

Министерство образования и науки Российской Федерации
САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ПЕТРА ВЕЛИКОГО

Х И М И Я

СБОРНИК ЗАДАЧ И УПРАЖНЕНИЙ

Санкт-Петербург
Издательство Политехнического университета Петра Великого
2024

И.А. Соколов, Т.Н. Токарчук, И.С. Ярошенко ХИМИЯ. Сборник задач и упражнений. –
СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2024. –

В учебном пособии представлены задачи и упражнения для текущего контроля знаний по дисциплине «Химия» для студентов нехимических специальностей высших учебных заведений, проходящих обучения по направлениям подготовки 15.03.01 «Машиностроение», 15.03.04 «Автоматизация технологических процессов и производств», 15.03.05 «Конструкторско-технологическое обеспечение машиностроительных производств», 15.03.06 «Мехатроника и робототехника», 22.03.01 «Материаловедение и технология материалов», 22.03.02 «Металлургия», 23.03.01 «Технология транспортных процессов», 28.03.01 «Нанотехнологии и микросистемная техника», 29.03.04 «Технология художественной обработки материалов», 15.04.05 «Конструкторско-технологическое обеспечение машиностроительных производств» и др.

Издание может служить пособием для лиц, самостоятельно изучающих основы химии, поскольку в каждом разделе заданиям предшествуют краткие теоретические обоснования и примеры решений задач.

Табл. 8. Ил. 6. Библиогр.: 5 назв.

Раздел 1. Основные классы неорганических соединений

1.1. Классификация неорганических соединений

Все неорганические вещества по составу делят на простые (молекулы состоят из атомов одного элемента) и сложные вещества (молекулы состоят из атомов разных элементов). Сложные вещества делят на классы: оксиды, основания, кислоты и соли (рис. 1). Деление сложных веществ на классы основано на сходстве химических свойств.

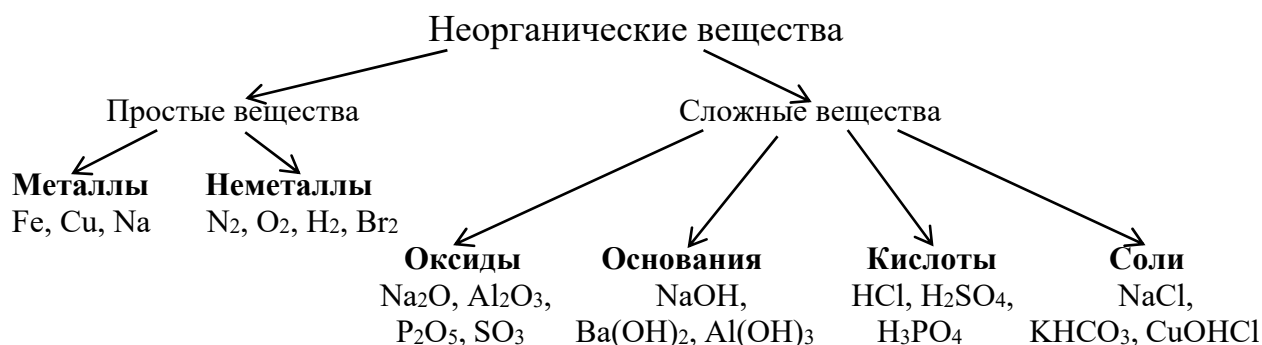


Рисунок 1. Основные классы неорганических соединений.

Простые вещества образованы атомами одного элемента. По химическим свойствам они делятся на металлы, неметаллы и амфотерные элементы:

- *Металлы* – простые вещества (K, Mg, Ag, Fe и др.), обладающие высокой восстановительной способностью.
- *Неметаллы* – простые вещества (F₂, Cl₂, O₂, S и др.), обладающие высокой окислительной активностью по сравнению с типичными металлами.
- *Амфотерные простые вещества (амфигены)* образованы элементами с амфотерными (двойственными) свойствами: металлов и неметаллов (Be, Al, Zn, Sn, Sb и др.).

Сложные вещества образованы атомами разных элементов. По составу и химическим свойствам делятся на оксиды, гидроксиды, соли.

Оксиды – сложные вещества, состоящие из двух элементов, одним из которых является кислород. Степень окисления кислорода в оксидах равна –2. По составу и химическим свойствам оксиды делятся на основные, кислотные, амфотерные и безразличные (несолеобразующие).

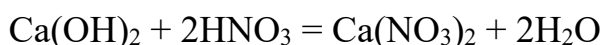
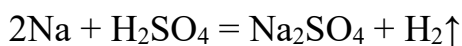
- *Основные оксиды* образуются только металлами (K_2O , MgO , Ag_2O , FeO и др.) в степени окисления +1 и +2.
- *Кислотные оксиды* образуются неметаллами (SO_2 , SO_3 , CO_2 , N_2O_3 , N_2O_5 и др.) и металлами в степени окисления выше + 4 (CrO_3 , V_2O_5 , MnO_3 , Mn_2O_7 и др.). Кислотные оксиды – это **ангидриды** соответствующих кислот.
- *Амфотерные оксиды* образуются металлами в степени окисления +3, +4 (Al_2O_3 , Cr_2O_3 , MnO_2 и др.), а также оксиды амфотерных элементов BeO , ZnO и V_2O_3 , As_2O_3 .
- *Безразличные (несолеобразующие) оксиды* – небольшая группа оксидов неметаллов, которые не образуют солей (CO , N_2O , NO , NO_2 , SiO).

Гидроксиды – сложные вещества, являющиеся продуктами соединения оксидов с водой, полученные непосредственно или косвенным путем. В зависимости от их свойств в водных растворах гидроксиды делятся на основания, кислоты и амфотерные гидроксиды.

- *Основания* – сложные вещества, молекулы которых состоят из иона металла (или заменяющего его сложного иона NH_4^+) и одной или нескольких гидроксильных групп (KOH , $Mg(OH)_2$, NH_4OH и др.).
- *Кислоты* – сложные вещества, молекулы которых состоят из одного или нескольких атомов водорода и кислотного остатка.
- *Амфотерные основания* – гидроксиды, обладающие двойственными свойствами: свойствами оснований и кислот.

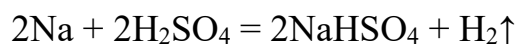
Соли – сложные вещества, молекулы которых состоят из ионов металла (или основного остатка) и кислотного остатка. Различают средние, кислые, основные соли, двойные, смешанные и комплексные.

- *Средние (нормальные) соли* – продукт полного замещения атомов водорода в кислоте на атомы металла или гидроксильных групп основания на кислотный остаток. Например:



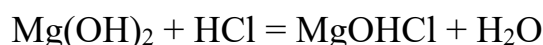
Na_2SO_4 и $Ca(NO_3)_2$ – средние соли.

• *Кислые соли* – продукт неполного замещения атомов водорода в кислоте на атомы металла. Например:



NaHSO_4 – кислая соль.

• *Основные соли* – продукт неполного замещения гидроксильных групп в основании на кислотный остаток. Например:



MgOHCl – основная соль.

• *Двойные соли* – соли, содержащие два разных катиона при одном анионе. Например, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$.

• *Смешанные соли* – соли, содержащие два разных аниона при одном катионе. Например, $\text{Ca}(\text{OCl})\text{Cl}$.

• *Комплексные соли* – это соли, в состав которых входят комплексные ионы. Например, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ содержит комплексный анион, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ содержит комплексный катион.

1.2. Номенклатура неорганических соединений

Название оксидов строится из слова «оксид» и из русского названия элемента, образующего его, в родительном падеже. Если элемент проявляет переменную степень окисления, то она указывается в конце названия римской цифрой в скобках:

K_2O – оксид калия

SO_2 – оксид серы (IV)

FeO – оксид железа (II)

SO_3 – оксид серы (VI)

Fe_2O_3 – оксид железа (III)

CaO – оксид кальция.

Название оснований составляется из слова «гидроксид» и названия металла (с указанием степени окисления металла, если она переменная, римской цифрой в скобках):

KOH – гидроксид калия

$\text{Fe}(\text{OH})_2$ – гидроксид железа (II)

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

Название кислот:

• *бескислородных* кислот составляют следующим образом:

название неметалла + буква О + слово "водородная" + кислота.

Например: HCl – хлороводородная кислота;

H₂S – сероводородная кислота.

• *кислородсодержащих* кислот составляют из названия элемента, образующего кислоту, добавляя окончания -ная, -вая, если степень окисления элемента соответствует номеру его группы в периодической системе; по мере понижения степени окисления элемента суффиксы меняются в таком порядке:

HNO₃ – азотная кислота, HNO₂ – азотистая кислота,

H₂SO₄ – серная кислота, H₂SO₃ – сернистая кислота,

HMnO₄ – марганцовая кислота, H₂MnO₄ – марганцовистая кислота.

В таблице приведены названия наиболее распространенных кислот и кислотных остатков.

Таблица 1. Формулы и названия некоторых кислот и их кислотных остатков

Формула кислоты	Название кислоты	Формула кислотного остатка	Название кислотного остатка
HCl	хлороводородная (соляная)	Cl ⁻	хлорид-ион
HBr	бромоводородная	Br ⁻	бромид-ион
HI	иодоводородная	I ⁻	иодид-ион
H ₂ S	сероводородная	HS ⁻ S ²⁻	гидросульфид-ион сульфид-ион
H ₂ SO ₃	сернистая	HSO ₃ ⁻ SO ₃ ²⁻	гидросульфит-ион сульфит-ион
H ₂ SO ₄	серная	HSO ₄ ⁻ SO ₄ ²⁻	гидросульфат-ион сульфат-ион
HNO ₂	азотистая	NO ₂ ⁻	нитрит-ион
HNO ₃	азотная	NO ₃ ⁻	нитрат-ион
H ₃ PO ₄	ортофосфорная	H ₂ PO ₄ ⁻ HPO ₄ ²⁻	дигидроортофосфат-ион ион

		PO_4^{3-}	гидроортофосфат-ион ортофосфат-ион
H_2CO_3	угольная	HCO_3^- CO_3^{2-}	гидрокарбонат-ион карбонат-ион
H_2SiO_3	кремниевая	HSiO_3^- SiO_3^{2-}	гидросиликат-ион силикат-ион

Название солей по международной номенклатуре:

- **средних (нормальных)** происходит от названия кислотообразующего элемента (центрального атома) с окончанием:

«**ат**»- элемент в высшей положительной степени окисления;

«**ит**» - элемент в промежуточной положительной степени окисления;

«**ид**» - элемент в отрицательной степени окисления (соли бескислородных кислот):

$\text{K}_2\text{S}^{+6}\text{O}_4$ – сульфат калия

K_2S^{-2} – сульфид калия.

$\text{K}_2\text{S}^{+4}\text{O}_3$ – сульфит калия

- **кислых** – присутствие ионов H^+ в кислотном остатке обозначают словом «**гидро**»:

KHSO_4 – гидросульфат калия

K_2HPO_4 – гидрофосфат калия

KHS - гидросульфид калия

KH_2PO_4 – дигидрофосфат калия.

- **основных** - присутствие в соли ионов OH^- обозначают словом «**гидроксо**», которое прибавляют к названию металла:

$(\text{ZnOH})_2\text{CO}_3$ – карбонат гидроксоцинка

$[\text{Cr}(\text{OH})_2]_2\text{CO}_3$ – карбонат дигидроксохрома (III)

CrOHCO_3 – карбонат гидроксохрома (III).

В таблице приведена классификация и принцип составления названий (номенклатура) солей.

Таблица 2. Номенклатура солей.

Тип солей	Примеры	Характер образования	Схема составления названия солей (номенклатура)
-----------	---------	----------------------	---

Средние (нормальные)	MgCl ₂ , Na ₂ CO ₃ , CuSO ₄	Полное замещение в кислоте атомов водорода на металл	Название аниона кислотного остатка в именительном падеже + название катиона металла в родительном падеже. Если металл проявляет переменную валентность, то ее указывают римскими цифрами в скобках после названия катиона. Например: NaCl – хлорид натрия; FeSO ₄ – сульфат железа (II)
Кислые	NaHCO ₃ , Na ₂ HPO ₄ , NaH ₂ PO ₄	Неполное замещение атомов водорода в многоосновной кислоте (кислота в избытке)	В названиях солей прибавляется приставка <i>гидро-</i> к названию аниона с указанием числа атомов водорода. Например: Na ₂ HPO ₄ – гидроортофосфат натрия; NaH ₂ PO ₄ – дигидроортофосфат натрия
Основные	MgOHCl, (CuOH) ₂ CO ₃	Неполное замещение групп OH ⁻ в многокислотном основании (основание в избытке)	В названиях солей сначала указывается анион, к катиону прибавляется приставка <i>гидроксо-</i> с указанием числа OH-групп. Например: MgOHCl –хлорид гидроксомагния; Fe(OH) ₂ Cl –хлорид дигидроксожелеза (III)
Двойные (катионы двух металлов)	KAl(SO ₄) ₂ , K ₂ NaPO ₄	Полное замещение ионов водорода на ионы двух различных металлов (кислота + два основания)	Названия аниона кислотного остатка в именительном падеже + названия катионов металла в родительном падеже в алфавитном порядке. Например: KAl(SO ₄) ₂ – сульфат алюминия-калия
Смешанные (два разных)	AlSO ₄ Cl, PbFCl	Полное замещение групп OH ⁻ в	Названия анионов кислотных остатков в именительном падеже

аниона)		многокислотном основании на остатки двух различных кислот (основание + две кислоты)	+ название металла в родительном падеже. Например: AlSO_4Cl – сульфат-хлорид алюминия
Комплексные	$\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$	Особое образование	$\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ – тетрагидроксоалюминат калия $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ – хлорид тетра- амминцинка

1.3. Химические свойства

Оксиды. Виды оксидов и их химические свойства приведены в таблице ниже.

Таблица 3. Химические свойства оксидов.

Основные оксиды	Кислотные оксиды
1. Основной оксид + вода → щелочь $\text{K}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{KOH}$, $\text{BaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ba}(\text{OH})_2$	1. Кислотный оксид + вода → кислота $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{Cl}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HClO}_4$, $\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O} \neq$ нет реакции (исключение)
2. Основной оксид + кислота → соль + вода $\text{CuO} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	2. Кислотный оксид + щелочь → соль + вода $\text{SO}_3 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
3. Основной оксид + кислотный оксид → соль $\text{MgO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{MgCO}_3$, $3\text{CaO} + \text{P}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	3. Кислотный оксид + основной оксид → соль $\text{SiO}_2 + \text{CaO} \rightarrow \text{CaSiO}_3$, $\text{P}_2\text{O}_5 + 3\text{K}_2\text{O} \rightarrow 2\text{K}_3\text{PO}_4$
Амфотерные оксиды	
С кислотами реагируют как основные оксиды $\text{ZnO} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	С основаниями (щелочами) реагируют как кислотные оксиды $\text{ZnO} + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{ZnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ цинкат натрия

Основания. Виды оснований и их химические свойства приведены в таблице ниже.

Таблица 4. Химические свойства оснований.

Растворимые в воде основания (щелочи)	Нерастворимые основания
Действие на индикаторы (изменение окраски индикаторов)	
фенолфталеин – малиновый цвет; метилоранж – желтый цвет; лакмус – синий цвет	Окраска не изменяется
Взаимодействие с кислотами (реакция нейтрализации)	
Основание + кислота → соль + вода $2\text{NaOH} + 2\text{HCl} \rightarrow 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$	Основание + кислота → соль + вода $2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$
Взаимодействие с кислотными оксидами	
Щелочь + кислотный оксид → соль + вода $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{BaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	Не реагируют
Взаимодействие с растворами солей (согласно реакциям ионного обмена)	
Щелочь + соль ₁ → соль ₂ + основание↓ $3\text{KOH} + \text{AlCl}_3 = 3\text{KCl} + \text{Al}(\text{OH})_3\downarrow$	Не реагируют
Разложение при нагревании	
Не характерно	Основание → оксид + вода $2\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O};$ $\text{Cu}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$
Амфотерные гидроксиды	
Амфотерный гидроксид + кислота → соль+вода: $\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{ZnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (проявление свойств оснований)	Амфотерный гидроксид + щелочь → соль+вода: $\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{KOH} \xrightarrow{t^0} \text{K}_2\text{ZnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{KOH} \rightarrow \text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ (проявление кислотных свойств)

Кислоты. Большинство кислот хорошо растворяется в воде. Химические свойства кислот приведены в таблице ниже.

Таблица 5. Химические свойства кислот.

Химические свойства кислот	Примеры
1. Действие на индикаторы : фенолфталеин – бесцветный; метилоранж – красный цвет; лакмус – красный цвет	раствор азотной кислоты + фенолфталеин → бесцветный; раствор серной кислоты + метилоранж → красный цвет; раствор соляной кислоты + лакмус → красный цвет
2. Кислота + основание → соль + вода	$H_2SO_4 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaSO_4\downarrow + 2H_2O$
3. Кислота + основной оксид → соль + вода	$2HCl + CuO \rightarrow CuCl_2 + H_2O$; $2HNO_3 + Ag_2O \rightarrow 2AgNO_3 + H_2O$
4. Кислота ₁ + соли ₁ → кислота ₂ + соль ₂ (реакция возможна, если образуется осадок, газ, вода, слабый электролит)	$H_2SO_4 + Ba(NO_3)_2 \rightarrow 2HNO_3 + BaSO_4\downarrow$; $2HCl + CaCO_3 \rightarrow CaCl_2 + H_2O + CO_2\uparrow$
5. Кислота* + металл **	$2HCl + Mg \rightarrow MgCl_2 + H_2\uparrow$; $HCl + Cu \neq$
Разложение некоторых кислот при нагревании	$H_2SO_3 \rightarrow SO_2 + H_2O$; $H_2SiO_3 \rightarrow SiO_2 + H_2O$

* При взаимодействии HNO_3 с металлами водород (H_2) не выделяется (образуются газы N_2 , N_2O , NO , NO_2 , NH_3). Концентрированная серная кислота также не выделяет водород при взаимодействии с металлами.

** По своей активности металлы располагаются в ряд, который называют *рядом активности*, или *электрохимическим рядом напряжений металлов*. Активность металлов в ряду напряжений уменьшается слева направо. Характер взаимодействия металлов с кислотами определяется их положением в ряду напряжений. Металлы, которые расположены слева от водорода, вытесняют водород (H_2) из растворов кислот (кроме кислот-окислителей: HNO_3 и H_2SO_4 конц.). Металлы, которые расположены справа от водорода, никогда не вытесняют водород из растворов кислот.

Электрохимический ряд напряжений металлов

Li, K, Ba, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Ni, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, H, Cu, Hg, Ag, Au
Активность металлов уменьшается →

Соли. Химические свойства солей, а также методы их получения приведены в таблицах ниже.

Таблица 6. Химические свойства солей.

