нужно провести для осуществления следующих превращений:



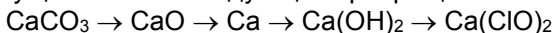
10.1.14. При добавлении NH_4OH к раствору BeCl_2 образующийся вначале осадок растворяется при действии избытка реактива с образованием комплексного соединения. Напишите уравнения реакций.

10.1.15. Составьте уравнения реакций, которые нужно провести для осуществления следующих превращений:



10.1.16. Растворимость карбонатов щелочно-земельных металлов значительно увеличивается при кипячении их с раствором NH_4Cl . Объясните причины этого явления и приведите уравнения реакций.

10.1.17. Составьте уравнения реакций, которые нужно провести для осуществления следующих превращений:



10.1.18. Какие соединения образуются при пропускании над нагретым литием: а) водорода; б) азота? Как реагируют полученные соединения с водой? Напишите уравнения реакций.

10.1.19. Составьте уравнения реакций, которые нужно провести для осуществления следующих превращений:



10.1.20. Напишите уравнение реакции, лежащей в основе получения соды из сульфата натрия путем спекания его с углем и известняком при высокой температуре. Какие функции выполняют при этом уголь и известняк?

2. p-элементы периодической системы

10.2.1. Какие соединения называются карбидами и силицидами? Напишите уравнения реакций: а) получения карбида кальция и силицида магния; б) взаимодействия карбида кальция и силицида магния с разбавленной хлороводородной кислотой.

10.2.2. Составьте уравнения реакций, которые нужно провести для осуществления следующих превращений:



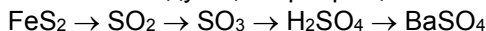
10.2.3. Каково отношение олова и свинца к водороду, воде, кислотам и щелочам? Напишите уравнения возможных реакций.

10.2.4. Составьте уравнения реакций, которые нужно провести для осуществления следующих превращений:



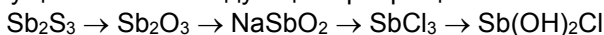
10.2.5. Почему азотистая кислота может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства? Составьте уравнения реакций HNO_2 с: а) H_2 ; б) NaClO .

10.2.6. Составьте уравнения реакций, которые нужно провести для осуществления следующих превращений:



10.2.7. До каких продуктов может восстанавливаться серная кислота в зависимости от активности металла? Приведите примеры и напишите уравнения соответствующих реакций.

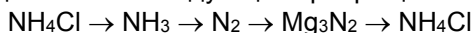
10.2.8. Составьте уравнения реакций, которые нужно провести для осуществления следующих превращений:



10.2.9. Какие соединения образуются при нейтрализации борной кислоты щелочью? Напишите уравнение реакции. Какие

последовательные изменения претерпевает борная кислота при нагревании?

10.2.10. Составьте уравнения реакций, которые нужно провести для осуществления следующих превращений:



10.2.11. Какой процесс называют алюмотермией? Составьте уравнение реакции получения хрома алюмотермией.

10.2.12. Составьте уравнения реакций, которые нужно провести для осуществления следующих превращений:



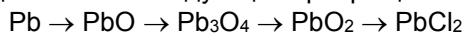
10.2.13. Каков состав кварцевого и обычного стекла? Какие свойства кварцевого стекла лежат в основе его использования? Как получают окрашенные стекла? Чем отличается состав стекла, называемого хрусталем?

10.2.14. Составьте уравнения реакций, которые нужно провести для осуществления следующих превращений:



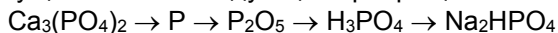
10.2.15. Приведите аллотропические модификации фосфора и дайте их характеристику. Как получают фосфор в промышленности? Составьте уравнение реакции.

10.2.16. Составьте уравнения реакций, которые нужно провести для осуществления следующих превращений:



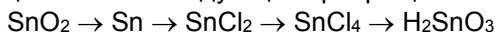
10.2.17. Напишите уравнение окислительно-восстановительной реакции азотной кислоты с сульфидом мышьяка (III), учитывая, что мышьяк и сера приобретают при этом максимальную степень окисления.

10.2.18. Составьте уравнения реакций, которые нужно провести для осуществления следующих превращений:



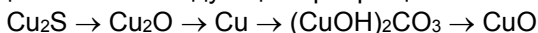
10.2.19. Как называется продукт взаимодействия хлора с гидроксидом кальция? Чем обусловлены отбеливающие свойства этого вещества? Приведите уравнения соответствующих реакций.