Химические свойства средних солей	Примеры
<p>1. Соль₁ + кислота₁ → соль₂ + кислота₂</p> <p><i>(реакция возможна при условии образования осадка ↓ или газа ↑)</i></p> <p>$\text{H}_2\text{SO}_4(\text{H}_3\text{PO}_4, \text{H}_2\text{SO}_3, \text{H}_2\text{CO}_3, \text{H}_2\text{S}, \text{H}_2\text{SiO}_3) \rightarrow$</p> <p><i>(каждая предыдущая кислота вытесняет последующую кислоту из раствора ее соли)</i></p>	<p>$\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{HCl} \rightarrow 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SiO}_3 \downarrow;$</p> <p>$\text{CuS} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{S} \uparrow;$</p> <p>$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$</p>
<p>2. Соль₁ + щелочь → соль₂ + основание ↓</p>	<p>$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{KOH} \rightarrow 2\text{KNO}_3 + \text{Mg}(\text{OH})_2 \downarrow;$</p> <p>$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{NaOH} \rightarrow 3\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$</p>
<p>3. Соль₁ + соль₂ → соль₃ + соль₄ ↓</p>	<p>$\text{CuSO}_4 + \text{BaCl}_2 \rightarrow \text{CuCl}_2 + \text{BaSO}_4 \downarrow;$</p> <p>$\text{NaCl} + \text{AgNO}_3 \rightarrow \text{NaNO}_3 + \text{AgCl} \downarrow$</p>
<p>4. Соль₁ + металл₁ → соль₂ + металл₂</p> <p><i>(металл₁ должен быть активнее металла₂, смотри ряд напряжений металлов)</i></p>	<p>$\text{CuCl}_2 + \text{Zn} \rightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{Cu};$</p> <p>$\text{ZnCl}_2 + \text{Cu} \neq$</p>
<p>5. Разложение некоторых солей при нагревании</p>	<p>$\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2 \uparrow$</p>

Таблица 7. Методы получения солей.

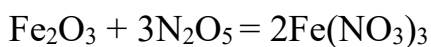
Способы получения средних солей	Примеры
1. Металл + неметалл → соль	$2\text{Fe} + 3\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{FeCl}_3$
2. Металл + кислота → соль	$\text{Mg} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{MgCl}_2 + \text{H}_2 \uparrow$
3. Металл ₁ + соль ₁ → соль ₂ + металл ₂	$\text{Zn} + \text{Sn}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{Sn}$
4. Основной оксид + кислотный оксид → соль	$\text{CaO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3$
5. Основной оксид + кислота → соль	$\text{MgO} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
6. Кислотный оксид + основание → соль	$\text{SO}_3 + \text{Ba}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{BaSO}_4 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$

7. Основание + кислота → соль	$2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$
8. Щелочь + соль ₁ → соль ₂ + основание↓	$2\text{NaOH} + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow 2\text{NaNO}_3 + \text{Mg}(\text{OH})_2\downarrow$
9. Кислота ₁ + соль ₁ → соль ₂ + кислота ₂	$2\text{HCl} + \text{Na}_2\text{SiO}_3 \rightarrow 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SiO}_3\downarrow$
10. Соль ₁ + соль ₂ → соль ₃ + соль ₄ ↓	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{BaCl}_2 \rightarrow 2\text{NaCl} + \text{BaSO}_4\downarrow$
Способы получения кислых солей	Примеры
1. Кислота (изб.) + основание (недост.) → → кислая соль + вода	$\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O};$ $\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
2. Кислота + соль средняя этой же кислоты → кислая соль	$\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2;$ $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{NaHSO}_4$
3. Гидролиз некоторых средних солей: средняя соль + вода ↔ кислая соль + щелочь	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NaHCO}_3 + \text{NaOH};$ $\text{K}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{KHS} + \text{KOH}$
Способы получения основных солей	Пример
1. Основание (изб.) + кислота (недост.) → → основная соль + вода	$\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$
2. Средняя соль + щелочь → основная соль + средняя соль	$\text{FeCl}_3 + 2\text{KOH} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl} + \text{KCl}$
3. Реакция гидролиза некоторых средних солей: средняя соль + вода ↔ основная соль + кислота	$\text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Zn}(\text{OH})\text{Cl} + \text{HCl},$ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Cu}(\text{OH})\text{NO}_3 + \text{HNO}_3$

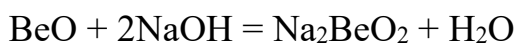
Примеры решения задач и упражнений

Пример 1. Дописать уравнения реакций: а) $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{N}_2\text{O}_5$; б) $\text{BeO} + \text{NaOH}$.

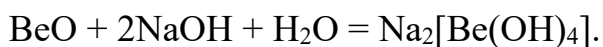
Решение: а) Так как оксид N_2O_5 имеет кислотный характер (ему соответствует кислота HNO_3), а Fe_2O_3 – основной характер (ему соответствует основание $\text{Fe}(\text{OH})_3$), они образуют соль следующего состава:



б) Амфотерный оксид BeO в этой реакции будет вести себя как кислотный (ему соответствует кислота H_2BeO_2), и получится соль бериллиевой кислоты:

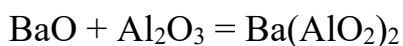


Если реакция протекает в растворе, то образуется комплексное соединение – тетрагидроксобериллиат натрия.

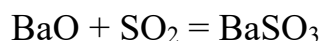


Пример 2. С какими из следующих веществ будет реагировать оксид бария: Al, Al₂O₃, S, SO₂, H₂SO₄, Na₂SO₄? Напишите уравнения соответствующих реакций.

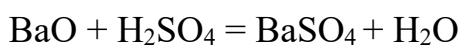
Решение: 1) BaO – основной характер (ему соответствует основание Ba(OH)₂), при нагревании может реагировать с амфотерным оксидом Al₂O₃, который в этой реакции ведет себя как кислотный (ему соответствует кислота HAlO₂), и получится метаалюминат бария:



2) Основной оксид BaO реагирует с кислотным оксидом SO₂ с образованием сульфита бария:

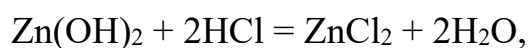


3) В реакции с кислотой образуется сульфат бария и вода:



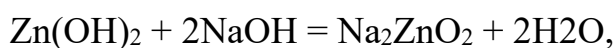
Пример 3. Докажите амфотерные свойства гидроксида цинка, назовите полученные нормальные соли.

Решение: 1) Амфотерные гидроксиды взаимодействуют с кислотами, образуя соль и воду:



хлорид цинка

2) При сплавлении амфотерных гидроксидов с твердыми щелочами:



цинкат натрия

3) При взаимодействии амфотерных гидроксидов с избытком растворов щелочей образуются гидроксокомплексные соединения:



тетрагидроксоцинкат натрия

Пример 4. Классифицируйте и напишите названия следующих сложных неорганических веществ: NaCl, H₂SO₄, Zn(OH)₂, CaO, P₂O₅, HMnO₄, KOH, Cu(NO₃)₂, HCl, Al₂O₃, Cu(OH)₂, Al₂(SO₄)₃, KHCO₃, H₃PO₄, Fe(OH)Cl₂.

Решение: Оксиды: CaO – оксид кальция (основный)

P₂O₅ – оксид фосфора (V) (кислотный)

Al₂O₃ – оксид алюминия (амфотерный)

Гидроксиды: KOH – гидроксид калия (щелочь)

Cu(OH)₂ – гидроксид меди (II) (основание)

Zn(OH)₂ – гидроксид цинка (амфотерный гидроксид)

H₂SO₄ – серная кислота

HMnO₄ – марганцовая кислота

H₃PO₄ – фосфорная кислота

HCl – соляная кислота (хлороводородная)

Соли средние: NaCl – хлорид натрия

Cu(NO₃)₂ – нитрат меди (II)

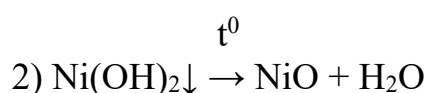
Al₂(SO₄)₃ – сульфат алюминия

Соли кислые: KHCO₃ – гидрокарбонат калия

Соли основные: Fe(OH)Cl₂ – хлорид гидроксожелеза (III)

Пример 5. С помощью, каких реакций можно получить оксид никеля (II) из сульфата никеля (II)?

Решение: 1) NiSO₄ + 2NaOH = Ni(OH)₂↓ + Na₂SO₄



Пример 6. Укажите средние соли, кислые соли и основные соли: Cu(OH)Cl, MgSO₄, NaHCO₃, (MgOH)₂SO₄, K₃PO₄. Приведите их названия.

Решение: Средние (нормальные) соли – продукт полного замещения атомов водорода в кислоте на атомы металла или гидроксильных групп основания на кислотный остаток. MgSO₄ – сульфат магния, K₃PO₄ – фосфат калия.

Кислые соли – продукт неполного замещения атомов водорода в кислоте на атомы металла. NaHCO₃ – гидрокарбонат натрия.

Основные соли – продукт неполного замещения гидроксильных групп в основании на кислотный остаток. Cu(OH)Cl – хлорид гидроксомеди (II), (MgOH)₂SO₄ – сульфат гидроксомагния.

Пример 7. Составить формулы всех возможных солей, образуемых $\text{Al}(\text{OH})_3$ и H_2SO_4 . Привести их названия.

Решение: Любая соль состоит из двух остатков (кислотного и основного), поэтому целесообразно написать все остатки кислоты и основания и составить формулы солей с учетом зарядов этих остатков:

$\text{Al}(\text{OH})_3$ – гидроксид алюминия

H_2SO_4 – серная кислота

основные остатки:

кислотные остатки:



$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ – сульфат алюминия (средняя соль);

$(\text{Al}(\text{OH})_2)_2\text{SO}_4$ – сульфат дигидроксоалюминия (основная соль);

$\text{Al}(\text{OH})\text{SO}_4$ – сульфат гидроксоалюминия (основная соль);

$\text{Al}(\text{HSO}_4)_3$ – гидросульфат алюминия (кислая соль).

Пример 8. Напишите формулы соединений: оксид хрома (III), оксид азота (V), дихромовая кислота, хромат бария, ортофосфат никеля (II), гидросульфид магния, нитрат гидроксобария, хлористая кислота, тетрагидроксоцинкат (II) калия, сульфид ртути (II), гидроксид кадмия. Укажите класс соединения, к которому относится каждое из перечисленных соединений.

Решение: Cr_2O_3 , N_2O_5 – оксиды; H_2CrO_4 – кислота; BaCrO_4 , $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ – средние соли;

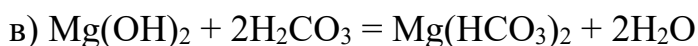
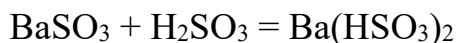
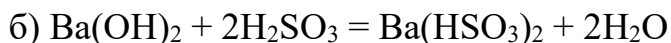
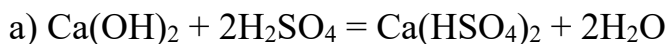
$\text{Mg}(\text{HS})_2$ – кислая соль; $\text{Ba}(\text{OH})\text{NO}_3$ – основная соль; HClO_2 – кислота;

$\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ – комплексная соль; HgS – средняя соль; $\text{Cd}(\text{OH})_2$ – основание.

Пример 9. Написать уравнения реакций получения кислых солей двумя способами: а) гидросульфата кальция; б) гидросульфита бария; в) гидрокарбоната магния.

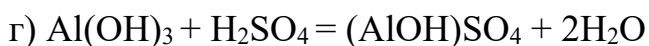
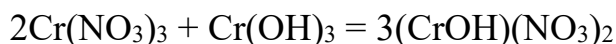
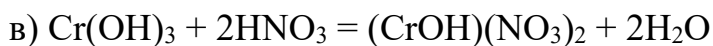
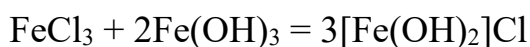
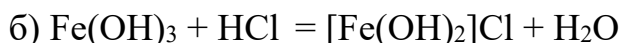
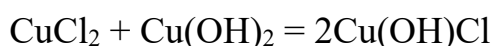
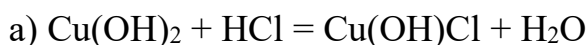
Решение: Кислые соли можно получить двумя способами: во-первых, взаимодействием с избытком многоосновной кислоты и, во-вторых, присоединением к средней соли одноименной многоосновной кислоты. Так

как предложенные соли образованы двухосновными кислотами и двухкислотными основаниями, то кислая соль может быть получена одна.



Пример 10. Написать уравнения реакций получения основных солей двумя способами: а) хлорида гидроксомеди (II); б) хлорида дигидроксожелеза (III); в) нитрата гидроксохрома (III); г) сульфата гидроксоалюминия.

Решение:



Задачи для самостоятельного решения

1. Руководствуясь положением элементов в Периодической системе, составьте формулы соединений кислорода с селеном, свинцом, фосфором, барием, галлием, марганцем. Назовите соединения. Укажите тип каждого оксида. Для кислотных оксидов запишите формулы соответствующих кислот.

2. Среди перечисленных оксидов укажите кислотные, основные, амфотерные и несолеобразующие: GeO_2 , HgO , WO_3 , MgO , Sc_2O_3 , SeO_2 , CO , V_2O_5 , CrO . Напишите уравнения взаимодействия оксида вольфрама (VI) с водой, гидроксидом натрия, оксидом кальция. Назовите образующиеся продукты.

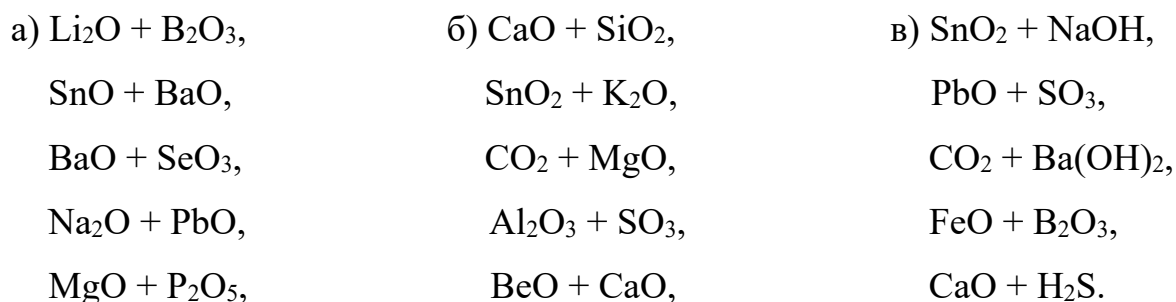
3. С каким и из следующих веществ будет реагировать оксид углерода (IV): MgO, NaCl, AgNO₃, NaOH, ZnO? Напишите уравнения соответствующих реакций.

4. С какими из следующих веществ будет реагировать гидроксид калия: NaCl, H₂SO₄, Zn, ZnO, KH₂PO₄, SO₂? Напишите уравнения соответствующих реакций.

5. Напишите уравнения реакций получения оксида хрома (III), оксида углерода (IV), оксида кальция.

6. На примере оксида селена (VI) покажите возможность (или невозможность) его взаимодействия с водой, хлорной кислотой, щелочью, нитратом меди (II), оксидом натрия. Напишите уравнения возможных реакций.

7. Дописать уравнения реакций:



8. Доказать реакциями: а) кислотный характер диоксида серы, оксида азота (V), диоксида кремния, оксида хрома (VI); б) основной характер оксида кальция, гидроксида меди (II), оксида железа (II); в) амфотерный характер гидроксида олова (IV), оксида хрома (III), оксида олова (II), гидроксида свинца (II).

9. Докажите амфотерные свойства и назовите полученные соли: а) гидроксида бериллия; б) оксида алюминия; в) дигидроксида бериллия.

10. Написать формулы оксидов, соответствующих указанным гидроксидам: H₃BO₃, HClO, HMnO₄, H₄SiO₄, Cu(OH)₂, H₃AsO₄, H₂WO₄, Fe(OH)₃, H₂MnO₄, HPO₃.

11. Какие соединения называются ангидридами? Напишите формулы ангидридов следующих кислот: а) селеновой кислоты, б) азотистой кислоты,

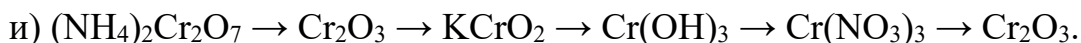
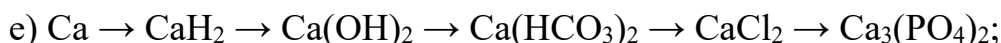
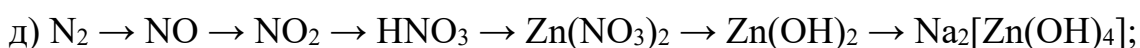
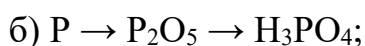
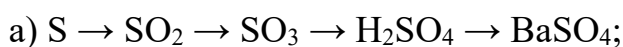
в) хромовой кислоты, г) хлорноватой кислоты, д) бромноватой кислоты. Напишите уравнения взаимодействия данных ангидридов с водой и щелочью.

12. На примере оксида железа (III) покажите, как его можно получить из простого вещества, гидроксида, нитрата. К какому типу относится данный оксид?

13. Какие гидроксиды называются основными, а какие – амфотерными? Из предложенного ряда выберите амфотерные гидроксиды: NaOH, Cr(OH)₂Cl, Be(OH)₂, LiOH, Sc(OH)₃, Fe(OH)₂, Bi(OH)₃, Ba(OH)₂. Напишите уравнения реакций, в которых проявляются их основные и кислотные свойства.

14. Какие соединения называют щелочами? В перечне соединений укажите щелочи: Ca(OH)₂, Be(OH)₂, Sr(OH)₂, KOH, Mg(OH)₂, CsOH, RbOH, Pb(OH)₂. С какими из перечисленных соединений может реагировать: серная кислота, гидроксид алюминия, гидроксид железа (II), хлорид натрия, сульфат никеля (II), оксид хлора (I)? Напишите уравнения возможных реакций.

15. Напишите уравнения реакций следующих превращений:



16. С какими из следующих веществ будет реагировать соляная кислота: N₂O₅, Zn(OH)₂, CaO, AgNO₃, H₃PO₄, H₂SO₄? Напишите уравнения существующих реакций.

17. С какими из следующих веществ будет реагировать сернистая кислота: K, H₂O, NaOH, Cu, BaO, CaCO₃, Ca(OH)₂? Напишите уравнения существующих реакций.

18. Какие соли называются кислыми? Каков общий способ получения кислых солей? Относится ли соединение NH_4Cl к кислым солям? Приведите объяснение. Напишите уравнения реакций получения: а) дигидроортофосфата калия; б) гидросульфида натрия; в) гидросульфата калия.
19. Какие соли называют основными? Каков общий способ получения основных солей? Напишите уравнения реакций получения: а) хлорида гидроксомеди (II), б) нитрата дигидроксожелеза (III), в) сульфата дигидроксоалюминия.
20. Какие соли называют средними? Опишите общие способы получения средних солей. Напишите уравнения реакций получения: а) хлорида меди (II), б) нитрата железа (III), в) сульфата алюминия.
21. Написать уравнения всех возможных реакций взаимодействия между оксидом серы (II) и гидроксидом алюминия, назвать полученные соли.
22. Перевести карбонат гидроксомеди в гидрокарбонат меди.
23. Написать формулы сульфида бария, сульфита рубидия, нитрита гидроксожелеза (III).
24. Написать формулы солей, которые могут быть получены при взаимодействии гидроксида кальция с ортомышьяковой кислотой, назвать полученные соли. Написать формулы карбоната железа (III), гидросульфата железа (II), метаалюмината бария.
25. Написать уравнения реакций образования карбоната гидроксобария, дигидроортофосфата меди, сульфита бериллия. Дать названия солям, имеющим формулы $\text{Pb}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{BO}_2)_2$.
26. Перевести ортофосфат бария в кислую и основные соли и назвать их. Написать формулы метастаннита цезия, ортоалюмината бария.
27. Написать уравнения реакций получения гидрокарбоната свинца и карбоната гидроксосвинца, а также их перевода в нормальную соль. Дать названия следующим солям: $(\text{PbOH})_2\text{CO}_3$, NaHSO_3 , $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$.