10.2.20. Составьте уравнения реакций, которые нужно провести для осуществления следующих превращений:



3. d-элементы периодической системы

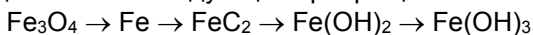
10.3.1. Составьте уравнения реакций, которые нужно провести для осуществления следующих превращений:



10.3.2. При прокаливании металлического титана образуется белый порошок, который растворяется в концентрированной серной кислоте и сплавляется со щелочью. Что представляет собой это соединение? Напишите уравнения всех указанных реакций.

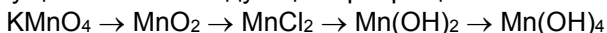
10.3.3. При сливании растворов нитрата серебра и цианида калия выпадает осадок, который легко растворяется в избытке KCN. Какое комплексное соединение при этом получается? Составьте молекулярные и ионные уравнения соответствующих реакций.

10.3.4. Составьте уравнения реакций, которые нужно провести для осуществления следующих превращений:

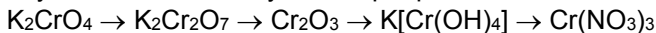


10.3.5. В присутствии влаги и диоксида углерода медь окисляется и покрывается зеленым налетом. Что произойдет, если на него подействовать хлороводородной кислотой? Напишите уравнения соответствующих реакций.

10.3.6. Составьте уравнения реакций, которые нужно провести для осуществления следующих превращений:

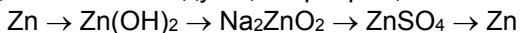


10.3.7. Составьте уравнения реакций, которые нужно провести для осуществления следующих превращений:



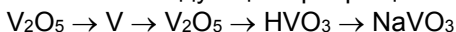
10.3.8. Ванадий получают алюминотермическим восстановлением оксида ванадия (V), который легко растворяется в щелочах. Напишите уравнения соответствующих реакций.

10.3.9. Составьте уравнения реакций, которые нужно провести для осуществления следующих превращений:



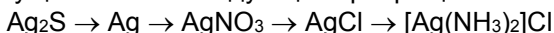
10.3.10. Что является растворителем для золота? Составьте уравнение реакции, учитывая, что золото при окислении приобретает высшую степень окисления.

10.3.11. Составьте уравнения реакций, которые нужно провести для осуществления следующих превращений:



10.3.12. Как относятся гидроксиды цинка и кадмия к растворам щелочей и водному раствору аммиака? По отношению к какому реагенту проявляется различие их свойств и в чем оно выражается? Напишите уравнения реакций.

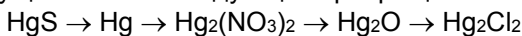
10.3.13. Составьте уравнения реакций, которые нужно провести для осуществления следующих превращений:



10.3.14. Почему при введении в растворы солей хрома (III) сульфид- или карбонат-ионов выпадает осадок одинакового состава? Составьте уравнения протекающих реакций.

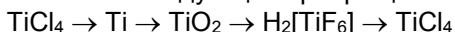
10.3.15. Ренат калия K_2ReO_4 диспропорционирует в растворе подобно аналогичному соединению марганца. Напишите уравнения окислительно-восстановительных реакций.

10.3.16. Составьте уравнения реакций, которые нужно провести для осуществления следующих превращений:



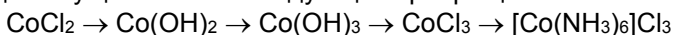
10.3.17. Какими реактивами можно доказать присутствие в растворе солей двухвалентного и трехвалентного железа? Приведите уравнения соответствующих реакций.

10.3.18. Составьте уравнения реакций, которые нужно провести для осуществления следующих превращений:



10.3.19. Комплексная соль имеет состав $\text{PtCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$. Нитрат серебра осаждает половину ионов хлора из раствора этого комплекса. Какова формула комплекса и координационное число комплексообразователя?