28. Написать уравнения реакций превращения сульфита бария в кислую и основные соли и дать названия этим солям. Написать формулы хлорида гидроксомеди (II), сульфита магния, теллурида натрия.

29. Написать формулы солей, которые могут быть получены при взаимодействии оксида фосфора (V) с гидроксидом кальция, назвать полученные соли. Написать формулы ортоалюмината кальция, хлорида висмута (III), нитрида алюминия.

30. Составьте формулы солей: гидросульфид бария, карбонат гидроксоцинка, ортосиликат свинца (II), гидрид лития. Кислую и основную соли переведите в нормальные.

31. Назовите соединения согласно номенклатуре ИЮПАК, укажите класс, к которому относится каждое из перечисленных соединений:

а) $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$, NaH_2PO_4 , HMnO_4 , Cr_2O_3 , CaSiO_3 , $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$, Cl_2O , HPO_3 ;

б) $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$, $\text{Mg}(\text{HSO}_3)_2$, CH_3COOH , Bi_2O_3 , NaAlO_2 , Na_2MoO_4 , $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, HClO_4 ;

в) $(\text{CuOH})_2\text{SO}_3$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, HCrO_2 , SiO_2 , $\text{Ca}(\text{ClO})_2$, H_2CrO_4 , OsO_4 , K_3PO_4 ;

г) $(\text{MnOH})_2\text{CO}_3$, PbS , HNO_2 , Sb_2O_5 , KClO_4 , SnO_2 , CaSiO_4 , $\text{Ba}(\text{HSO}_3)_2$;

д) $(\text{CdOH})_2\text{CO}_3$, K_2HPO_4 , H_2CrO_4 , Ga_2O_3 , HBrO_3 , KNO_2 , Au_2O_3 , CaFeO_4 ;

е) $(\text{ZnOH})_2\text{SO}_3$, Na_2HPO_4 , HClO_2 , Co_2O_3 , H_2CrO_4 , CH_3COONa , N_2O , Na_3AsO_4 ;

ж) $(\text{PbOH})_2\text{CO}_3$, $\text{Mg}(\text{HSO}_3)_2$, H_3AsO_4 , Ag_2O , HMnO_4 , KClO , Cr_2O_3 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$;

з) $(\text{CrOH})_2\text{CO}_3$, NaHS , H_3CrO_3 , HgO , H_2MnO_4 , Na_4SiO_4 , SeO_3 , CaSiO_3 .

32. Назовите следующие соединения согласно номенклатуре ИЮПАК:

$\text{Mg}(\text{OH})\text{NO}_3$, KH_2PO_4 , HPO_3 , WO_3 , KHSO_3 , HIO_4 , Fe_2S_3 , Cl_2O , Na_2SeO_4 .

Укажите класс соединений для каждого вещества. Напишите уравнения реакций получения перечисленных солей.

33. Назовите следующие соединения согласно номенклатуре ИЮПАК:

$(\text{BiOH})_2\text{SO}_3$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, HClO_2 , P_2O_5 , MgHSO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, V_2O_3 , KClO_3 .

Запишите уравнения химических реакций получения солей, перечисленных выше.

34. Напишите уравнения взаимодействий, назовите продукты реакций:

- а) селеновой кислоты с гидроксидом калия;
- б) хлорной кислоты с гидроксидом кальция;
- в) йодноватой кислоты с гидроксидом натрия;
- г) хромата натрия с хлоридом бария.

Рассчитайте молекулярные массы нерастворимых веществ.

35. Напишите уравнения взаимодействий, назовите продукты реакций:

- а) сульфита натрия с серной кислотой;
- б) бромида калия с нитратом серебра;
- в) йодноватой кислоты с гидроксидом калия;
- г) ортофосфорной кислоты с гидроксидом кальция.

Рассчитайте молекулярные массы нерастворимых веществ.

36. Напишите уравнения взаимодействий, назовите продукты реакций:

- а) карбоната натрия с серной кислотой;
- б) йодида калия с ацетатом свинца (II);
- в) йодноватой кислоты с гидроксидом кальция;
- г) метафосфорной кислоты с гидроксидом натрия.

Рассчитайте молярные массы нерастворимых веществ.

37. Напишите формулы соединений: оксид бария, диоксид углерода, гидроксид галлия, хлорная кислота, дихромат аммония, ортофосфат бария, гидросульфат марганца (II), хлорид гидроксомагния, нитрат ртути (I), гексагидроксохромат (III) натрия. Укажите класс, к которому относится каждое из перечисленных соединений.

38. Составьте формулы следующих солей: гидросульфид стронция, нитрат гидроксожелеза (III), ортосиликат свинца (II). Приведите уравнение реакций перевода кислой и основной соли в нормальные.

39. Напишите формулы следующих солей: нитрат гидроксохрома (III), дигидроортофосфат бария, сульфид цинка, гидросульфит лития, карбонат гидроксокальция. Приведите уравнение реакций перевода кислой и основной соли в нормальные.

40. Напишите формулы следующих солей: нитрат гидроксожелеза (III), дигидроортофосфат кальция, сульфид серебра, гидросульфит лития, карбонат гидроксомагния. Приведите уравнение реакций перевода кислой и основной соли в нормальные.
41. Напишите формулы следующих солей: сульфат гидроксокобальта (III), дигидроортофосфат калия, гидросульфид бария, сульфид лития, карбонат гидроксобария. Приведите уравнение реакций перевода кислой и основной соли в нормальные.
42. Напишите формулы соединений: оксид хрома (III), триоксид азота, дихромовая кислота, хромат бария, ортофосфат никеля (II), гидросульфид магния, нитрат гидроксобария, хлористая кислота, тетрагидроксоцинкат (II) калия, сульфид ртути (II), гидроксид кадмия. Укажите класс соединения, к которому относится каждое из перечисленных соединений.
43. Составьте формулы средних и основных солей, образующихся при взаимодействии гидроксидов железа (II) и алюминия с соляной и серной кислотами. Назовите полученные соли.
44. Составьте формулы средних и кислых солей натрия и кальция, образованных: а) угольной кислотой; б) ортофосфорной кислотой; в) сернистой кислотой. Назовите полученные соли.
45. Написать уравнения реакций образования всех возможных солей (средних, основных, кислых) при взаимодействии: а) SO_2 и $\text{Ca}(\text{OH})_2$; б) P_2O_5 и KOH ; в) SiO_2 и $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; г) Al_2O_3 и $\text{Ca}(\text{OH})_2$; д) SiO_2 и K_2CO_3 ; е) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и HNO_3 ; ж) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и H_2SO_4 ; з) $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и H_2S .
46. Написать формулы солей, которые могут быть получены при взаимодействии оксида серы (IV) с гидроксидом магния, назвать полученные соли. Написать формулы метаалюмината лития, гидросульфида бериллия, дигидроортофосфата Fe(III).
47. Написать формулы солей, которые могут быть получены при взаимодействии ортокремниевой кислоты и гидроксида кальция, назвать

полученные соли. Написать уравнение реакции получения нормальной соли из кислоты.

48. Напишите формулы всех возможных солей (средних, кислых и основных), которые можно получить при взаимодействии $\text{Cu}(\text{OH})_2$ с H_2SO_3 . Назовите их. Приведите уравнение реакций перевода кислой и основной соли в нормальные.

49. Напишите формулы всех возможных солей (средних, кислых и основных), которые можно получить при взаимодействии $\text{Cr}(\text{OH})_3$ с H_2SO_4 . Назовите их. Приведите уравнение реакций перевода кислой и основной соли в нормальные.

50. Напишите формулы всех возможных солей (средних, кислых и основных), которые можно получить при взаимодействии гидроксида висмута (III) - $\text{Bi}(\text{OH})_3$ с H_3PO_4 . Назовите их. Приведите уравнение реакций перевода кислой и основной соли в нормальные.

Раздел 2. Основные законы химии. Стехиометрические расчеты

2.1. Основные законы стехиометрии

В химических расчетах используется специфическая единица количества вещества – моль.

Моль(n) – количество вещества, содержащее столько структурных единиц (атомов, молекул, ионов), сколько атомов содержится в 12 г изотопа углерода ^{12}C . Один моль любого вещества содержит $N_a = 6,02 \cdot 10^{23}$ молекул (N_a - число Авогадро).

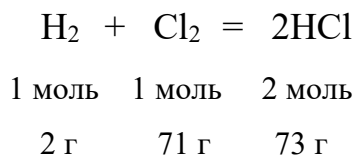
Молярная масса (M) – масса 1 моль вещества. Молярную массу вещества легко сосчитать, если известна формула вещества, т.к. численно масса моля совпадает с молекулярной массой (M_r). Например, молярная масса азотной кислоты $M(\text{HNO}_3) = 63$ г/моль.

Закон сохранения массы (сформулировал русский ученый М. В. Ломоносов, 1748 г.): *масса веществ, которые вступают в химическую реакцию, равна массе веществ, которые образуются в результате реакции.*

Закон сохранения массы является частным случаем общего закона природы – закона сохранения материи и энергии. На основании этого закона химические процессы можно отобразить с помощью уравнений химических реакций, используя химические формулы веществ и стехиометрические коэффициенты.

Стехиометрический коэффициент – коэффициент, стоящий перед символом или формулой вещества в химическом уравнении, отражающий относительное количество (число молей) участвующих в реакции веществ.

Например:

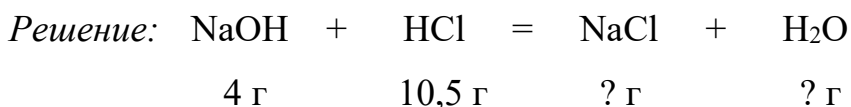


Каждое химическое уравнение символизирует собой **закон сохранения массы и энергии**, который в уточненной формулировке гласит:

Суммарные массы и энергии веществ, вступающие в реакцию, всегда равны суммарным массам и энергиям продуктов реакции.

По уравнениям химических реакций рассчитывается количество (масса, объем) исходных веществ, необходимые для получения определенного количества (массы, объема) продуктов реакции и наоборот. Расчеты по химическим уравнениям основаны на законе сохранения массы веществ.

Пример 1. Для проведения химической реакции $\text{NaOH} + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ взяли 4 г вещества NaOH и 10,5 г вещества HCl. Вычислите массы продуктов реакции.



Рассчитаем количество моль исходных веществ:

$$n(\text{NaOH}) = m(\text{NaOH})/M(\text{NaOH}) = 4 \text{ г}/40(\text{г/моль}) = 0,1 \text{ моль};$$

$$n(\text{HCl}) = m(\text{HCl})/M(\text{HCl}) = 10,5 \text{ г}/36,5(\text{г/моль}) = 0,3 \text{ моль};$$

	NaOH	+	HCl	=	NaCl	+	H ₂ O
соотношение молей, согласно	1 моль		1 моль		1 моль		1 моль

уравнению

взято для реакции	0,1 моль	0,3 моль	–	–
после реакции	–	0,2 моль	0,1 моль	0,1 моль

Согласно уравнению химической реакции продуктов (NaCl и H₂O) должно получиться по 0,1 моль, а 0,2 моль HCl останутся неизрасходованными, т. е. вещество HCl было взято в избытке. Расчёты по химическим уравнениям проводят только по веществу, которое полностью вступило в реакцию. В данном случае таким веществом является NaOH.

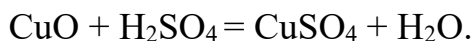
$$\text{Следовательно, } m(\text{NaCl}) = n(\text{NaCl}) \cdot M(\text{NaCl}) = 0,1 \text{ моль} \cdot 58 \text{ г/моль} = 5,8 \text{ г};$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = n(\text{H}_2\text{O}) \cdot M(\text{H}_2\text{O}) = 0,1 \text{ моль} \cdot 18 \text{ г/моль} = 1,8 \text{ г}.$$

Пример 2. Определить массу сульфата меди (II), образующегося при растворении 20 г оксида меди (II) в растворе, содержащем 100 г серной

КИСЛОТЫ.

Решение: Записываем уравнение реакции



Определяем количество взятых в реакцию веществ:

$$n(\text{CuO}) = m(\text{CuO})/M(\text{CuO})$$

$$n(\text{CuO}) = 20\text{г}/80 (\text{г/моль}) = 0,25 \text{ моль}$$

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = m(\text{H}_2\text{SO}_4)/M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 100 \text{ г}/98 (\text{г/моль}) = 1,02 \text{ моль}$$

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) > n(\text{CuO}).$$

Серная кислота взята в реакцию в избытке, так как согласно уравнению реакции, вещества должны взаимодействовать в количественном соотношении 1:1. Расчет количества продукта реакции ведем по оксиду меди (II), так как это вещество полностью реагирует:

$$n(\text{CuSO}_4) = n(\text{CuO}) = 0,25 \text{ моль};$$

$$m(\text{CuSO}_4) = n \cdot M(\text{CuSO}_4) = 0,25 \text{ моль} \cdot 160 \text{ г/моль} = 40 \text{ г}.$$

Пример 3. К раствору, содержащему хлорид аммония массой 4,5 г, прилили раствор, содержащий гидроксид калия массой 6 г. Определите какие вещества, и в каком количестве находятся в растворе после реакции.

Решение: 1. Определяем количество взятых в реакцию веществ:

$$n(\text{NH}_4\text{Cl}) = m(\text{NH}_4\text{Cl})/M(\text{NH}_4\text{Cl}) = 4,5 \text{ г}/53,5(\text{г/моль}) = 0,84 \text{ моль}$$

$$n(\text{KOH}) = m(\text{KOH})/M(\text{KOH}) = 6 \text{ г}/56 (\text{г/моль}) = 0,11 \text{ моль}$$

2. Определяем, какое из исходных веществ в избытке.

По уравнению химической реакции



Хлорид аммония взят в реакцию в избытке: $n(\text{NH}_4\text{Cl}) > n(\text{KOH})$,

так как согласно уравнению реакции, вещества должны взаимодействовать в количественном соотношении 1:1. Расчет продукта реакции ведем по KOH, поскольку это вещество полностью реагирует.

$$\text{Следовательно, } n(\text{KOH}) = n(\text{KCl}) = n(\text{NH}_3) = n(\text{H}_2\text{O}) = 0,11 \text{ моль}$$

4. Найдем количество вещества хлорида аммония оставшееся в растворе после реакции: $n(\text{NH}_4\text{Cl})_{\text{ост.}} = n(\text{NH}_4\text{Cl})_{\text{исх.}} - n(\text{NH}_4\text{Cl})_{\text{х.р.}}$,

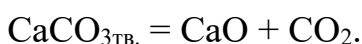
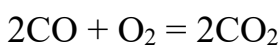
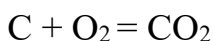
$$n(\text{NH}_4\text{Cl})_{\text{ост.}} = 0,84 \text{ моль} - 0,11 \text{ моль} = 0,73 \text{ моль.}$$

Таким образом, в растворе после реакции находятся

$$n(\text{NH}_4\text{Cl})_{\text{ост.}} = 0,73 \text{ моль}; n(\text{KCl}) = 0,11 \text{ моль}; n(\text{NH}_3) = 0,11 \text{ моль}; n(\text{H}_2\text{O}) = 0,11 \text{ моль.}$$

Закон постоянства состава, сформулированный в 1808 г. Ж. Прустом, гласит: *Всякое химически чистое вещество молекулярной структуры независимо от способа получения имеет постоянный качественный и количественный состав.*

Вещества молекулярной структуры – это соединения с ковалентной или ковалентной полярной связью. При обычных условиях они чаще всего находятся в газообразном или жидком агрегатном состоянии. Формульный состав их отвечает правилам валентности. Например, к таким соединениям относится углекислый газ CO_2 , который можно получить различными способами:



Независимо от способа получения углекислый газ будет состоять только из двух элементов: углерода и кислорода (качественный состав). Причем, массовая доля углерода в оксиде составляет 27,27%; кислорода – 72,73% (количественный состав). Вещества, имеющие постоянный состав, относятся к *дальтонидам*. Состав дальтонида соответствует валентности элементов, образующих вещество. Состав некоторых твердых соединений (атомной или ионной структуры) непостоянен, зависит от способа получения. Такие вещества называют *бертоллидами*.

На основе закона постоянства состава можно производить различные расчёты. Количественный состав сложных веществ удобно выражать через массовые доли элементов.

Массовая доля элемента в веществе – число, показывающее, какую часть от общей массы вещества составляет масса атомов данного элемента.

Массовая доля обозначается символом ω и выражается либо в долях единицы, либо в процентах. Массовые доли

$$\omega(X) = \frac{m(X)}{m_{\text{общ}}} \cdot 100\%,$$

или

$$\omega(X) = \frac{n(X)M(X)}{n_{\text{вещ-ва}} \cdot M_{\text{вещ-ва}}} \cdot 100\%$$

Если $n_{\text{вещ-ва}} = 1$ моль, то
$$\omega(X) = \frac{n(X)M(X)}{M_{\text{вещ-ва}}} \cdot 100\%$$

Объемная доля газообразного вещества (В) в смеси газов равна отношению объема данного газа (V_B) к объему всей смеси при одинаковых условиях

$$\varphi(B) = \frac{V(B)}{V_{\text{смеси}}} = \frac{V(B)}{V(A) + V(B) + V(C) + \dots}$$

Пример 4. Определить массовую долю углерода в оксиде углерода(IV).

Решение: Формула оксида углерода (IV) – CO_2
$$\omega(C)\% = \frac{n(C) \cdot M(C)}{M(\text{CO}_2)} \cdot 100\%$$

Если возьмем оксид углерода (IV) количеством 1 моль: $n(\text{CO}_2) = 1$ моль, то

$$n(C) = n(\text{CO}_2) = 1 \text{ моль.}$$

Отсюда:
$$\omega(C)\% = \frac{1 \text{ моль} \cdot 12 \text{ г/моль}}{1 \text{ моль} \cdot 44 \text{ г/моль}} \cdot 100\% = 27,27\%$$

Пример 5. В каких массовых отношениях соединяются химические элементы в серной кислоте, химическая формула которой H_2SO_4 ?

Решение: Используя ПСХЭ, найдём относительные атомные массы химических элементов: $A_r(\text{H})=1$, $A_r(\text{S})=32$, $A_r(\text{O})=16$.

Определим массовые отношения этих элементов в формуле H_2SO_4
 $m(\text{H}) : m(\text{S}) : m(\text{O}) = 2A_r(\text{H}) : A_r(\text{S}) : 4A_r(\text{O}) = 2 : 32 : 64 = 1 : 16 : 32$

Таким образом, чтобы получить 49 г серной кислоты ($1+16+32=49$), необходимо взять 1 г - H, 16 г - S и 32 г - O.

Закон кратных отношений установлен 1803 году Джоном Дальтоном.

Если два элемента образуют между собой несколько соединений, то массы атома одного элемента, приходящиеся на одну и ту же массу атома другого элемента, относятся между собой как небольшие целые числа.