10.3.20. Составьте уравнения реакций, которые нужно провести для осуществления следующих превращений:



ВОПРОСЫ К ЭКЗАМЕНУ ПО КУРСУ «ХИМИЯ»

1. Основы химической термодинамики: система, термодинамические параметры системы, функции состояния системы. Первый закон термодинамики.
2. Энергетика химических процессов. Тепловой эффект реакции. Закон Гесса и следствия из него.
3. Энтропия. Уравнение Больцмана. Второй и третий законы термодинамики.
4. Энергия Гиббса. Направления химических процессов.
5. Химическая кинетика. Скорость химической реакции. Средняя и истинная скорости реакции.
6. Скорость реакции и методы её регулирования. Закон действия масс.
7. Влияние температуры на скорость реакции. Правило Вант-Гоффа.
8. Теория активных столкновений Аррениуса. Энергия активации. Уравнение Аррениуса.
9. Теория переходного состояния. Активированный комплекс
10. Катализаторы и каталитические системы. Гомогенный и гетерогенный катализ.
11. Химическое равновесие. Константа химического равновесия.
12. Смещение химического равновесия. Принцип Ле Шателье.
13. Растворы. Способы выражения концентрации растворов.
14. Растворы электролитов. Степень и константа электролитической диссоциации. Закон разбавления Оствальда.
15. Диссоциация кислот, оснований, солей. Амфотерные электролиты.
16. Растворимость. Произведение растворимости. Условие образования и растворения осадков.
17. Диссоциация воды. Ионное произведение воды. Водородный показатель.
18. Кислотно-основные свойства веществ.
19. Гидролиз солей. Типы гидролиза. Степень и константа гидролиза.
20. Дисперсные системы. Классификация дисперсных систем.
21. Методы получения коллоидных систем. Строение коллоидных частиц.
22. Устойчивость коллоидных систем. Коагуляция. Седиментация.

23. Современная теория состояния электрона в атоме. Квантовые числа электронов.

24. Принципы очередности заполнения атомных орбиталей электронами.

25. Основные характеристики атомов: атомный радиус, энергия ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность.

26. Периодический закон Д.И.Менделеева и строение атомов элементов. Современная формулировка Периодического закона. Структура Периодической системы.

27. Периодическое изменение свойств элементов. Зависимость свойств соединений элементов от их положения в Периодической системе.

28. Определение и характеристики химической связи. Метод валентных связей.

29. Обменный и донорно-акцепторный механизмы образования ковалентной связи. Свойства ковалентной связи.

30. Гибридизация атомных орбиталей.

31. Ионная химическая связь. Металлическая связь. Водородная связь.

32. Окислительно-восстановительные свойства веществ. Классификация окислительно-восстановительных реакций.

33. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций.

34. Окислительно-восстановительный потенциал. Уравнение Нернста. Направление протекания окислительно-восстановительной реакции.

35. Электрохимические системы. Законы Фарадея. Выход по току.

36. Электродный потенциал. Гальванический элемент Даниэля -Якоби.

37. Электролиз. Анодный и катодный процессы при электролизе растворов.

38. Коррозия. Виды коррозии. Способы защиты металлов от коррозии.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ардашникова Е.И. Сборник задач по неорганической химии: Учеб пособие. М.: Академия, 2010.
2. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. – М. Высш. шк., 2002.
3. Ахметов Н.С. Лабораторные и семинарские занятия по общей и неорганической химии: Учеб. пособие. – М. Высш. шк., 2003.
4. Варламова И.А., Коляда Л.Г. Растворы. Дисперсные системы: Учеб. пособие. – Магнитогорск: Изд-во «МГТУ», 2011.
5. Гельфман М.И. Неорганическая химия: Учеб. пособие. – СПб: Изд-во «Лань», 2009.
6. Гельфман М.И., Юстратов В.П. Химия. - СПб.: «Лань», 2001.
7. Глинка Н.Л. Общая химия: Учеб. пособие. М.: Интеграл-Пресс, 2002.
8. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии: Учеб. пособие. – М.: Химия, 1988.
9. Гольбрайх З.Е. Сборник задач и упражнений по химии: Учеб пособие. – М.: Высш. шк., 1997.
10. Зайцев О.С. Химия. Современный краткий курс: Учеб пособие. – М.: Агар, 1997.
11. Карапетьянц М.Х. Общая и неорганическая химия: Учеб. пособие. – М.: Химия, 2000.
12. Коляда Л.Г., Одуд З.З., Бодьян Л.А. Общая и неорганическая химия: Учеб. пособие. – Магнитогорск: МГТУ, 2006.
13. Коровин Н.В. Общая химия. – М.: Высш. шк., 2007.
14. Коровин Н.В. Лабораторные работы по химии: Учеб. пособие. – М.: Высш. шк., 2001.
15. Коровин Н.В. Задачи и упражнения по общей химии: Учеб. пособие. – М.: Высш. шк., 2003.
16. Лидин Р.А. Задачи по неорганической химии: Учеб. пособие.- М.: Высш. шк., 1990.
17. Любимова Н.Б. Вопросы и задачи по общей и неорганической химии: Учеб. пособие. – М.: Химия, 1990.
18. Некрасов Б.В. Основы общей химии. – М.: Химия, 1984.
19. Неорганическая химия: В 3 т. / Под ред. Ю.Д. Третьякова. – М.: Академия, 2008.
20. Романцева Л.М. Сборник задач и упражнений по общей химии: Учеб. пособие. – М.: Высш. шк., 1991.
21. Степин Б.Д. Неорганическая химия. – М.: Высш. шк., 1994.
22. Суворов А.В. Общая химия. – М.: Химия, 1997.
23. Угай Я.А. Общая и неорганическая химия. – М.: Высш. шк., 2007.
24. Фролов В.В. Химия: Учеб. пособие. -.М.: Высш. шк., 1986.
25. Хомченко Г.П. Неорганическая химия. – М.: Высш. шк., 1987.

Электроотрицательность по Полингу

Период	Группа																	
	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIIIB	IB	IIIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA		
1	H 2,1																He	
2	Li 1,0	Be 1,5											B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0	Ne
3	Na 0,9	Mg 1,2											Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0	Ar
4	K 0,8	Ca 1,0	Sc 1,3	Ti 1,5	V 1,6	Cr 1,6	Mn 1,5	Fe 1,8	Co 1,8	Ni 1,8	Cu 1,9	Zn 1,6	Ga 1,6	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8	Kr
5	Rb 0,8	Sr 1,0	Y 1,2	Zr 1,4	Nb 1,6	Mo 1,8	Tc 1,9	Ru 2,2	Rh 2,2	Pd 2,2	Ag 1,9	Cd 1,7	In 1,7	Sn 1,8	Sb 1,9	Te 2,1	I 2,5	Xe
6	Cs 0,7	Ba 1,9	La* 1,1	Hf 1,3	Ta 1,5	W 1,7	Re 1,9	Os 2,2	Ir 2,2	Pt 2,2	Au 2,4	Hg 1,9	Tl 1,8	Pb 1,8	Bi 1,9	Po 2,0	At 2,2	Rn
7	Fr 0,7	Ra 0,9	Ac** 1,1															

* - лантаноиды: 1,1-1,3

** - актиноиды: 1,2-1,5

Приложение 2

Названия кислот и средних солей

Кислота		Кислотный остаток	Средняя соль	
формула	название		формула	название
HF	Фтороводородная	F ⁻	NaF	Фторид
HBr	Бромоводородная	Br ⁻	NaBr	Бромид
HI	Йодоводородная	I ⁻	NaI	Иодид
HCl	Хлороводородная	Cl ⁻	NaCl	Хлорид
H ₂ S	Сероводородная	S ²⁻	K ₂ S	Сульфид
HCN	Цианисто-водородная	CN ⁻	KCN	Цианид
HNO ₃	Азотная	NO ₃ ⁻	KNO ₃	Нитрат
HNO ₂	Азотистая	NO ₂ ⁻	KNO ₂	Нитрит
H ₂ SO ₄	Серная	SO ₄ ²⁻	K ₂ SO ₄	Сульфат
H ₂ SO ₃	Сернистая	SO ₃ ²⁻	K ₂ SO ₃	Сульфит
H ₂ CO ₃	Угльная	CO ₃ ²⁻	K ₂ CO ₃	Карбонат
H ₃ PO ₄	Фосфорная	PO ₄ ³⁻	K ₃ PO ₄	Фосфат
H ₃ PO ₃	Фосфористая	PO ₃ ³⁻	K ₃ PO ₃	Фосфит
HClO	Хлорноватистая	ClO ⁻	KClO	Гипохлорит
HClO ₂	Хлористая	ClO ₂ ⁻	KClO ₂	Хлорит
HClO ₃	Хлорноватая	ClO ₃ ⁻	KClO ₃	Хлорат
HClO ₄	Хлорная	ClO ₄ ⁻	KClO ₄	Перхлорат
H ₂ CrO ₄	Хромовая	CrO ₄ ²⁻	K ₂ CrO ₄	Хромат
H ₂ Cr ₂ O ₇	Двухромовая	Cr ₂ O ₇ ²⁻	K ₂ Cr ₂ O ₇	Дихромат
HCrO ₂	Хромистая	CrO ₂ ⁻	KCrO ₂	Хромит
HMnO ₄	Марганцовая	MnO ₄ ⁻	KMnO ₄	Перманганат
H ₂ MnO ₄	Марганцовистая	MnO ₄ ²⁻	K ₂ MnO ₄	Манганат
CH ₃ COOH	Уксусная	CH ₃ COO ⁻	CH ₃ COOK	Ацетат
H ₃ AsO ₄	Мышьяковая	AsO ₄ ³⁻	K ₃ AsO ₄	Арсенат
H ₃ AsO ₃	Мышьяковистая	AsO ₃ ³⁻	K ₃ AsO ₃	Арсенит
H ₂ SiO ₃	Кремниевая	SiO ₃ ²⁻	K ₂ SiO ₃	Силикат
H ₂ ZnO ₂	Цинковая	ZnO ₂ ²⁻	Na ₂ ZnO ₂	Цинкат