На примере оксидов серы:

$$Ar(S) = 32$$

$$Ar(O) = 16$$

$$1) SO_2 \quad m(S) : m(O) = 32 : 32 = 1 : 1$$

$$2) SO_3 \quad m(S) : m(O) = 32 : 48 = 2 : 3$$

Данный закон позволяет найти простейшую формулу вещества, тем самым, решать задачи на установление формулы соединения.

Пример 6. Определите простейшую формулу соединения, если массовые доли азота и водорода соответственно равны 82,36 и 17,64%.

Решение: Простейшая формула показывает соотношение между числом атомов различных элементов в молекуле вещества. Одинаковое соотношение между числами атомов может быть у различных веществ, поэтому простейшая формула не всегда соответствует истинной формуле соединения. Соотношение между числом атомов элементов в молекуле соответствует соотношению молярных количеств атомов, которые находят делением их массы на молярную массу:

$$n = m/M$$

Для соединения N_xH_y

$$x : y = n(N) : n(H) = 82,36/14 : 17,64/1 = 5,88 : 17,64 = 1 : 3$$

В данном случае простейшая формула соединения соответствует истинной формуле аммиака – NH_3 .

Пример 7. В состав химического соединения входят натрий, фосфор и кислород. Массовые доли элементов составляют (%): натрия – 34,6, фосфора – 23,3, кислорода – 42,1. Определите простейшую формулу соединения.

Решение: Для расчетов выбираем массу соединения, равную 100 г, т.е. $m = 100$ г.

Массы натрия, фосфора и кислорода составляют:

$$m(Na) = m \cdot \omega(Na) = 100 \cdot 0,346 = 34,6 \text{ г};$$

$$m(\text{P}) = m \cdot \omega(\text{P}) = 100 \cdot 0,233 = 23,3 \text{ г};$$

$$m(\text{O}) = m \cdot \omega(\text{O}) = 100 \cdot 0,421 = 42,1 \text{ г};$$

Определяем количества веществ атомарных натрия, фосфора и кислорода:

$$n(\text{Na}) = m(\text{Na})/M(\text{Na}) = 34,6/23 = 1,50 \text{ моль}$$

$$n(\text{P}) = m(\text{P})/M(\text{P}) = 23,3/31 = 0,75 \text{ моль}$$

$$n(\text{O}) = m(\text{O})/M(\text{O}) = 42,1/16 = 2,63 \text{ моль}$$

Находим отношение количеств веществ:

$$n(\text{Na}) : n(\text{P}) : n(\text{O}) = 1,50 : 0,75 : 2,63$$

Разделив правую часть равенства на меньшее число (0,75) получим:

$$n(\text{Na}) : n(\text{P}) : n(\text{O}) = 2 : 1 : 3,5$$

Так как в формулах соединений обычно используют целочисленные коэффициенты, то теперь правую часть равенства необходимо умножить на два:

$$n(\text{Na}) : n(\text{P}) : n(\text{O}) = 4 : 2 : 7$$

Следовательно, простейшая формула соединения $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$.

Закон эквивалентов (установлен Рихтером (1793), окончательно сформулирован Дальтоном (1803): *химические элементы соединяются друг с другом, а вещества реагируют и образуются в эквивалентных количествах. Или: вещества взаимодействуют друг с другом в количествах, пропорциональных их эквивалентам.*

Для решения некоторых задач пользуются другой формулировкой этого закона: *Массы (объемы) реагирующих друг с другом веществ пропорциональны их эквивалентным массам (объемам):*

$$m_A/m_B = \mathcal{E}_A/\mathcal{E}_B,$$

где m_A и m_B – массы реагирующих веществ А и В,

\mathcal{E}_A и \mathcal{E}_B – эквивалентные массы этих веществ.

Эквивалент - это реальная или условная частица вещества, которая в данной кислотно-основной реакции эквивалентна одному катиону водорода или в ОВР одному электрону.

Фактор эквивалентности $f_{\text{э.кв.}}(X)$ или $1/Z$ число, равное той доле частице X, которая является эквивалентом вещества в данной реакции ($f_{\text{э.кв.}} \leq 1$). Фактор эквивалентности рассчитывают на основании стехиометрических коэффициентов реакции.

Количество моль-эквивалентов измеряется в молях, как любое количество вещества. Масса 1 моль эквивалента, **молярная масса эквивалента**, равна произведению фактора эквивалентности на молярную массу вещества

$$M_{\text{э.кв.}}(X) = f_{\text{э.кв.}}(X) \cdot M(X)$$

Так, молярная масса эквивалента иона алюминия

$$M_{\text{э.кв.}}(\frac{1}{3}\text{Al}^{+3}) = \frac{1}{3} \cdot 27 = 9 \text{ г/моль}$$

Количество моль-эквивалентов можно определить по формуле:

$$n_{\text{э.кв.}} = m/M_{\text{э.кв.}}$$

Молярная масса эквивалента и эквивалент элемента не являются постоянной величиной в соединении, а зависят от валентности или степени окисления элемента.

Например:

$$M_{\text{э.кв.}}(\text{C}) \text{ в } \text{C}^{+2}\text{O} = 12 \cdot \frac{1}{2} = 6 \text{ г/моль}$$

$$M_{\text{э.кв.}}(\text{C}) \text{ в } \text{C}^{+4}\text{O}_2 = 12 \cdot \frac{1}{4} = 3 \text{ г/моль}$$

Постоянными являются эквиваленты $M_{\text{э.кв.}}(\text{H}) = 1,008 \text{ г/моль}$, $M_{\text{э.кв.}}(\text{O}) = 8 \text{ г/моль}$, $M_{\text{э.кв.}}(\text{Al}) = 9 \text{ г/моль}$, $M_{\text{э.кв.}}(\text{Ca}) = 20 \text{ г/моль}$.

Если не учитывать конкретную химическую реакцию, то фактор эквивалентности и молярная масса эквивалентов сложных веществ рассчитываются по формулам:

$$f_{\text{э.кв.}} = 1/z \qquad M_{\text{э.кв.}} = M/z = M/(B \cdot N)$$

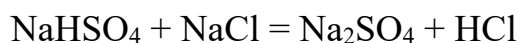
где M – молярная масса вещества

B - валентность функциональной группы

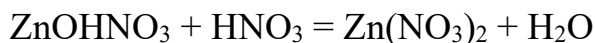
N - число функциональных групп

Для определения эквивалентной массы сложного вещества **в реакции** следует разделить его полную массу (M) на сумму замещенных радикалов H^+ ,

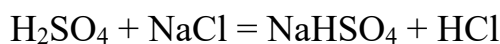
OH⁻, Катⁿ⁺, Anⁿ⁻). Ниже приведены варианты вычисления факторов эквивалентности в реакции:



$$f_{\text{экв}}(\text{NaHSO}_4) = 1$$



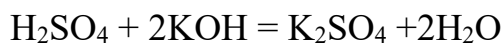
$$f_{\text{экв}}(\text{ZnOHNO}_3) = 1$$



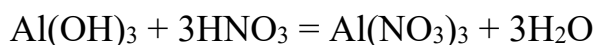
$$f_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1$$



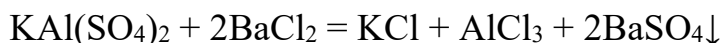
$$f_{\text{экв}}(\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl}) = 1/2$$



$$f_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2$$



$$f_{\text{экв}}(\text{Al}(\text{OH})_3) = 1/3$$



$$f_{\text{экв}}(\text{KAl}(\text{SO}_4)_2) = 1/4$$

1) для кислот: $f_{\text{экв}}$ равен единице, деленной на основность кислоты, которая определяется числом ионов водорода

$$1/Z = f_{\text{экв}}(\text{HCl}) = 1$$

$$1/Z = f_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2$$

$$1/Z = f_{\text{экв}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1/3$$

Молярная масса эквивалента кислоты равна произведению фактора эквивалентности на молярную массу кислоты:

$$M_{\text{экв}} \text{ кислоты} = f_{\text{экв}} \cdot M_{\text{к}} = M_{\text{к}} / N_{\text{H}^+},$$

где: $M_{\text{к}}$ — молекулярная (формульная) масса кислоты

N_{H^+} — число атомов водорода, способных замещаться на металл.

$$\text{Пример: } M_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2 \cdot 98 = 49 \text{ г/моль}$$

Молярная масса эквивалента кислоты может быть рассчитана как сумма молярных масс эквивалентов водорода и кислотного остатка:

$$M_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = M_{\text{экв}}(\text{H}^+) + M_{\text{экв}}(\text{SO}_4^{2-}) = 1 + 48 = 49 \text{ г/моль.}$$

2) для оснований $f_{\text{ЭКВ}}$ равен единице, деленной на кислотность, равную числу гидроксогрупп, вступающих в реакцию

$$f_{\text{ЭКВ}}(\text{NaOH}) = 1/Z(\text{NaOH}) = 1$$
$$f_{\text{ЭКВ}}(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 1/Z(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 1/2$$

Молярная масса эквивалента основания равна произведению фактора эквивалентности на молярную массу основания

$$M_{\text{ЭКВ}} \text{ основания} = f_{\text{ЭКВ}} \cdot M_{\text{осн}} = M_{\text{осн}}/N_{\text{ОН}^-}$$

Пример $M_{\text{ЭКВ}}(\text{Cr}(\text{OH})_3) = 1/3 \cdot 103 = 34,3$ г/моль

Молярная масса эквивалента основания может быть рассчитана как сумма молярных масс эквивалентов металла и гидроксогруппы

$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{Cr}(\text{OH})_3) = 52/3 + 17 = 34,3 \text{ г/моль}$$

3) для солей: $f_{\text{ЭКВ}}$ соли равен единице, деленной на произведение числа атомов металла в молекуле соли на степень окисления металла.

$$f_{\text{ЭКВ}}(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1/Z(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1/2$$
$$f_{\text{ЭКВ}}(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 1/(2 \cdot 3)$$

Молярная масса эквивалента соли равна произведению фактора эквивалентности на молярную массу соли

$$M_{\text{ЭКВ}} \text{ соли} = f_{\text{ЭКВ}} \text{ соли} \cdot M_{\text{соли}} = M_{\text{соли}}/N_{\text{Me}} \cdot n^0_{\text{Me}}$$

N_{Me} – число атомов металла

n^0_{Me} – степень окисления металла

$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 342/(2 \cdot 3) = 57 \text{ г/моль}$$

Молярная масса эквивалента соли может быть рассчитана как сумма молярных масс металла и кислотного остатка

$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 27/3 + 48 = 57 \text{ г/моль}$$

4) для оксидов $f_{\text{ЭКВ}}$ равен единице, деленной на произведение числа атомов кислорода на степень окисления кислорода

$$f_{\text{ЭКВ}}(\text{H}_2\text{O}) = 1/Z(\text{H}_2\text{O}) = 1/2$$
$$f_{\text{ЭКВ}}(\text{SO}_2) = 1/Z(\text{SO}_2) = 1/4$$
$$f_{\text{ЭКВ}}(\text{Mn}_2\text{O}_7) = 1/(7 \cdot 2)$$

Молярная масса эквивалента оксида равна произведению фактора эквивалентности на молярную массу оксида

$$M_{\text{ЭКВ оксида}} = f_{\text{ЭКВ}} \cdot M_{\text{окс}} = M_{\text{окс}} / N^{\circ} \cdot n^{\circ}O$$

где: N° - число атомов кислорода

$n^{\circ}O$ – степень окисления кислорода в оксиде, которая равна всегда -2 .

$$M_{\text{ЭКВ оксида}} = M_{\text{окс}} / N^{\circ} \cdot 2$$

$$\text{Например: } M_{\text{ЭКВ}} (\text{Mn}_2\text{O}_7) = 222 / (7 \cdot 2) = 15,9 \text{ г/моль}$$

Молярная масса эквивалента оксида может быть рассчитана как сумма молярных масс эквивалентов элемента и кислорода

$$M_{\text{ЭКВ}} (\text{Mn}_2\text{O}_7) = 55/7 + 8 = 15,9 \text{ г/моль}$$

В ОВР для определения $f_{\text{ЭКВ}}$ необходимо единицу разделить на число отданных или присоединенных электронов.

Для реакций с участием газов используют **молярный объем эквивалента** – это объем, занимаемый **1 моль-эквивалентом** газа.

Так, $M_{\text{ЭКВ}}(\text{H}) = 1 \text{ г/моль}$, если моль газа 2 г/моль занимают $V=22,4 \text{ л}$, то 1 эквивалент – в два раза меньший объем, равный $11,2 \text{ л}$.

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

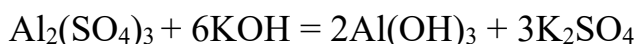
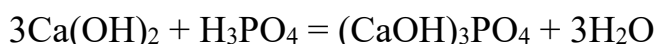
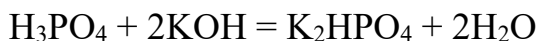
Аналогично $M_{\text{ЭКВ}}(\text{O}) = 1/4M(\text{O}_2) = 32 : 4 = 8 \text{ г/моль}$, отсюда

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

Тогда математическая запись закона через эквивалентный объем:

$$m_{\text{в-ва}} / M_{\text{ЭКВ}} = V_{\text{газа}} / V_{\text{ЭКВ газа}} \quad \Leftrightarrow \quad m_{\text{в-ва}} / V_{\text{газа}} = M_{\text{ЭКВ в-ва}} / V_{\text{ЭКВ газа}}$$

Пример 8. Вычислите эквивалентные массы кислоты, основания и соли в следующих реакциях:



Решение: Исходя из стехиометрических соотношений веществ, участвующих в реакциях, а также закона эквивалентов, получаем:

$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 98/2 = 49 \text{ г/моль}$$

$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 74/1 = 74 \text{ г/моль}$$

$$M_{\text{экв}}(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 342/6 = 57 \text{ г/моль}$$

Пример 9. Элемент образует гидрид с массовой долей водорода 8,87%. Определите эквивалентную массу элемента.

Решение: Предположим, что масса неизвестного гидрида равна 100 г. В этой навеске будет содержаться 8,87 г водорода и 91,23 г неизвестного элемента. Согласно закону эквивалентов, $M_{\text{экв}}(\text{R})$ должен взаимодействовать с $M_{\text{экв}}(\text{H}) = 1 \text{ г/моль}$, а согласно условию задачи, $m(\text{R}) = 91,23 \text{ г}$ реагирует с 8,87 г водорода.

$$\begin{array}{rcl} 91,23 \text{ г} & - & 8,87 \text{ г} \\ M_{\text{экв}}(\text{R}) \text{ г/моль} & - & 1 \text{ г/моль} \end{array}$$

Отсюда $M_{\text{экв}}(\text{R}) = 91,23/8,87 = 10,3 \text{ г/моль}$.

Пример 10. Вычислите эквивалентную массу металла, если при сгорании 10 г его образовалось 18,89 г оксида.

Решение: По условию задачи к 10 г металла присоединилось $18,89 - 10 = 8,89 \text{ г}$ кислорода. Так как эквивалентная масса кислорода в оксиде равна его относительной атомной массе, деленной на два, то согласно закону эквивалентов:

$$\begin{array}{rcl} 10 \text{ г} & - & 8,89 \text{ г} \\ M_{\text{экв}} \text{ г/моль} & - & 8,00 \text{ г/моль} \end{array}$$

Следовательно, $M_{\text{экв}} = 9 \text{ г/моль}$.

Пример 11. Вычислите эквивалентную массу элемента, если 13,95 г его вытесняют 5,6 л водорода при н.у.

Решение: Согласно закону эквивалентов и, используя значение эквивалентного объема водорода, запишем:

$$\begin{array}{rcl} 13,95 \text{ г} & - & 5,6 \text{ л} \\ M_{\text{экв}} \text{ г/моль} & - & 11,2 \text{ л/моль} \end{array}$$

Отсюда $M_{\text{экв}} = 27,9 \text{ г/моль}$.

Пример 12. При соединении 1,50 г натрия с избытком хлора образовалось 3,81 г хлорида натрия. Найти эквивалентную массу натрия ($M_{\text{экв}}$), если известно, что эквивалентная масса хлора равна 35,45 г/моль.

Решение: Из данных задачи следует, что в хлориде натрия на 1,50 г натрия приходится $3,81 - 1,50 = 2,31$ г хлора. Следовательно:

$M_{\text{экв}}(\text{Na})$ г/моль эквивалентны 35,45 г/моль хлора

1,50 г — 2,31 г

$$M_{\text{экв}}(\text{Na}) = 1,50 \cdot 35,45 / 2,31 = 23,0 \text{ г/моль}$$

Пример 13. Из хлорида неизвестного металла массой 18,34 г получили нитрат этого же металла массой 23,64 г. Определите металл.

Решение: 1) По закону эквивалентов, химическое количество эквивалента хлорида металла равно химическому количеству эквивалента нитрата:

$$m(\text{Me}^{+x}\text{Cl}_x) / M_{\text{экв}}(\text{MeCl}_x) = m(\text{Me}^{+x}(\text{NO}_3)_x) / M_{\text{экв}}(\text{Me}(\text{NO}_3)_x)$$

Так как молярная масса эквивалента сложного вещества равна сумме молярных масс его составных частей, то приняв молярную массу эквивалента неизвестного металла за x г/моль и учитывая, что молярная масса эквивалента хлорид-иона (Cl^-) равна 35,5 г/моль, а $M_{\text{экв}}(\text{NO}_3^-) = 62$ г/моль:

$$M_{\text{экв}}(\text{MeCl}_x) = x + 35,5 \quad M_{\text{экв}}(\text{Me}(\text{NO}_3)_x) = x + 62$$

Подставляем полученные значения в выражение закона эквивалентов и получаем:

$$18,34 / (x + 35,5) = 23,64 / (x + 62), \text{ отсюда } x = 56,2 \text{ г/моль}$$

2) Определяем металл

Молярная масса вещества X численно связана с молярной массой эквивалента данного вещества соотношением:

$$M_{\text{экв}} = M \cdot (1 / Z(X)) = M(X) / Z$$

При расчете молярной массой эквивалента металла Z – степень окисления металла в данном соединении:

при $Z = 1$ $M(\text{Me}) = M_{\text{э}} \cdot Z = 56,2 \cdot 1 = 56,2$ г/моль – металл не существует

при $Z = 2$ $M(\text{Me}) = M_{\text{э}} \cdot Z = 56,2 \cdot 2 = 112,4$ г/моль – металл кадмий (Cd).

2.2. Газовые законы

Закон объемных отношений газов (Ж. Гей-Люссак, 1808 г) – *объемы вступающих в реакцию газов и образующихся газообразных продуктов относятся друг к другу как небольшие целые числа.*

Поскольку одинаковое число молекул содержится в одинаковых количествах (в молях) веществ, то соотношение объемов газов равно соотношению их молярных количеств (соотношению коэффициентов в уравнении реакции)

$$V_1 : V_2 : V_3 = n_1 : n_2 : n_3$$

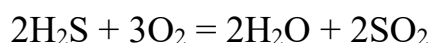
Коэффициенты в уравнениях реакций показывают соотношение объемов реагирующих и образовавшихся газообразных веществ.

Согласно уравнению реакции $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ при получении водяного пара из водорода и кислорода, два объема водорода без остатка реагируют с одним объемом кислорода, и получается два объема водяного пара.

Этот закон позволяет достаточно просто производить расчеты, если реакции протекают в газовых фазах.

Пример 1. Какой объем кислорода необходим для полного сжигания сероводорода объемом 5 л.

Решение: Запишем уравнение химической реакции горения сероводорода



Коэффициенты химического уравнения указывают, что объёмы сероводорода и кислорода относятся как 2:3. Следовательно,

$$V(\text{O}_2) = \frac{5\text{л} \cdot 3}{2} = 7,5 \text{ л.}$$

Пример 2. В сосуде имеется смесь водорода и кислорода объемом 25 мл. В результате реакции остался не прореагировавшим кислород объемом 7 мл. Определите объем кислорода в исходной смеси и объем образовавшейся паровой воды.

Решение: Определяем объем прореагировавшего газа $V = 25 \text{ мл} - 7 \text{ мл} = 18 \text{ мл}$.

Согласно уравнению реакции $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ объемы водорода и кислорода, вступившие в реакцию, должны относиться друг к другу как 2:1, то есть

$$V(\text{H}_2)_{\text{х.р.}} = 12 \text{ мл} \qquad V(\text{O}_2)_{\text{х.р.}} = 6 \text{ мл.}$$

Объем кислорода в исходной смеси:

$$V(\text{O}_2)_{\text{исх.}} = V(\text{O}_2)_{\text{ост.}} + V(\text{O}_2)_{\text{х.р.}}$$

$$V(\text{O}_2)_{\text{исх.}} = 6 \text{ мл} + 7 \text{ мл} = 13 \text{ мл.}$$

Объем паров воды будет равен объему прореагировавшего водорода, так как согласно закону объемных отношений:

$$V(\text{H}_2) : V(\text{O}_2) : V(\text{H}_2\text{O}) = 2 : 1 : 2, \text{ то есть } V(\text{H}_2\text{O}_{\text{пар.}}) = 12 \text{ мл.}$$

Пример 3. При полном разложении нитрата меди(II) образовалась смесь газов общим объемом 35 л. Вычислите объем кислорода в этой смеси. Объемы газов измерены при одинаковых условиях.

Решение: Объемы газов, вступающих в реакцию и образующихся в результате реакции, соотносятся как небольшие целые числа, равные стехиометрическим коэффициентам в уравнениях реакций.

Запишем уравнение реакции и отношение объемов:



$$V(\text{O}_2)/V(\text{NO}_2 + \text{O}_2) = 1/(4 + 1)$$

$$V(\text{O}_2) = V(\text{NO}_2 + \text{O}_2)/5 = 35/5 = 7$$

Закон Авогадро (1811 г): в равных объемах различных газов при одинаковых условиях (температура, давление) содержится одинаковое число молекул.

Следствия из закона Авогадро:

1. Различные газы количеством вещества 1 моль при одинаковых условиях занимают один и тот же объем. При нормальных условиях (0°C, 101,3 кПа) он составляет 22,4 л ($V_m = 22,4$ л/моль). Величина V_m называют *молярным объемом*.

Молярный объем (V_m) равен отношению объема газа к его количеству вещества:

$$V_m = \frac{V}{n}, \text{ л/моль}$$

Учитывая значение молярного объема газов при нормальных условиях и формулы для количеств газов: $n = m / M = V / 22,4$ получают равенство:

$$\frac{m}{M} = \frac{V}{22,4},$$

позволяющее определять молярную массу газообразного вещества по известным значениям массы и объема этого соединения:

$$M = \frac{22,4 \cdot m}{V}$$

При одинаковых условиях (температуре и давлении) отношения масс равных объемов газов равно отношению их молярных масс:

$$m_1/m_2 = M_1/M_2$$

Пример 4. Определите количество вещества и массу азота объемом 11,2 л при н. у.

Решение: Определяем количество газа при нормальных условиях как

$$n(\text{N}_2) = \frac{V(\text{N}_2)}{V_m} = \frac{11,2 \text{ л}}{22,4 \text{ л/моль}} = 0,5 \text{ моль}$$

Массу азота данным количеством определяем по формуле

$$m(\text{N}_2) = n(\text{N}_2) \cdot M(\text{N}_2);$$

$$m(\text{N}_2) = 0,5 \text{ моль} \cdot 28 \text{ г/моль} = 14 \text{ г.}$$

Моль любого газообразного вещества содержит одинаковое число молекул, равное числу Авогадро $6,02 \cdot 10^{23}$.

Пример 5. Рассчитайте количество вещества и объём аммиака, содержащего $1,204 \cdot 10^{24}$ молекул.

Решение: $M(\text{NH}_3) = 14 + 1 \cdot 3 = 17 \text{ г/моль}$

1. 1 моль вещества содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул

n моль вещества содержит $1,204 \cdot 10^{24}$ молекул

$$n(\text{NH}_3) = N(\text{NH}_3) / N_A = 1,204 \cdot 10^{24} / 6,02 \cdot 10^{23} = 2 \text{ моль}$$

2. 1 моль газа занимает объём $V_m = 22,4 \text{ л/моль}$ при н.у.

Объём 2 моль газа $V(\text{NH}_3)$:

$$V(\text{NH}_3) = V_m \cdot n(\text{NH}_3) = 22,4 \text{ л/моль} \cdot 2 \text{ моль} = 44,8 \text{ л}$$

2. Отношение M_1/M_2 равно относительной плотности D газа (1) по газу (2). Согласно следствиям из закона Авогадро, молярную массу газа можно определить из его плотности по формуле:

$$M(\text{газа}) = 22,4 \cdot \rho, \text{ г/моль} \quad \rho = \frac{m}{V}, \text{ г/л.}$$

Плотности различных газов при одинаковых условиях относятся как их молярные массы:

$$\frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{M_1}{M_2} = D_2$$

Это отношение называют *относительной плотностью одного газа по другому* (D). Например, относительная плотность неизвестного газа по водороду

$$D_{H_2} = \frac{M_x}{2}, \text{ относительная плотность по кислороду } D_{O_2} = \frac{M_x}{32}, \text{ относительная}$$

плотность по воздуху $D_B = \frac{M_x}{29}$. Таким образом, молярную массу неизвестного

газа можно определить путем умножения относительной плотности на молярную массу того газа, для которого дана величина D .

Пример 6. Определить относительную молекулярную массу газа, если его относительная плотность по водороду равна 35,5.

Решение: Используем формулу $D_{H_2}(X) = \frac{M(X)}{M(H_2)} = \frac{M(X)}{2}$,

$$M(X) = 2 \cdot D_{H_2}(X) = 2 \cdot 35,5 = 71 \text{ г/моль} \quad M_r = 71$$

Пример 7. Определить, во сколько раз оксид серы (IV) тяжелее воздуха.

Решение: Для определения используем понятие относительной плотности

$$D_{\text{возд.}}(SO_2) = \frac{M(SO_2)}{M(\text{возд.})}; \quad D_{\text{возд.}}(SO_2) = \frac{64}{29} = 2,2.$$

Это значит, что оксид серы (IV) в 2,2 раза тяжелее воздуха.

Пример 8. Какой объем (при н.у.) займет смесь 16 г кислорода, 7 г азота и 22 г оксида углерода (IV)?

Решение: 1. По формуле $n = m/M$ находим количество вещества каждого из газов:

$$n(O_2) = 16 \text{ г} / 32 \text{ г/моль} = 0,5 \text{ моль}$$

$$n(N_2) = 7 \text{ г} / 28 \text{ г/моль} = 0,25 \text{ моль}$$

$$n(CO_2) = 22 \text{ г} / 44 \text{ г/моль} = 0,5 \text{ моль}$$

2. Определим, сколько моль газов содержится в смеси:

$$n(\text{смеси}) = 0,5 + 0,25 + 0,5 = 1,25 \text{ моль.}$$

3. Рассчитаем объем данной смеси газов:

$$V = V_m \cdot n; \quad V(\text{смеси}) = 22,4 \text{ л/моль} \cdot 1,25 \text{ моль} = 28 \text{ л.}$$

Средняя молярная масса газов равна сумме произведений объемных долей (φ) на молярные массы компонентов газовой смеси (M):

$$M_{cp} = \varphi_1 M_1 + \varphi_2 M_2 + \dots$$

Учитывая, что отношение объемов газов равно отношению их молярных количеств, можно записать:

$$M_{cp} = N_1 M_1 + N_2 M_2 + \dots, \quad ,$$

где N – молярная доля компонентов смеси.

Объемная доля соответствует отношению объема компонента газовой смеси к общему объему смеси:

$$\varphi_{(x)} = \frac{V_{(x)}}{V_{\text{смеси}}},$$

поэтому для расчетов чаще используют формулы:

$$M_{cp} = \frac{M_1 V_1 + M_2 V_2 + \dots}{V_1 + V_2 + \dots} \quad \text{или} \quad M_{cp} = \frac{M_1 n_1 + M_2 n_2 + \dots}{n_1 + n_2 + \dots}$$

Пример 9. Вычислите массовый и объёмный состав газовой смеси, содержащей 1 моль CH_4 и 3 моля O_2 . Найдите её среднюю молярную (молярную) массу.

Решение: Состав в массовых долях:

$$\omega(\text{CH}_4) = 16/(16 + 32 \cdot 3) = 0,143 \quad \omega(\text{O}_2) = 96/(16 + 32 \cdot 3) = 0,857$$

Состав в объёмных долях:

$$n(\text{CH}_4) = 0,25 \text{ моль}$$

$$n(\text{O}_2) = 0,75 \text{ моль}$$

$$\varphi(\text{CH}_4) = V(\text{CH}_4)/V_{\text{смеси}}$$

$$\varphi(\text{O}_2) = V(\text{O}_2)/V_{\text{смеси}}$$

$$\varphi(\text{CH}_4) = 1 \cdot 22,4 / 4 \cdot 22,4 = 0,25$$

$$\varphi(\text{O}_2) = 3 \cdot 22,4 / 4 \cdot 22,4 = 0,75$$

$$M_{cm} = \frac{1}{4} \cdot 16 + \frac{3}{4} \cdot 32 = 112/4 = 28 \text{ г/моль}$$

Для условий, отличающихся от нормальных, расчеты проводят, используя выражение *объединенного газового закона*:

$$\frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{P_1 V_1}{T_1},$$

где P_0 , V_0 , T_0 соответствуют нормальным условиям.

Общим уравнением состояния идеального газа называют *уравнение Клапейрона-Менделеева*: $PV = nRT$, где

P – давление в Па, V – объем в м³,

n – количество вещества в моль,

$R = 8,31$ Дж/(моль·К),

T – абсолютная температура в К.

Для расчета абсолютной температуры в К к значению температуры в градусах Цельсия следует прибавить 273 (точнее, 273,15): $T = t + 273$

Это уравнение справедливо для всех газов и для всех значений давления, объема и температуры.

Пример 10. Какой объём займет при температуре 20⁰С и давлении 250 кПа аммиак массой 51 г.

Решение: Определяем количество аммиака:

$$n(\text{NH}_3) = m(\text{NH}_3) / M(\text{NH}_3) = 51/17 = 3 \text{ моль}$$

Объём аммиака при нормальных условиях составляет:

$$V(\text{NH}_3) = V_M \cdot n(\text{NH}_3) = 22,4 \text{ л/моль} \cdot 3 \text{ моль} = 67,2 \text{ л}$$

Теперь приведем объём аммиака к данным условиям ($T = 273 + 20 = 293$ К):

$$V(\text{NH}_3) = P^0 \cdot T \cdot V(\text{NH}_3) / P \cdot T^0 = 101,3 \cdot 293 \cdot 67,2 / 250 \cdot 273 = 29,2 \text{ л.}$$

Пример 11. Вычислить относительную молекулярную массу бензола, если масса 600 мл его паров при 87⁰С и давлении 83,2 кПа равна 1,3 г.

Решение: Выражаем данные задачи в единицах СИ:

$$P = 8,32 \cdot 10^4 \text{ Па}; T = 360 \text{ К.}$$

$$V = 6 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3; m = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ кг;}$$

Из уравнения Клапейрона-Менделеева определяем:

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

2.3. Концентрация растворов и сплавов

Для решения задач, связанных с расчетами концентрации растворов и сплавов, необходимо:

- знать способы выражения количественного состава растворов и сплавов;
- уметь перейти от одного способа выражения количественного состава к другому;
- уметь определять количественный состав растворов после добавления одного из компонентов, упаривания или смешивания нескольких растворов или сплавов.

Способы выражения количественного состава растворов

Для качественной характеристики растворов используют понятия «разбавленный раствор» (содержит мало растворенного вещества) и «концентрированный раствор» (содержит много растворенного вещества).

При работе с растворами необходимо знать их количественный состав. Количественный состав растворов выражается различными способами.

Общепринятыми являются следующие способы выражения концентрации.

1. Массовая доля растворенного вещества

Массовой долей растворенного вещества называется отношение массы растворенного вещества к массе раствора:

$$\omega(v-va) = m(v-va) / m(p-ra);$$

где ω — массовая доля растворенного вещества, выраженная в долях единицы;

$m(v-va)$ — масса растворенного вещества, г;

$m(p-ra)$ — масса раствора, г;

масса раствора равна сумме масс всех компонентов растворов.

Массовую долю можно выражать также в процентах:

$$мас.\% = m(v-va) \cdot 100\% / m(p-ra)$$

Массовую долю растворенного вещества, выраженную в процентах, часто называют процентной концентрацией раствора.

Например: В водном растворе хлорида натрия NaCl его массовая доля равна 10%, или 0,1. Это значит, что в растворе массой 100 г содержится 10 г хлорида натрия и 90 г воды.

Массу раствора можно рассчитать по формулам:

$$m(p-ra) = m(растворителя) + m(в-ва);$$

$$m(p-ra) = \rho \cdot V,$$

где V — объем раствора, мл; ρ — плотность раствора, г/мл.

Пример 1. Вычислите процентную концентрацию раствора, приготовленного растворением 25 г гидроксида калия в 150 мл воды.

Решение: 1. По формуле $m(p-ra) = m(растворителя) + m(в-ва)$ найдем массу раствора, учитывая, что масса 150 мл воды равна 150 г:

$$m(p-ra) = m(в-ва) + m(H_2O) = 25 + 150 = 175 \text{ г.}$$

2. По формуле $\omega\% = m(в-ва) \cdot 100\% / m(p-ra)$ рассчитаем процентную концентрацию полученного раствора:

$$\omega = 25 \cdot 100\% / 175 = 14,29\%$$

При решении таких задач следует учитывать состояние растворимого вещества (чистое вещество или раствор), его форму (безводное вещество или кристаллогидрат).

Пример 2. Сколько граммов медного купороса $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ требуется для приготовления 250 г 15% -ного раствора?

Решение: 1. По формуле $\omega(в-ва) = m(в-ва) / m(p-ra)$ находим:

$$m(в-ва) = \omega \cdot m(p-ra) / 100\% = 250 \cdot 15 / 100 = 37,5 \text{ г}$$

Найденная масса соответствует массе безводной соли $CuSO_4$.

2. Для приготовления раствора имеется в наличии только кристаллогидрат $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Именно массу его нужно вычислить. Это можно сделать через молярные массы:

$$M(CuSO_4 \cdot 5H_2O) = 250 \text{ г/моль}; M(CuSO_4) = 160 \text{ г/моль}$$

3. Составив пропорцию:

160 г безводного CuSO_4 содержится в 250 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

37,5 г ----- $m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = ?$,

находим: $m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 37,5 \cdot 250/160 = 58,59$ г

Ответ: Для приготовления 250 г 15%-ого раствора CuSO_4 требуется 58,59 г кристаллогидрата $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Пример 3. К 250 г 20%-й серной кислоты добавили 50 мл 60%-й кислоты (плотностью 1,6 г/мл). Вычислите массовую долю кислоты в полученном растворе.

Решение: Масса раствора, масса растворённого вещества и массовая доля растворённого вещества связаны соотношением:

$$\omega(\text{в-ва}) = m(\text{в-ва}) / m(\text{р-ра})$$

При смешивании растворов суммарная масса растворённого вещества не изменяется.

Получаем равенство:

$$m_{1(\text{р-р})} \cdot \omega_1 + m_{2(\text{р-р})} \cdot \omega_2 = m_{3(\text{р-р})} \cdot \omega_3$$

$$m_{1(\text{р-р})} \cdot \omega_1 + V_{2(\text{р-р})} \cdot \rho_2 \cdot \omega_2 = m_{3(\text{р-р})} \cdot \omega_3$$

$$250 \cdot 0,20 + 50 \cdot 1,6 \cdot 0,60 = (250 + 50 \cdot 1,6) \cdot \omega_3$$

$$\omega_3 = 250 \cdot 0,20 + 80 \cdot 0,60 / (250 + 80) = 98 / 330 = 0,30 \text{ или } 30\%$$

Пример 4. К 240 г раствора с массовой долей соли 10% добавили 160 мл воды. Вычислите массовую долю соли в полученном растворе.

Решение. Масса раствора, масса растворённого вещества и массовая доля растворённого вещества связаны соотношением:

$$\omega(\text{в-ва}) = m(\text{в-ва}) / m(\text{р-ра})$$

При разбавлении раствора масса растворённого вещества не изменяется.

Получаем равенство:

$$m_{1(\text{р-р})} \cdot \omega_1 + 0 = m_{3(\text{р-р})} \cdot \omega_3$$

$$240 \cdot 0,10 = (240 + 160) \cdot \omega_3$$

$$\omega_3 = 240 \cdot 0,10 / 240 + 160 = 0,06 \text{ или } 6\%$$

Пример 5. К 300 г 10%-го раствора гидроксида натрия добавили 60 г чистого гидроксида натрия. Вычислите массовую долю растворённого вещества в полученном растворе.

Решение: Масса раствора, масса растворённого вещества и массовая доля растворённого вещества связаны соотношением:

$$\omega(\text{в-ва}) = m(\text{в-ва}) / m(\text{р-ра})$$

При растворении суммарная масса гидроксида натрия не изменяется.

Получаем равенство:

$$m_{1(\text{р-р})} \cdot \omega_1 + m_{2(\text{в-ва})} = m_{3(\text{р-р})} \cdot \omega_3$$

$$300 \cdot 0,10 + 60 = 360 \cdot \omega_3$$

$$\omega_3 = 30 + 60 / 360 = 0,25 \text{ или } 25\%$$

Пример 6. Вычислите массу нитрата калия, который следует растворить в 150 г раствора с массовой долей этой соли 10% для получения раствора с массовой долей 12%.

Решение: Масса раствора, масса растворённого вещества и массовая доля растворённого вещества связаны соотношением:

$$\omega(\text{в-ва}) = m(\text{в-ва}) / m(\text{р-ра})$$

При растворении суммарная масса соли не изменяется.

Получаем равенство:

$$m_{1(\text{р-р})} \cdot \omega_1 + m_{2(\text{в-ва})} = m_{3(\text{р-р})} \cdot \omega_3$$

$$150 \cdot 0,1 + x = (150 + x) \cdot 0,12$$

$$15 + x = 18 + 0,12x$$

$$0,88x = 3$$

$$x = 3,4$$

2. Объёмная доля компонента в смеси (только для газов)— отношение объёма вещества А к общему объёму всей газовой смеси:

$$\varphi_{(x)} = \frac{V_{(x)}}{V_{\text{смеси}}}$$

Пример 7. Вычислите объём кислорода, содержащегося в 500 л воздуха.