Приложение 3

Термодинамические характеристики некоторых
веществ

Вещество	ΔH_f^0 , кДж/моль	S^0 , Дж/моль·К	Вещество	ΔH_f^0 , кДж/моль	S^0 , Дж/моль·К
Al (к)	0	28,31	Nb (к)	0	36,6
Al ₂ O ₃ (к)	-1675,0	50,94	Nb ₂ O ₅ (к)	-1838,0	137,2
C (графит)	0	5,74	Si (к)	0	18,7
CH ₄ (г)	-74,85	186,19	SiO ₂ (к)	-859,4	41,84
C ₂ H ₂ (г)	226,75	200,8	MgO (к)	-601,24	26,94
CO ₂ (г)	-393,51	213,6	MgCO ₃ (к)	-1096,21	65,69
CO (г)	-110,5	197,4	Mn (к)	0	32,1
Ca(OH) ₂	-986,2	83,4	Mn ₃ O ₄ (к)	-1385,0	149,0
CaSiO ₃ (к)	-1579,0	87,4	N ₂ (г)	0	191,5
CaO (к)	-635,1	39,7	NO (г)	90,37	210,62
CaC ₂ (к)	-62,7	70,3	NO ₂ (г)	33,89	240,45
CaCO ₃ (к)	-1206,0	92,9	Ni (к)	0	29,86
Cl ₂ (г)	0	223,0	NiO (к)	-239,7	38,0
Cr (к)	0	23,76	NH ₃ (г)	-46,19	192,5
Cr ₂ O ₃ (к)	-1141,0	81,1	NH ₄ Cl (к)	-315,39	94,56
Cu ₂ O (к)	-167,4	93,9	Na ₂ SiO ₃ (к)	-1518,0	113,8
CuO (к)	-165,3	42,64	NaOH (к)	-426,6	64,18
Cu ₂ S(к)	-82,0	119,2	Pb(NO ₃) ₂ (к)	-451,7	217,9
Fe (к)	0	27,15	PbS (к)	-94,28	-91,2
Fe ₃ C (к)	24,9	101,5	PbO (к)	-217,86	67,4
Fe ₂ O ₃ (к)	-821,32	89,96	Ti (к)	0	30,6
Fe ₃ O ₄ (к)	-1117,1	146,2	TiO ₂ (к)	-941,0	50,2
FeO (к)	-263,68	58,79	SO ₂ (г)	-296,9	248,1
FeS ₂ (к)	-174,0	53,0	SO ₃ (г)	-395,2	256,23
FeCO ₃ (к)	-747,7	92,88	V (к)	0	28,9
H ₂ (г)	0	130,6	V ₂ O ₅ (к)	-1552,0	131,0
HCl (г)	-92,3	186,7	W (к)	0	32,6
H ₂ O (г)	-241,84	188,74	WO ₃ (к)	-843,0	76,1
H ₂ O (ж)	-285,84	69,96	O ₂ (г)	0	205,03