Решение: Из определения объемной доли газа в смеси выразим объем кислорода:

$$V(\text{кисл.}) = V(\text{возд.}) \cdot \varphi(\text{кисл.}).$$

Подставим в уравнение числа и рассчитаем объем кислорода:

$$V(\text{кисл.}) = 500 \text{ л} \cdot 0,21 = 105 \text{ л}.$$

Кстати, для приближенных расчетов объемную долю кислорода в воздухе можно принять равной 0,2, или 20%.

Пример 8. Вычислите объемные доли кислорода и озона в смеси, плотность которой по водороду составляет 18.

Решение: Средняя молярная масса смеси равна:

$$M_{\text{ср.}} = M(\text{H}_2) \cdot D = 2 \cdot 18 = 36 \text{ г/моль}$$

Предположим, что в смеси содержится

x моль O_2 ($M = 32$ г/моль)

y моль O_3 ($M = 48$ г/моль),

тогда по определению $M_{\text{ср.}}$ получим: $M_{\text{ср.}} = (32x + 48y)/(x + y) = 36$

$$x = 3y$$

По закону *Авогадро*, объем газа прямо пропорционален его количеству, поэтому объемная доля O_2 в смеси: $\varphi\%(\text{O}_2) = x/(x+y) = 3y/4y = 0,75$ (или 75%), тогда $\varphi\%(\text{O}_3) = 25\%$.

Ответ: $\varphi\%(\text{O}_2) = 75\%$; $\varphi\%(\text{O}_3) = 25\%$.

3. Мольная доля компонента в смеси (мольная процентная концентрация) — отношение числа моль (количества вещества) компонента к суммарному числу моль всех веществ в смеси. Например, если в смесь входят вещества А, В и С, то:

$$\chi_A = n_A / (n(A) + n(B) + n(C)), \text{ где}$$

χ_A — "хи", мольная доля компонента в смеси,

n_A — число моль (количество вещества) компонента А

Пример 9. Вычислите в мольных процентах состав сплава, содержащего 70 мас. % магния и 30 мас. % свинца.

Решение: Из условия задачи следует, что в 100 г сплава содержится 70 г магния, т. е. $70/24,3$ моль и 30 г свинца, т. е. $30/207,2$ моль (24,3 и 207,2 – мольные массы магния и свинца соответственно).

$$\text{Тогда } \chi(\text{Mg}), \% = [(70/24,3)/(70/24,3 + 30/207,2)] \cdot 100\% = 95\%$$

$$\chi(\text{Pb}), \% = [(30/207,2)/(70/24,3 + 30/207,2)] \cdot 100\% = 5\%$$

Мольное соотношение компонентов. Иногда в задачах для смеси указывается мольное соотношение её составляющих. Например:

$$n_A : n_B = 2 : 3$$

4. Молярная концентрация (молярность)

Молярная концентрация раствора (C_m или M , моль/л) показывает, какое количество растворенного вещества содержится в 1 литре раствора, т.е. представляет собой отношение количества растворенного вещества к объему раствора:

$$C_m = n(\text{в-ва})/V(\text{р-ра}) = m(\text{в-ва})/M \cdot V(\text{р-ра}),$$

где $m(\text{в-ва})$ – масса растворенного вещества, г;

M – молярная масса растворенного вещества, г/моль;

$V(\text{р-ра})$ – объем раствора, л.

Записи 0,1 моль/л KCl или 0,1M KCl означают децимолярный раствор хлорида калия. Один литр такого раствора содержит 0,1 моль вещества или 7,45 г ($M(\text{KCl}) = 74,5$ г/моль).

Пример 10. Найдите молярную концентрацию 30%-ной серной кислоты (плотность раствора 1,22 г/мл).

Решение: Воспользуемся общим свойством концентраций, а именно: любая концентрация (в том числе молярная концентрация и массовая доля) не зависит от общей массы раствора. Это означает, что для расчетов мы можем выбрать любой удобный объем раствора, например, 1 л. Масса раствора равна $1000 \cdot 1,22 = 1220$ г. Количество серной кислоты в этом растворе: $n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1220 \cdot 0,3/98 = 3,73$ моль. Молярная концентрация серной кислоты равна:

$$C(\text{H}_2\text{SO}_4) = n(\text{H}_2\text{SO}_4)/V(\text{р-ра}) = 3,73/1 = 3,73 \text{ моль/л.}$$

5. Нормальная концентрация (нормальность, молярная концентрация эквивалента)

Молярная концентрация эквивалента вещества (нормальность раствора, или нормальная концентрация) (C_H или N , н., моль/л) показывает, какое количество эквивалентов растворенного вещества содержится в 1 л раствора (моль/л), и равна, таким образом, отношению количества эквивалентов вещества $n_{\text{экв}}(\text{в-ва})$ к объему раствора $V(\text{р-ра})$:

$$C_H = n_{\text{экв}}(\text{в-ва})/V(\text{р-ра}) = m(\text{в-ва})/M_{\text{экв}}(\text{в-ва}) \cdot V(\text{р-ра}),$$

где $m(\text{в-ва})$ – масса растворенного вещества, г; $M_{\text{Э}}(\text{в-ва})$ – молярная масса эквивалента растворенного вещества, г/моль.

Обозначение $C_H(\text{CuCl}_2) = 0,01$ моль/л или 0,01 н. соответствует сантинормальному раствору хлорида меди (II), в 1 л которого содержится 0,01 эквивалентных масс этой соли.

Так как нормальность может быть определена только для данной реакции, то в разных реакциях величина нормальности одного и того же раствора может оказаться неодинаковой. Так, одномолярный раствор H_2SO_4 будет однонормальным, когда он предназначается для реакции со щелочью с образованием гидросульфата NaHSO_4 , и двухнормальным в реакции с образованием Na_2SO_4 .

При решении таких задач обязательно необходимо знать химическую формулу вещества, т.к. для расчёта молярной концентрации нужно знать молярную массу вещества, а для нормальной концентрации – эквивалентную массу.

Пример 10. Рассчитать молярность (C_M) и нормальность (C_H) раствора, в 250 мл которого содержится 2,5 г карбоната натрия.

Решение: 1. Рассчитаем молярную и эквивалентную массы Na_2CO_3 :

$$M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 23 \cdot 2 + 12 + 16 \cdot 3 = 106 \text{ г/моль.}$$

$$M_{\text{Э}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = M(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot f_{\text{экв}} = 106 \cdot \frac{1}{2} = 53 \text{ г/моль}$$

2. По формуле найдем молярную концентрацию:

$$C_M = m(\text{Na}_2\text{CO}_3)/(M(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V(\text{р-ра})) = 2,5/(106 \cdot 0,25) = 0,094 \text{ моль/л}$$

3. По формуле найдем нормальную концентрацию:

$$C_H = m(\text{Na}_2\text{CO}_3) / (M_{\text{Э}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V(\text{p-pa})) = 2,5 / (53 \cdot 0,25) = 0,188 \text{ моль/л}$$

Ответ: $C_M = 0,094 \text{ М}$, $C_H = 0,188 \text{ н}$.

Так как вещества, согласно закону эквивалентов, взаимодействуют в эквивалентных количествах, то при смешивании двух растворов (объёмы V_1 и V_2) с концентрациями C_{H1} и C_{H2} справедливо:

$$C_{H1} \cdot V_1 = C_{H2} \cdot V_2$$

При расчете эквивалентной массы сложного вещества, если не указана конкретная химическая реакция, используют наименьшее значение эквивалентной массы из всех возможных.

Пример 11. Сколько мл 96%-ного раствора серной кислоты, плотностью 1,84 г/мл надо взять для приготовления 3 л 0,25 н. раствора?

Решение: 3 л 0,25 н. раствора серной кислоты содержат $3 \cdot 0,25 = 0,75$ экв. масс, или $0,75 \cdot 49 = 36,75$ г H_2SO_4 , так как эквивалентная масса H_2SO_4 (наименьшая из всех возможных) равна половине ее молярной (молекулярной) массы, т. е. $98/2 = 49$ г/моль.

Необходимая масса 96%-ной кислоты, определяется из соотношения

$$0,96 = 36,75/x, \text{ откуда } x = 36,75/0,96 = 38,28 \text{ г}$$

Используя формулу $\rho = m/V$, получаем

$$V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 38,28 \text{ г} / 1,84 \text{ г/мл} = 20,81 \text{ мл}$$

Пример 12. Для нейтрализации 50 мл раствора серной кислоты израсходовано 25 мл 0,4 н. раствора щелочи. Определите нормальную концентрацию раствора H_2SO_4 .

Решение: Из закона эквивалентов следует, что все вещества реагируют в эквивалентных количествах. В точке эквивалентности всегда соблюдается равенство

$$C_H(1) \cdot V(1) = C_H(2) \cdot V(2),$$

где C_H – молярные концентрации эквивалентов реагирующих веществ, моль/л;

Таким образом, нормальные концентрации взаимодействующих веществ обратно пропорциональны их объемам, т.е. $C_H(1)/C_H(2) = V(2)/V(1)$.

Для рассматриваемой реакции:

$$C_k/C_{\text{ш}} = V_{\text{ш}}/V_k$$

Отсюда $C_k = C_{\text{ш}} \cdot V_{\text{ш}}/V_k = 0,4 \cdot 25/50 = 2$ моль/л

Пример 13. Вычислить молярную концентрацию раствора серной кислоты, если массовая доля H_2SO_4 в этом растворе 12%. Плотность раствора 1,08 г/мл при 20°C.

Решение: 1. Чтобы перейти от массовой доли (%) растворенного вещества к молярной концентрации, надо рассчитать, какую массу имеют 1000 мл раствора:

$$m = V \cdot \rho; m(\text{р-ра}) = 1000 \text{ мл} \cdot 1,08 \text{ г/мл} = 1080 \text{ г.}$$

2. Вычислим массу серной кислоты в этом растворе:

$$\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = m(\text{H}_2\text{SO}_4) / m(\text{р-ра});$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = m(\text{р-ра}) \cdot \omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1080 \text{ г} \cdot 0,12 = 129,6 \text{ г}$$

3. Сколько молей содержится в 129,6 г H_2SO_4 ?

$$n = m(\text{H}_2\text{SO}_4) / M(\text{H}_2\text{SO}_4) \qquad M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \text{ г/моль};$$

$$n = 129,6 \text{ г} / 98 \text{ г/моль} = 1,32 \text{ моль};$$

$$C(\text{H}_2\text{SO}_4) = n / V = 1,32 \text{ моль/л};$$

$$C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,32 \text{ моль/л}$$

Ответ: Молярная концентрация раствора серной кислоты с массовой долей H_2SO_4 12% равна 1,32 моль/л.

Пример 14. Молярность раствора гидроксида калия KOH равна 3,8 моль/л, его плотность 1,17 г/мл. Вычислить массовую долю (%) KOH в этом растворе.

Решение: 1. Определим количество вещества KOH в 1 л раствора:

$$C = n / V \qquad n = C \cdot V$$

$$n = 3,8 \text{ моль/л} \cdot 1 \text{ л} = 3,8 \text{ моль}$$

2. Определим массу KOH в 1 л раствора:

$$n = m(\text{KOH}) / M(\text{KOH}); m(\text{KOH}) = n \cdot M; M(\text{KOH}) = 56 \text{ г/моль}$$

$$m(\text{KOH}) = 3,8 \text{ моль} \cdot 56 \text{ г/моль} = 212,8 \text{ г}$$

3. Определим массу 1 л (1000 мл) раствора:

$$m(\text{р-ра}) = V \cdot \rho = 1000 \text{ мл} \cdot 1,17 \text{ г/мл} = 1170 \text{ г}$$

4. Определим массовую долю (%) едкого кали в растворе:

$$\omega\%(\text{KOH}) = m(\text{KOH}) \cdot 100\% / m(\text{р-ра}) = 212,8 \text{ г} \cdot 100\% / 1700 \text{ г} = 18\%$$

Ответ: Массовая доля (в %) KOH в растворе, молярность которого 3,8 моль/л, равна 18%.

6. Моляльная концентрация (моляльность).

Моляльность (m , моль/кг) показывает содержание числа молей растворенного вещества в 1 кг (или 1000 г) растворителя:

$$m = m(\text{в-ва}) \cdot 1000 / M \cdot m(\text{р-ля}),$$

где m – моляльная концентрация, моль/кг р-ля;

$m(\text{в-ва})$ – масса растворенного вещества, г;

M – молярная масса растворенного вещества, г/моль;

$m(\text{р-ля})$ – масса растворителя, г.

Обозначение $m(\text{HCl}, \text{H}_2\text{O}) = 2,0$ моль/кг свидетельствует о том, что в растворе или в смеси на каждый килограмм воды как растворителя приходится 2 моль хлороводорода.

Ни число молей, ни масса не зависят от температуры, поэтому и моляльность, в отличие от молярности, от температуры не зависит.

Пример 15. Вычислите молярную, моляльную и нормальную концентрацию FeSO_4 в растворе с массовой долей 12 % (плотность раствора $\rho = 1,122$ г/мл).

Решение: Масса 1 л раствора FeSO_4 составляет $m(\text{р-ра}) = V \cdot \rho = 1000 \cdot 1,122 = 1122$ г.

Масса сульфата железа (II) в 1 л раствора

$$m(\text{FeSO}_4) = \omega(\text{FeSO}_4) \cdot m(\text{р-ра}) / 100 = 12 \cdot 1122 / 100 = 134,6 \text{ г}.$$

Зная молярную массу $M(\text{FeSO}_4) = 152$ г/моль, находим количество вещества FeSO_4 в 1 л раствора:

$$n(\text{FeSO}_4) = m(\text{FeSO}_4) / M(\text{FeSO}_4) = 134,6 / 152 = 0,8855 \text{ моль}.$$

Молярная концентрация FeSO_4 в растворе $C_m(\text{FeSO}_4) = 0,8855$ моль/л.

Молярная концентрация эквивалента (нормальная концентрация) FeSO_4 в растворе

$$C_n = m(\text{в-ва}) / M_{\text{Э}}(\text{в-ва}) \cdot V(\text{р-ра})$$

$$M_{\text{Э}}(\text{FeSO}_4) = M(\text{FeSO}_4) / \nu \cdot n = 152 / 2 \cdot 1 = 76 \text{ г/моль},$$

где ν – валентность (степень окисления) железа;

n – число атомов металла в молекуле сульфата железа (II).

$$\text{Отсюда } C_{\text{н}}(\text{FeSO}_4) = m(\text{FeSO}_4) / M(\text{FeSO}_4) \cdot V = 134,6 / 76 \cdot 1 = 1,771 \text{ моль/л.}$$

Определим молярную концентрацию раствора. В 100 г 12%-ного раствора FeSO_4 содержится 12 г FeSO_4 и 88 г H_2O . Следовательно, молярная концентрация этого раствора

$$C_{\text{М}} = m(\text{в-ва}) \cdot 1000 / M \cdot m(\text{р-ля}) = 12000 / 152 \cdot 88 = 0,897 \text{ моль/кг}$$

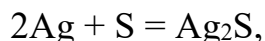
Аналогичные определения справедливы и для твердых растворов.

Многочисленность способов выражения концентрации обусловлена разнообразием конкретных практических задач.

Задачи для самостоятельного решения

Основные законы стехиометрии

1. Сколько граммов сульфида серебра Ag_2S можно получить по реакции:



если имеется смесь 10 г серебра и 1 г серы? Какое вещество содержится в этой смеси в избытке?

2. Определите массу соли и объем водорода (н. у.), которые получаются при взаимодействии 1,5 моль алюминия с избытком серной кислоты по реакции, выражаемой следующей схемой:



3. Смешали 7,3 г HCl с 4,0 г NH_3 . Сколько граммов NH_4Cl образуется? Уравнение реакции: $\text{NH}_3 + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl}$.

4. Определить массу сульфата железа (III), образующегося при растворении 20 г оксида железа (III) в растворе, содержащем 100 г серной кислоты.

5. К раствору, содержащему хлорид аммония массой 4,5 г, прилили раствор, содержащий гидроксид калия массой 6 г. Определите какие вещества, и в каком количестве находятся в растворе после реакции?

6. К раствору, содержащему хлорид бария массой 20,8 г, прилили раствор, содержащий сульфат натрия массой 16 г. Какая масса осадка образуется при

этом? Определите, какие вещества, и в каком количестве находятся в растворе после реакции?

7. Смешали растворы, содержащие 0,125 моль сульфата железа (III) и 0,48 моль хлорида бария. Определите, какое вещество, и в каком количестве взято в избытке. Какая масса образовавшегося осадка?

8. Определите, какую массу гидроксида натрия надо взять для взаимодействия с серной кислотой массой 9,8 г, если в результате реакции образуется: а) средняя соль, б) кислая соль.

9. Определите, какая масса гидроксида кальция взаимодействует с соляной кислотой массой 3,65 г, если в результате реакции образуется основная соль.

10. Рассчитайте объем водорода (н.у.), выделившегося при взаимодействии 130 г цинка с 120 г расплавленного гидроксида натрия.

11. Смешали растворы, содержащие 20 г хлорида бария и 20 г сульфата натрия. Рассчитайте массу вещества, выпавшего в осадок. Какое вещество, и в каком количестве осталось неизрасходованным?

12. Смешали растворы, содержащие 100 г гидроксида натрия и 200 г сульфата меди (II). Рассчитайте массу вещества, выпавшего в осадок. Какое вещество, и в каком количестве осталось неизрасходованным?

13. Определить массу сульфата меди (II), образующегося при растворении 20 г оксида меди(II) в растворе, содержащем 100 г серной кислоты.

14. Железо может быть получено восстановлением оксида железа (III) алюминием. Какую массу алюминия и оксида железа (III) надо взять для получения железа массой 140 г?

15. К раствору, содержащему нитрат серебра массой 25,5 г, прилили раствор, содержащий сульфид натрия массой 7,8 г. Какая масса осадка образуется при этом?

16. К раствору, содержащему хлорид кальция массой 4,5 г, прилили раствор, содержащий фосфат натрия массой 4,1 г. Определите массу полученного осадка, если выход продукта составляет 88%.

17. К раствору, содержащему 10,8 г хлорида меди (II), прилили раствор, содержащий 2,4 г сероводорода, и полученную смесь выпарили. Определите массовую долю (в %) каждого вещества в полученном остатке.
18. В растворе содержится 8,5 г нитрата серебра. Какое количество вещества хлорида калия необходимо добавить в раствор, чтобы осадить всё серебро в виде хлорида? Какая масса осадка при этом образуется?
19. Раствор некоторой кислоты можно нейтрализовать 16 г гидроксида натрия. Какую массу $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ необходимо взять для этой цели взамен гидроксида натрия?
20. Рассчитайте объем углекислого газа, который можно получить разложением 500 г известняка, содержащего 15 % примесей?
21. Формула серной кислоты H_2SO_4 , бертолетовой соли KClO_3 . Определите массовую долю в процентах каждого элемента, входящего в эти соединения.
22. Массовые доли серы и кислорода в оксиде серы равны соответственно 40 и 60%. Определите простейшую формулу этого оксида.
23. Рассчитайте массовую долю железа в оксиде железа (II) и оксиде железа (III).
24. Вычислите значения массовых долей элементов в: а) азотистой кислоте; б) тетрагидроксиалюминате калия; в) гидрокарбонате бария.
25. Определите простейшую формулу одного из оксидов азота, в котором массовая доля кислорода равна 63,15%.
26. Вещество содержит 12,09% С; 16,09% О и 71,82% Cl. Относительная молекулярная масса равна 99. Определите формулу вещества.
27. Три оксида свинца соответственно содержат 92,8%, 90,7% и 86,6% свинца, остальное - кислород. Выведите их формулы.
28. Газ содержит 27% Si и 73% F. Плотность газа по водороду равна 52. Выведите формулу вещества.
29. В соединении азота с углеродом массовая доля углерода 46,15%. Плотность его паров по воздуху 1,79. Выведите формулу вещества.
30. Массовая доля хлора в хлориде фосфора составляет 77,5%. Определите

простейшую формулу хлорида.

31. Массовые доли железа и кислорода в веществе соответственно равны: 0,7241 и 0,2759. Выведите формулу вещества.

32. Найти простейшую формула вещества, содержащего 43,4% натрия, 11,3% углерода и 45,3% кислорода.

33. Найти эмпирическую формулу оксида марганца Mn_xO_y , содержащего 63,2% марганца.

34. При сплавлении карбоната калия с оксидом алюминия получена соль, содержащая 39,8% калия, 27,55% алюминия и 32,65% кислорода. Выведите формулу этой соли. Напишите уравнения протекающей реакции.

35. Соединение содержит 34,5 % натрия, 23,3 % фосфора и кислород. Определите молекулярную формулу соединения.

36. Дайте определения понятиям: эквивалент, молярная масса эквивалентов вещества. Рассчитайте молярные массы эквивалентов следующих соединений: HNO_3 , $CuSO_4$, KOH , Na_2O , $CrCl_3$.

37. Рассчитайте молярные массы эквивалентов серной кислоты в следующих реакциях:



38. Сформулируйте закон эквивалентов. Рассчитайте молярные массы эквивалентов кислот в следующих реакциях:



39. Вычислите наименьшее значение эквивалентной массы: а) оксида железа (III); б) нитрата кальция; в) сульфида алюминия; г) воды.

40. Вычислите наименьшую эквивалентную массу следующих соединений: а) CrO_3 ; б) H_3PO_4 ; в) $K_2Cr_2O_7$; г) Na_2SnO_3 ; д) $Al(OH)_3$; е) K_3AlO_3 .

41. Вычислите эквивалентную массу олова в хлоридах олова (II) и (IV).

42. Какое максимальное количество эквивалентных масс содержится в 100 г: а) оксида натрия; б) оксида кальция; в) оксида алюминия?

43. Вычислите эквивалентную массу: а) азотной кислоты; б) гидроксида бария; в) сульфата железа (III); г) ортосиликата кальция; д) ортофосфорной кислоты в реакции с одним молем гидроксида калия (для б), в), г) взять наименьшее значение).
44. Вычислите мольную массу элемента, имеющего эквивалентную массу 27,94 г/моль, а абсолютную величину степени окисления 2.
45. Сколько эквивалентных масс содержится: а) в 45 г кальция; б) в 45 г алюминия?
46. Написать, формулу соединения сурьмы: а) с серой; б) с кислородом, если известно, что эквивалентные массы сурьмы и серы равны 40,6 г/моль и 16,16 г/моль соответственно.
47. Оксид марганца содержит 22,56 % кислорода. Вычислите молярную массу эквивалентов марганца и его валентность.
48. Определите эквивалентную массу элемента, если его иодид содержит 5,2 мас.% металла, если эквивалент йода 127 г/экв.
49. При сжигании 6 г магния получили 9,945 г оксида магния. Чему равна эквивалентная масса магния?
50. При взаимодействии 5,6 г железа с серой образовалось 8,8 г сульфида железа. Определите эквивалентную массу железа, если известно, что эквивалентную массу серы равна 16 г/моль.
51. Определите эквивалентную массу металла, если: а) его фторид содержит 87,5 мас. % металла; б) его сульфид содержит 48 мас. % серы; в) 1,8 г его при соединении с хлором образует 7,05 г соли.
52. Вычислите эквивалентную массу элемента, если: а) его соединение с углеродом содержит 15,79 мас. % углерода, эквивалентная масса которого равна 3 г/моль;
- б) 1,2 его соединяются с 0,28 г азота, эквивалентная масса которого 4,67 г/моль.
53. Определите эквивалентная масса азота в: а) аммиаке; б) диоксиде азота; в) оксиде, содержащем 36,4 мас. % кислорода.

54. Вычислите эквивалентную массу элемента, если: а) 3 кг его при горении дали 6 кг оксида; б) его гидрид содержит 5,93 мас. % водорода; в) его оксид содержит 60 мас. % кислорода.
55. Эквивалентная масса металла равна 56,2 г/моль. Вычислите процентное (массовое) содержание металла в оксиде.
56. Определите степень окисления свинца в оксиде, в котором на 1 кг кислорода приходится 12,95 г свинца.
57. Определите мольную массу металла, если из 3,6 г его получается 10 г сульфида. Степень окисления металла равна +3.
58. 127 г меди растворили в азотной кислоте. При разложении образовавшейся соли получили 1,59 г оксида меди. Определите эквивалентную массу меди.
59. Чему равна эквивалентная масса кислоты, если: а) из 14,7 г ее было получено 0,3 г водорода; б) на нейтрализацию 19,5 г ее пошло 20 г NaOH.
60. Из 2,75 г сульфата металла получено 3,25 г нитрата. Вычислить эквивалентную массу металла, если его валентность равна 2.
61. 1 г некоторого металла соединяется с 8,89 г брома и с 1,78 г серы. Найдите эквивалентную массу металла, зная, что эквивалентная масса серы равна 16 г/моль.
62. При взаимодействии 5,95 г некоторого вещества с 2,75 г хлороводорода получилось 4,40 г соли. Вычислите эквивалентные массы вещества и образовавшейся соли.
63. Из 3,85 г нитрата металла получено 1,60 г его гидроксида. Вычислите эквивалентную массу металла.
64. Из 1,35 г оксида металла получается 3,15 г его нитрата. Вычислите эквивалентную массу металла.
65. На нейтрализацию 0,94 г ортофосфорной кислоты израсходовано 1,29 г KOH. Вычислите эквивалентную массу кислоты и ее основность.
66. Эквивалентная масса металла составляет 56,2 г/моль. Вычислите массовое процентное содержание металла в его оксиде.

67. 0,49 г хлорида металла после обработки нитратом серебра образовали 0,86 г хлорида серебра. Вычислите эквивалентную массу металла.
68. Определите эквивалентную массу элемента, если 3 г его взаимодействуют с 350 мл кислорода при н.у.
69. Вычислите эквивалентную массу элемента, если: а) 1 г его взаимодействует с 460,9 мл кислорода (н.у.); б) для восстановления 1,8 г его оксида потребовалось 833 мл водорода (н.у.).
70. Определите эквивалентную массу элемента, если при разложении 28 г его оксида выделилось 5,6 л кислорода при н.у.
71. Найдите объём водорода, выделившийся при растворении в кислоте(н.у.): а) 2,7 кг металла с эквивалентной массой 9 г/моль; б) 2 г металла с эквивалентной массой 32,7 г/моль.
72. Определите эквивалентную массу элемента, если при взаимодействии 0,1 г его с кислотой выделилось 94,3 мл водорода при н.у.
73. Определите атомную массу элемента, если его стехиометрическая валентность равна 2, а 1,215 г его вытесняют из кислоты 1,12 мл водорода при н.у.
74. Определите эквивалентную массу элемента, если 2 г его вытесняют из кислоты 121,4 мл водорода при н.у.
75. Найдите объём водорода, выделяющегося при растворении в кислоте 2,3 г металла, эквивалент которого равен 3 г/экв (условия нормальные).
76. Какой объём кислорода (условия нормальные) необходим для сгорания 2,43 г металла, эквивалент которого равен 12,15 г/экв?
77. Найдите объём водорода (н.у.), выделяющегося при растворении в кислоте 1,5 г металла, эквивалентная масса которого равна 32,7 г/экв.
78. Найдите эквивалентную массу металла, если 0,18 г его взаимодействуют с 84 мл кислорода при н.у.
79. Какую массу металла, эквивалент которого 9 г/экв, нужно взять для получения 10 л водорода (н.у.) в реакции с водным раствором NaOH?

80. Эквивалентная масса элемента составляет 24,99 г/моль. Вычислите: а) сколько % водорода содержится в гидриде этого элемента; б) сколько г водорода требуется для восстановления 4,95 г его оксида?

81. Некоторая масса металла, эквивалентная масса которого 28,0 г/моль, вытесняет из кислоты 0,7 л водорода (н.у.). Какова масса металла?

82. Одна и та же масса металла соединяется с 1,59 г галогена и с 70,2 мл кислорода (н.у.). Вычислите эквивалентную массу галогена.

Газовые законы

1. Какое число молекул содержится в газообразном веществе объёмом 1 л (н.у.)?

2. Сколько молей составляют и сколько молекул содержат 22 г углекислого газа?

3. Рассчитайте, каковы массы в граммах: а) одной молекулы озона и б) двух атомов аргона.

4. Содержание радона в воздухе равно приблизительно $6,0 \cdot 10^{-18}$ % по объёму. В каком приблизительно объёме воздуха содержится одна молекула радона?

5. Газ объёмом 9,52 л при нормальных условиях имеет массу 18,7 г. Вычислите значение массы одной молекулы данного газа.

6. Рассчитайте число молекул кислорода и число молекул озона, содержащихся в 0,001 л этих газов (н.у.). Чему равны количества веществ в этой порции газа?

7. Сколько молекул содержится в: а) аммиаке объёмом 3,36 л (н.у.); б) озоне объёмом 13,44 л (н.у.); в) оксиде серы (IV) массой 0,64 г.

8. Укажите значения числа Авогадро и молярного объема газа? Что обозначают эти постоянные? Какой объем водорода (н.у.) выделится при взаимодействии 46 г натрия со 100 мл воды? Какая масса гидроксида натрия при этом образуется?

9. Сформулируйте следствия из закона Авогадро. Цинк массой 195 г растворили в избытке водного раствора гидроксида натрия. Рассчитайте объём (н.у.) водорода, выделившийся в результате этой реакции.

10. Рассчитайте объем водорода (н.у.), выделившегося при взаимодействии 130 г цинка с 120 г расплавленного гидроксида натрия.
11. Рассчитайте объем водорода (н.у.), выделившегося при взаимодействии 108 г алюминия с разбавленным раствором, содержащим 196 г серной кислоты.
12. Сульфид железа (II) массой 44 г обработали избытком соляной кислоты. Рассчитайте объем (н.у.) газа, выделившийся в результате этой реакции.
13. Сколько литров углекислого газа образуется при взаимодействии углерода массой 4 г с кислородом объемом 11,2 л (н.у.). Избыток какого вещества и в каком количестве останется после реакции?
14. Какой объем воздуха расходуется при полном сгорании одного литра метана (н.у.), если объемная доля кислорода в воздухе 20,45%?
15. Рассчитайте среднюю молярную массу воздуха, имеющего следующий объемный состав: 21% O_2 , 78% N_2 , 0,5% Ar и 0,5% CO_2 .
16. Определите массу 1 м³ газовой смеси, содержащей по объёму при н.у.:
- а) 20% кислорода, 5% озона, 25% аргона и 50% диоксида углерода;
 - б) 30% гелия, 29% водорода и 50% диоксида серы;
 - в) 40% оксида углерода (II), 25% водорода и 35% азота.
17. Обжиговый газ содержит по объёму 6% SO_2 , 6% O_2 , и 88% N_2 . Выразить его состав в массовых процентах.
18. Какой объем займет при нормальных условиях: а) метан количеством 1,5 моль; б) хлороводород массой 14,6 г.
19. Найдите массу 1 м³ смеси, содержащей: а) 4 г водорода и 42 г оксида углерода (II); б) 80 мас. % кислорода и 20 мас. % оксида углерода (II) (н.у.).
20. Масса 12 л газовой смеси (н.у.), состоящей из аммиака и оксида углерода (IV), равна 18 г. Сколько литров каждого из газов содержит смесь?
21. Смесь оксида углерода (II) и диоксида углерода занимает объем 15 л (н.у.) и имеет массу 27,32 г. Сколько литров каждого газа в смеси?
22. 8 л смеси азота с аммиаком имеет массу 9,02 г. Сколько литров каждого газа в смеси (н.у.)?

23. Имеется смесь благородных газов, которая состоит из равных долей гелия и аргона. Определите массовую долю каждого из газов в смеси.
24. Газовая смесь содержит кислород объёмом 2,24 л и оксид серы (IV) объёмом 3,36 л. Объёмы газов приведены к нормальным условиям. Определите массу смеси.
25. Определите объём, который займет при нормальных условиях газовая смесь, содержащая водород массой 1,4 г и азот массой 5,6 г.
26. Смесь водорода и оксида углерода (II) занимает объём 25 л, и имеет массу 13,84 г. Сколько литров каждого газа в смеси?
27. Колба с неизвестным газом имеет массу 202,16 г. Та же колба, наполненная воздухом при тех же условиях, имеет массу 202,41 г. Определите молярную массу газа, если масса колбы 200 г.
28. Определите плотность по водороду и по воздуху: а) бромоводорода; б) неона; в) сероводорода.
29. Вычислите плотность по водороду: а) хлора; б) аммиака; в) аргона; г) газовой смеси, содержащей 1 моль CO и 2 моля H₂.
30. Определить плотность по азоту смеси, состоящей из 200 мл водорода и 300 мл диоксида серы (условия нормальные).
31. Определить плотность по водороду и массу 1 л газовой смеси, имеющей состав: а) 50 об.% кислорода, 38 об.% азота и 12 об.% водорода; б) 20 об.% метана, 40 об.% водорода, 30 об.% гелия и 10 об.% азота.
32. Определить плотность по хлору и массу 1 л газовой смеси, имеющей состав 10 об.% оксида азота (II), 50 об.% оксида азота (IV) и 40 об.% метана.
33. Определить плотность по воздуху и массу 1 м³ газовой смеси, имеющей состав 30 об.% ксенона, 50 об.% диоксида серы и 20 об.% аммиака.
34. Найти объёмный состав смеси: а) CO₂ и CO, плотность которой по водороду 18;
б) N₂O и NO, плотность которой по водороду 8.

35. Рассчитать плотность по азоту и определить массу 3 м^3 газовой смеси, имеющей состав 20 об.% водорода, 30 об.% оксида углерода (II) и 50 об.% оксида серы (IV).
36. Газовая смесь имеет состав 20 об.% водорода, 50 об.% метана и 30 об.% азота. Определить плотность по водороду и найти массу 1 м^3 этой смеси при н.у.
37. Определить плотность по воздуху и массу 1 м^3 газовой смеси, имеющей состав 50 об.% кислорода, 38 об.% азота и 12 об.% водорода.
38. Какова масса при н.у. 1 л смеси, содержащей 65 мас.% CO и 35 мас.% H_2 ? Рассчитать плотность этой смеси по кислороду.
39. Смесь метана и кислорода имеет плотность 1 г/л (условия нормальные). Определить объемный состав этой смеси.
40. Какие объемы кислорода и водорода (условия нормальные) нужно взять для приготовления 100 мл смеси, плотность которой по воздуху равна 0,69?
41. Плотность газа по водороду равна 23. Определите массу 1 л этого газа (н.у.) и его плотность по воздуху.
42. Рассчитать плотность по кислороду и определить массу 100 л газовой смеси, имеющей состав 20 об.% оксида углерода (II), 70 об.% неона и 10 об.% хлора.
43. Найти массу 0,5 л газовой смеси, объемное содержание CO и N_2 в которой составляет 33,3 и 66,7% соответственно. Чему равна плотность этой смеси по воздуху?
44. Что легче: азот или газовая смесь, содержащая 70% оксида углерода (II) и 30% водорода? Рассчитать массу 30 л этой смеси и определить плотность по воздуху.
45. Что легче: смесь, состоящая из равных объемов кислорода, азота и криптона или смесь, состоящая из 20 об.% азота, 30 об.% хлора, 40 об.% хлороводорода и 10 об.% гелия? Рассчитать плотность по водороду и определить массу 1 л для первой смеси.

46. Что легче: смесь, состоящая из равных объемов водорода, метана и азота или смесь, содержащая по объёму 30% гелия, 30% водорода и 40% оксида углерода (II)? Рассчитать плотность по кислороду и определить массу 1 л для первой смеси.
47. Вычислить объёмный состав смеси: а) метана и кислорода, если плотность по водороду равна 14; б) диоксида углерода и азота, если плотность по воздуху равна 1,3.
48. 11,2 л смеси водорода и метана при н.у. имеют массу 5,6 г. Определить объёмное содержание этих газов в смеси.
49. Какой объём водорода надо взять, чтобы при его горении получился стакан воды?
50. 100 мл газовой смеси для синтеза хлороводорода были пропущены через раствор KI (н.у.). При этом выделилось 0,508 г йода. Определите состав смеси в объёмных процентах.
51. Относительная плотность паров углеводорода по водороду равна 71. При сжигании 2,84 г этого вещества образуется 4,48 л углекислого газа (н.у.) и 3,96 г воды. Выведите молекулярную формулу данного углеводорода.
52. Приведите значения температуры ($^{\circ}\text{C}$, K) и давления (Па, мм рт. ст., атм) при нормальных условиях. Рассчитайте молекулярную массу газообразного вещества, 2 л которого (н.у.) имеют массу 6,34 г. Напишите формулу газа.
53. Сколько граммов цинка требуется для получения 100 мл водорода, измеренного при 20°C и 780 мм рт. ст., взаимодействием цинка с серной кислотой?
54. В закрытом баллоне находится 160 г кислорода под давлением 121,7 кПа и температуре 14°C . Определите массу оксида углерода (IV), которым заполнен такой же баллон под давлением 200 кПа и $t^{\circ} = 37^{\circ}\text{C}$.
55. Смесь CO и CO₂ имеет массу 7,2 г и при температуре 27°C и давлении 303,9 кПа занимает объём 2,05 л. Определите отношение молей CO и CO₂ в газовой смеси.

56. Давление оксида углерода (IV) в закрытом сосуде составляет 6346 Па. Определите количество молекул, которое содержится в 2 мл этого газа.
57. Два литра смеси из водорода и кислорода при 5°C и 2,1 атм имеют массу 2 г. Определите объёмный состав смеси.
58. Вычислите объём 0,1 кг газовой смеси, содержащей по объёму: 10% оксида углерода (II) и 40% диоксида углерода при 50°C и давлении 98000 Па.
59. Вычислите объём хлора (25°C ; 102,0 кПа), который потребуется, чтобы сжечь 6,4 г меди.
60. В результате реакции железа с разбавленной серной кислотой образовался водород, объём которого составил 10 л (20°C ; 98,5 кПа). Вычислите массу железа, вступившего в реакцию.