Растворимость солей и оснований в воде

Анионы	Катионы																					
	Li ⁺	Na ⁺ , K ⁺	NH ₄ ⁺	Cu ²⁺	Ag ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺	Zn ²⁺	Hg ²⁺	Al ³⁺	Sn ²⁺	Pb ²⁺	Bi ³⁺	Cr ³⁺	Mn ²⁺	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	Cd ²⁺	
Cl ⁻	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P	P	P	P	M	-	P	P	P	P	P	P	P
Br ⁻	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P	M	P	P	M	-	P	P	P	P	P	P	P
I ⁻	P	P	P	-	P	P	P	P	P	P	H	P	P	H	-	P	P	-	P	P	P	P
NO ₃ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	-	P	P	P	-	P	P	P	P	
CH ₃ COO ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	-	P	-	-	P	-	P	P	P	
S ²⁻	P	P	P	H	H	-	P	P	P	H	H	-	H	H	H	-	H	H	H	H	H	H
SO ₃ ²⁻	P	P	P	P	H	H	H	H	H	H	H	-	-	H	H	-	H	-	H	H	H	
SO ₄ ²⁻	P	P	P	P	M	P	M	H	H	P	-	P	P	H	-	P	P	P	P	P	P	P
CO ₃ ²⁻	P	P	P	-	H	H	H	H	H	H	-	-	-	H	H	-	H	-	H	H	H	
SiO ₃ ²⁻	P	P	-	-	-	H	H	H	H	H	-	H	-	H	-	-	H	H	H	H	-	
CrO ₄ ²⁻	P	P	P	H	H	P	M	M	H	H	H	-	-	H	H	P	H	-	-	-		
PO ₄ ³⁻	H	P	P	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
OH ⁻	P	P	P	H	-	H	H	M	P	H	-	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	

Примечание: P – растворимое, M – малорастворимое, H – практически нерастворимое вещество,
«-» – вещество не существует или разлагается водой

Приложение 5

Стандартные потенциалы окислительно-восстановительных пар
в водном растворе

ОФ	ВФ	φ^0 , В	среда	ОФ	ВФ	φ^0 , В	среда
АЗОТ N				ОЛОВО Sn			
N ₂	NH ₃	-0,141	н	Sn ⁴⁺	Sn ²⁺	0,15	к
HNO ₂	NO	1,004	к	SnO ₃ ²⁻	SnO ₂ ²⁻	-0,96	щ
NO ₃ ⁻	NO ₂	0,779	к	РТУТЬ Hg			
NO ₃ ⁻	HNO ₂	0,93	к	Hg ₂ ²⁺	Hg	0,79	к
NO ₃ ⁻	NO	0,995	к	СВИНЕЦ Pb			
БРОМ Br				PbO ₂	Pb ²⁺	1,455	к
Br ₂	2Br ⁻	1,065	-	Селен Se			
2BrO ₃ ⁻	Br ₂	0,517	щ	H ₂ SeO ₃ (SeO ₂)	Se	0,741	к
ВИСМУТ Bi				SeO ₄ ²⁻	H ₂ SeO ₃	1,15	к
BiO ₃ ⁻	Bi ₃ ⁺	1,808	щ	SeO ₄ ²⁻	SeO ₃ ²⁻	-0,001	щ
ЖЕЛЕЗО Fe				СЕРА S			
Fe ³⁺	Fe ²⁺	0,77	-	S	H ₂ S	0,144	к
ЗОЛОТО Au				S	S ²⁻	-0,444	к
Au(OH) ₃	Au	0,535	щ	H ₂ SO ₃ (SO ₂)	H ₂ S	0,349	к
ЙОД I				H ₂ SO ₃ (SO ₂)	S	0,450	к
I ₂	2I ⁻	0,535	-	SO ₄ ²⁻	H ₂ S	0,302	к
2 IO ₃ ⁻	I ₂	1,19	к	SO ₄ ²⁻	SO ₂ , H ₂ SO ₃	0,161	к
КИСЛОРОД O ₂				SO ₄ ²⁻	SO ₃ ²⁻	-0,932	щ
H ₂ O ₂	H ₂ O	0,878	щ	СЕРЕБРО Ag			
O ₂	H ₂ O	1,229	к	Ag ⁺	Ag	0,799	к

ОФ	ВФ	φ^0 , В	среда	ОФ	ВФ	φ^0 , В	среда
O ₂	H ₂ O, OH ⁻	0,401	щ	СУРЬМА Sb			
O ₂	H ₂ O ₂	0,694	к	Sb ³⁺	Sb	0,240	-
O ₂	H ₂ O ₂	-0,076	щ	ТЕЛЛУР Te			
МАРГАНЕЦ Mn				H ₂ TeO ₄	TeO ₂	1/249	к
MnO ₄ ²⁻	Mn ²⁺	1,775	к	ХЛОР Cl			
MnO ₄ ²⁻	MnO ₂	0,652	щ	Cl ₂	2Cl ⁻	1,36	-
MnO ₄ ²⁻	Mn(OH) ₂	0,3045	щ	ClO ⁻	Cl ⁻	0,92	щ
MnO ₄ ⁻	Mn ²⁺	1,51	к	ХРОМ Cr			
MnO ₄ ⁻	MnO ₂	1,174	н	Cr ³⁺	Cr ²⁺	-0,409	к
MnO ₄ ⁻	MnO ₄ ²⁻	0,558	щ	Cr ₂ O ₇ ²⁻	Cr ³⁺	1,333	к
МЕДЬ Cu				CrO ₄ ²⁻	Cr(OH) ₃	-0,125	н
Cu ²⁺	Cu ⁺	0,158	-	CrO ₄ ²⁻	CrO ₂ ⁻ CrO ₃ ³⁻	-0,165	щ
МЫШЬЯК As				ЦИНК Zn			
H ₃ AsO ₄	H ₃ AsO ₃ (As ₂ O ₃)	0,586	к	Zn ²⁺	Zn	-0,76	к

Примечание: **ОФ** – окислительная пара (окислитель);
ВФ – восстановленная форма (восстановитель);
 φ^0 – стандартный потенциал окислительно-восстановительной пары;
к – кислая среда;
н – нейтральная среда;
щ – щелочная среда;
(-) – потенциал не зависит от среды.

Стандартные электродные потенциалы
металлов

Электрод	φ^0 , В	Электрод	φ^0 , В
Li ⁺ /Li	-3,045	Cd ²⁺ /Cd	-0,403
Rb ⁺ / Rb	-2,925	Co ²⁺ /Co	-0,277
K ⁺ /K	-2,924	Ni ²⁺ /Ni	-0,250
Cs ⁺ / Cs	-2,923	Sn ²⁺ /Sn	-0,136
Ba ²⁺ /Ba	-2,906	Pb ²⁺ /Pb	-0,126
Ca ²⁺ /Ca	-2,866	Fe ³⁺ /Fe	-0,036
Na ⁺ /Na	-2,714	2H ⁺ /H ₂	+0,000
Mg ²⁺ /Mg	-2,363	Sb ³⁺ /Sb	+0,200
Al ³⁺ /Al	-1,662	Bi ³⁺ /Bi	+0,215
Ti ²⁺ /Ti	-1,628	Cu ²⁺ /Cu	+0,337
Zr ⁴⁺ /Zr	-1,530	Cu ⁺ /Cu	+0,521
V ²⁺ /V	-1,186	Hg ₂ ²⁺ /2Hg	+0,790
Mn ²⁺ /Mn	-1,180	Ag ⁺ /Ag	+0,799
Cr ²⁺ /Cr	-0,913	Hg ²⁺ /Hg	+0,854
Zn ²⁺ /Zn	-0,763	Pt ²⁺ /Pt	+1,200
Cr ³⁺ /Cr	-0,740	Au ³⁺ /Au	+1,498
Fe ²⁺ /Fe	-0,440	Au ⁺ /Au	+1,691

Учебное текстовое электронное издание

**Коляда Людмила Григорьевна
Тарасюк Елена Владимировна**

ХИМИЯ

Учебное пособие

Редактор Н.В. Кутекина
1,46 Мб
1 электрон. опт. диск

г. Магнитогорск, 2015 год
ФГБОУ ВПО «МГТУ»
Адрес: 455000, Россия, Челябинская область, г. Магнитогорск,
пр. Ленина 38

ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный
технический университет им. Г.И. Носова»
Кафедра химии
Центр электронных образовательных ресурсов и
дистанционных образовательных технологий
e-mail: ceor_dot@mail.ru