Концентрация растворов и сплавов

- Какая масса растворенного вещества и воды содержится:
 - в 250 г раствора с массовой долей карбоната калия 8%;
 - в 400 г раствора с массовой долей серной кислоты 12%;
 - в 750 г раствора с массовой долей хлорида натрия 15%;
 - в 2,5 кг раствора с массовой долей гидроксида калия 20%;
 - в 120 г раствора с массовой долей аммиака 0,06?
- Вычислите массовую долю растворенных веществ в растворах, содержащих:
 - 60 г нитрата серебра в 750 г воды;
 - 15 г карбоната натрия в 450 г воды;
 - 100 г сульфита калия в 500 г воды;
 - 75 г нитрата натрия в 300 г воды.
- Какой объём газообразного HCl при н.у. нужно взять для приготовления 1 л 10%-го раствора соляной кислоты плотностью 1,05 г/мл?
- Какую массу натрия надо взять, чтобы получить 200 г 10%-го раствора гидроксида натрия?
- Вычислите массу гидроксида калия, который необходимо растворить в 150 г воды для получения раствора с массовой долей щёлочи 25%.

6. В воде объемом 1 л растворили аммиак объемом 500 л при нормальных условиях. Найдите массовую долю аммиака в полученном растворе.
7. Вычислите массу нитрата калия, который следует растворить в 150 г раствора с массовой долей этой соли 10% для получения раствора с массовой долей 12%.
8. Сколько граммов хлорида калия содержится в 750 мл 10%-го раствора, плотность которого 1,063 г/мл?
9. В 81 г воды растворили 9 г сульфата натрия. Вычислите массовую долю вещества в полученном растворе.
10. Из 700 г раствора с массовой долей серной кислоты 60% выпариванием удалили 200 г воды. Чему равна концентрация оставшегося раствора?
11. Из 10 кг раствора с массовой долей соли 20% при охлаждении выделилось 400 г соли. Чему равна массовая доля охлажденного раствора?
12. При выпаривании 200 г раствора соли получено 30 г сухого остатка. Какова массовая доля соли в исходном растворе?
13. Путем выпаривания 20 г раствора было получено 4 г соли. Какова массовая доля соли в растворе?
14. Какую массу воды нужно выпарить из 1 кг 60%-го раствора для получения 96%-го раствора?
15. Какую массу необходимо выпарить из 1 кг 60% раствора, для получения 85% раствора?
16. Упариванием 500 г раствора с массовой долей соли 10% получен раствор с массовой долей соли 14%. Вычислите массу выпаренной при этом воды.
17. Из 400 г горячего 50%-го раствора соли при охлаждении выпало 80 г кристаллов соли. Вычислите массовую долю соли в растворе над осадком.
18. Растворяя соль в горячей воде, приготовили 300 г 40%-го раствора. При охлаждении раствора из него выпало 50 г осадка безводной соли. Вычислите массовую долю соли в растворе над осадком
19. Вычислите массу воды, которую нужно добавить к 50 г 20%-го раствора соляной кислоты, чтобы уменьшить её концентрацию до 10%.

20. Сколько граммов 40%-го раствора вещества надо добавить к 270 г 5%-го раствора, чтобы получить 10%-й раствор?
21. Сколько граммов 25%-го раствора нужно добавить к 100 г 10%-го раствора, чтобы получить 20%-й раствор?
22. Сколько граммов соли нужно добавить к 1 л ее 5% раствора с плотностью 1,02 г/мл, чтобы раствор получился 10%?
23. Какое количество (в граммах) твердого вещества необходимо добавить к 150 г 25% раствора, чтобы получить 40% раствор?
24. Какое количество (в граммах) твердого вещества необходимо добавить к 25 г 5% раствора, чтобы получить 20% раствор?
25. К 250 г 10%-го раствора нитрата натрия добавили 10 г этой же соли и 50 мл воды. Вычислите массовую долю нитрата натрия в полученном растворе.
26. К 400 г 10%-го раствора соли добавили 50 г этой же соли. Вычислите массовую долю соли в полученном растворе.
27. Определить массовую процентную концентрацию раствора, полученного при смешении 250 мл 35%-го раствора плотностью 1,25 г/мл и 3 л 4,5%-го раствора плотностью 1,05 г/мл.
28. К 250 г 20%-й серной кислоты добавили 50 мл 60%-й кислоты (плотностью 1,6 г/мл). Вычислите массовую долю кислоты в полученном растворе.
29. К 250 г 12%-го раствора гидроксида калия добавили твердый КОН и после перемешивания получили 20%-й раствор. Сколько граммов твердой щёлочи добавили?
30. К 300 г 15%-го раствора хлорида калия добавили твёрдый хлорид калия, после перемешивания получили 25%-й раствор. Сколько граммов твёрдой соли добавили?
31. В 200 г воды растворили 10 г медного купороса (пятиводного сульфата меди). Чему равна массовая доля сульфата меди в полученном растворе?
32. В 200 г воды растворили 85,8 г кристаллической соды (десятиводного карбоната натрия). Чему равна массовая доля карбоната натрия в полученном растворе?

33. Сколько граммов семиводного кристаллогидрата потребуется для приготовления 200 г 12%-го раствора сульфата магния? Примите $A_r(\text{Mg}) = 24$.
34. Сколько граммов 10%-го раствора серной кислоты надо добавить к 120 г 30%-го раствора этого же вещества, чтобы получить 16%-й раствор?
35. Навеску соли массой 20 г растворили в 200 г воды. Раствор оставили в открытой посуде. Через несколько дней масса раствора уменьшилась по сравнению с исходной на 10 г. Вычислите массовую долю соли в исходном и полученном растворах.
36. Какой объем 65%-го раствора, имеющего плотность 1,4 г/мл, нужно добавить к 50 мл 30%-го раствора плотностью 1,2 г/мл, чтобы получить 50%-ый раствор?
37. Вычислите массовую долю поваренной соли в растворе, полученном при смешивании 200 г 5%-го раствора и 300 г 8%-го раствора поваренной соли.
38. Сколько миллилитров 65%-го раствора (плотность 1,4 г/мл) нужно добавить к 50 мл 30%-го раствора (плотность 1,2 г/мл), чтобы получить 50%-ый раствор?
39. Выразите в массовых процентах состав сплава, содержащего 40 мол.% Ag и 60 мол.% Au.
40. Выразите в массовых и мольных процентах состав халькопирита (CuFeS_2).
41. Сколько граммов серебра нужно добавить к 34,15 г золота, чтобы получить сплав, содержащий 25 мол.% серебра.
42. В первом сплаве содержание меди составляет 70%, а во втором – 40%. В каком отношении надо взять эти сплавы, чтобы получить из них новый сплав, который содержит 50% меди?
43. Сплав массой 36 кг содержит 45% меди. Сколько меди нужно добавить, чтобы новый сплав содержал 60% меди?
44. Даны два куска с различным содержанием олова. Первый, массой 300 г, содержит 20% олова. Второй, массой 200 г, содержит 40% олова. Сколько процентов олова будет содержать сплав, полученный из этих кусков.

45. Определите содержание олова в сплаве, полученном при сплавлении 300 г 20%-го сплава и 200 г 40%-го сплава.
46. Относительная плотность газовой смеси, состоящей из углекислого газа и гелия, по метану равна 2. После пропускания смеси над раскаленным углем объемная доля углекислого газа составила 14%. Вычислить объемную долю газовых компонентов в конечной смеси.
47. Объемная доля аргона в воздухе 0,9%. Какой объем воздуха необходим для получения 5 л аргона?
48. При разделении воздуха было получено 224 л азота. Какие объемы кислорода и углекислого газа были получены при этом?
49. Объемная доля метана в природном газе составляет 92%. Какой объем этой газовой смеси будет содержать 4,6 мл метана?
50. Смешали 6 л кислорода и 2 л углекислого газа. Найдите объемную долю каждого газа в полученной смеси.
51. Анализ атмосферы Венеры показал, что в 50 мл венерианского «воздуха» содержится 48,5 мл углекислого газа и 1,5 мл азота. Рассчитайте объемные доли газов в атмосфере планеты.
52. Сколько граммов растворенного вещества содержится в:
- а) 2 л 0,1 М раствора Na_2CO_3 ;
 - б) 100 мл 0,4 н. раствора CaCl_2 ;
 - в) 1,8 л 0,5 н. раствора ZnSO_4 ;
 - г) 200 мл 1,2 н. раствора H_3PO_4 .
53. Какую массу сульфата хрома (II) нужно взять для приготовления 3 л 0,5 н. раствора и 0,5 М растворов?
54. Сколько граммов карбоната натрия нужно взять для приготовления 200 мл 0,2 н. раствора?
55. 10 г гидроксида натрия растворили в воде, и объем раствора довели до 333,3 мл. Определите молярную концентрацию полученного раствора.

56. В лаборатории имеется 36,5%-я соляная кислота. Из неё надо приготовить 600 мл 0,5 М соляной кислоты. Сколько граммов 36,5%-го раствора для этого понадобится?
57. В лаборатории имеется 2 М раствор серной кислоты. Из него надо приготовить 245 г 10%-го раствора серной кислоты. Сколько миллилитров 2 М раствора для этого понадобится?
58. Сколько граммов азотной кислоты содержится в 2 л ее 0,1 н. раствора?
59. В каком объёме 1 М раствора серной кислоты содержится 4,9 г растворенного вещества?
60. Плотность 26%-ного раствора гидроксида калия равна 1,24 г/мл. Какова молярность раствора?
61. Какой объем 40%-ого раствора соляной кислоты плотностью 1,19 г/мл нужно взять для приготовления 0,5 л 0,1 н. раствора.
62. Какой объем 98%-ого раствора серной кислоты плотностью 1,84 г/мл нужно взять для приготовления 3 л 0,1 н. раствора?
63. Сколько миллилитров 8%-ного раствора серной кислоты плотностью 1,055 г/мл потребуется для приготовления 5 л 0,1 н. раствора?
64. Найти массовую процентную концентрацию децинормального раствора сернистой кислоты плотностью 1,1 г/мл.
65. Какой объем 30%-го раствора азотной кислоты плотностью 1,3 г/мл нужно взять для приготовления 500 мл сантимолярного раствора?
66. Какой объем 98%-ого раствора серной кислоты плотностью 1,84 г/мл нужно взять для приготовления 100 мл 0,5 н. раствора?
67. Какой объем 39%-ого раствора соляной кислоты плотностью 1,19 г/мл нужно взять для приготовления 200 мл 0,3 М раствора?
68. Вычислите молярную концентрацию серной кислоты в растворе с массовой долей H_2SO_4 87,7%. Плотность раствора составляет 1,8 г/мл.
69. 1,0 л 8,0% раствора сульфата натрия (плотность $\rho = 1,07$ г/мл) упарили вдвое (по объему). Определите молярную концентрацию раствора.

70. Вычислите массовую долю ортофосфорной кислоты в ее 10,4 М растворе. Плотность раствора составляет 1,5 г/мл.
71. Определите массовую долю HCl в растворе соляной кислоты ($C_m = 8,0$ М), плотность которого $\rho = 1,23$ г/мл.
72. Какова молярная концентрация раствора, полученного при смешивании 0,8 л 1,5 М NaOH и 0,4 л 0,6 М NaOH?
73. Определите молярную и нормальную концентрацию 50%-ного раствора серной кислоты плотностью 1,4 г/мл.
74. На нейтрализацию 180 мл 0,25 н. раствора кислоты пошло 60 мл раствора гидроксида калия. Какова нормальность щелочного раствора?
75. На нейтрализацию 100 мл раствора серной кислоты израсходовано 120 мл 0,2 н. раствора едкого натра. Какова нормальность серной кислоты?
76. Для нейтрализации 10 мл раствора гидроксида бария потребовалось 20 мл раствора соляной кислоты, содержащей 0,73 г кислоты в 1 л. Определите нормальность раствора гидроксида бария.
77. К 250 мл 1,6 н. раствора H_2SO_4 добавили 400 мл 0,35 н. раствора NaOH. Сколько мл 0,25 н. раствора KOH дополнительно потребуется для нейтрализации кислоты?
78. Чему равна эквивалентная масса щелочи, если на нейтрализацию 8 г её пошло 2 л 0,1 н. раствора кислоты?
79. Для нейтрализации раствора, содержащего 2,25 г кислоты, потребовалось 25 мл 2 н. раствора щелочи. Найдите эквивалентную массу кислоты.
80. Сколько миллилитров 0,1 н. раствора щелочи потребуется для нейтрализации 100 мл 0,5 н. раствора кислоты?

Раздел 3. Строение вещества

3.1. Строение атома. Периодический закон и периодическая система

Д.И. Менделеева.

Согласно современным представлениям, атом является сложной системой.

Атом – это наименьшая, химически неделимая частица, являющаяся носителем химических свойств химического элемента. Атом состоит из положительно заряженного ядра и движущихся вокруг него электронов.

Ядра атомов состоят из элементарных частиц двух видов – протонов и нейтронов.

Протон (p) – стабильная элементарная частица в составе атомного ядра с положительным зарядом, по абсолютной величине равным заряду электрона. Масса протона приблизительно равна атомной единице массы (1,00728 а.е.м.).

Нейтрон (n) – элементарная незаряженная частица в составе ядра атома, по массе равная массе протона.

Электрон (e) – элементарная отрицательная частица с массой, равной 1/1840 массы протона. Электрону присущи свойства как микрочастицы (масса покоя, заряд), так и свойства микроволны (способность к интерференции и дифракции).

Нуклоны – протоны и нейтроны – частицы, образующие ядро атома. Число протонов (обозначается Z) определяет заряд ядра.

Сумма числа протонов Z и нейтронов N дает массу атома (A):

$$A = Z + N.$$

Число электронов в атоме (Э) равно значению положительного заряда ядра (Z), т.е. числу протонов в ядре. Поэтому атом в целом электронейтрален, (Э = Z = порядковый № элемента).

Пользуясь периодической системой Д. И. Менделеева (ПСЭ), можно определить точное число элементарных частиц в атоме. Например, элемент *хлор* имеет порядковый номер 17, массовое число (атомная масса) 35.

Следовательно, в ядре 17 протонов и 18 нейтронов ($35-17=18$), вокруг ядра вращается 17 электронов.

В природе встречаются атомы одного химического элемента (с одинаковым зарядом ядра), но отличающиеся массовыми числами. Такие атомы называются *изотопами*. Изотопы есть почти у всех химических элементов. Массовое число элемента – это средняя величина массовых чисел всех его природных изотопов с учетом их распространенности. Например, элемент *хлор* имеет 2 изотопа: $^{35}_{17}\text{Cl} - 75,43\%$ и $^{37}_{17}\text{Cl} - 24,57\%$. Следовательно, относительная масса атома хлора, приблизительно, равна: $35 \cdot 0,7543 + 37 \cdot 0,2457 = 35,49$ а.е.м.

Таким образом, *химический элемент* – это атомы одного вида с одинаковым положительным зарядом ядра. Положение элемента в периодической системе определяется зарядом ядра его атома. **Главной характеристикой атома**, а значит, и элемента, является положительный заряд ядра. В ходе химических реакций ядра атомов не изменяются, химические свойства элементов полностью определяются строением электронной оболочки атома.

Атомная орбиталь (АО) – область пространства вокруг ядра атома, в которой вероятность пребывания электрона достаточно высока (90%).

Состояние электрона в атоме характеризуется набором четырех *квантовых чисел*.

1. **Главное квантовое число, n** . С точки зрения модели Резерфорда – Бора, главное квантовое число соответствует номеру орбитали (орбиты), на которой находится электрон ($n = 1$ – ближайшая орбиталь к ядру, $n = 2$ – следующая и т. д.). В соответствии с современными представлениями главное квантовое число определяет размеры АО: чем меньше значение n , тем больше область наиболее вероятного пребывания электрона около ядра атома. Так как энергия электрона меняется дискретно, квантами, термин «орбиталь» аналогичен термину «энергетический уровень».

Энергетический уровень – это совокупность энергетических состояний электрона в атоме, характеризующихся одним и тем же значением квантового числа n .

Максимальное число электронов на данном энергетическом уровне определяется по формуле $2n^2$. Максимальное число электронов на первом уровне – 2, на втором – 8, на третьем – 18 и т.д.

2. Орбитальное квантовое число l определяет форму атомной орбитали

АО	s	p	d	f
l	0	1	2	3

Орбитальное квантовое число l принимает целочисленные значения от 0 до $(n - 1)$. Главному квантовому числу n соответствует n значений орбитальных квантовых чисел. Совокупность орбиталей одинаковой формы (с одинаковым l) на данном энергетическом уровне образует *энергетический подуровень*.

Энергетический подуровень – совокупность энергетических состояний электрона в атоме, характеризующихся одним и тем же значением орбитального квантового числа l .

Таким образом, на первом энергетическом уровне ($n = 1$) существует только s -подуровень; на втором ($n = 2$) существуют s - и p -подуровни; на третьем ($n = 3$) – s -, p - и d -подуровни и т.д.

3. Магнитное квантовое число, m_l . Магнитное квантовое число m_l связано с ориентацией АО в пространстве.

Значение m_l меняется от $-l$ до $+l$. Число значений магнитного квантового числа зависит от орбитального квантового числа и равно $(2l + 1)$.

4. Спиновое квантовое число, m_s . Электрон имеет собственные магнитный и механический моменты, которые объединили общим названием «спин». Поэтому введено четвертое квантовое число – магнитное спиновое число m_s . Оно принимает значения $+1/2$ и $-1/2$.

На каждой АО может одновременно находиться не больше двух электронов. Если на одной АО находятся два электрона, то они отличаются спиновыми квантовыми числами.

- **Принцип Паули:** в атоме не может быть двух электронов с одинаковым значением всех четырех квантовых чисел, то есть, в атоме нет даже двух электронов, которые находились бы в одинаковом квантовом состоянии.

Электронная конфигурация атома – распределение электронов по атомным орбиталям.

При схематическом изображении электронной конфигурации атомов одна атомная орбиталь обозначается квадратиком, а электрон – стрелкой \uparrow . Пара противоположно направленных стрелок соответствует двум электронам с противоположными спинами на одной атомной орбитали:

\square – квантовая ячейка

\uparrow – электрон

$\uparrow\downarrow$ – пара электронов с противоположными спинами

Правила заполнения электронами электронных оболочек атомов

- **Правило Хунда (Гунда).** Устойчивому состоянию атома соответствует максимально возможное число неспаренных электронов на каждом подуровне. Например, на $2p$ -подуровне нужно разместить три электрона ($2p^3$):

$\uparrow\uparrow\uparrow$ – правильно (суммарный спин равен $3/2$);

$\uparrow\downarrow\uparrow$ – неправильно (суммарный спин равен $1/2$).

- **Правило Клечковского.** Атомные орбитали заполняются электронами в порядке возрастания суммы главного и орбитального квантовых чисел ($n + l$). При одинаковых значениях суммы ($n + l$) сначала заполняются орбитали с наименьшим значением n .

Это правило отражено следующей таблицей.

Таблица 7. Заполнение орбиталей в соответствии с правилом Клечковского.

Атомные орбитали	Квантовые числа										
	1s	2s	2p	3s	3p	4s	3d	4p	5s	4d	5p
n	1	2	2	3	3	4	3	4	5	4	5
l	0	0	1	0	1	0	2	1	0	2	1
$n + l$	1	2	3	3	4	4	5	5	5	6	6

Отклонения от правила Клечковского: полностью и наполовину заполненные подуровни (d^{10} , d^5 , f^{14} , f^7) обладают повышенной устойчивостью.

${}_{24}\text{Cr}$: должно быть $3d^4 4s^2$, реально – $3d^5 4s^1$,

${}_{29}\text{Cu}$: должно быть $3d^9 4s^2$, реально – $3d^{10} 4s^1$.

- **Принцип наименьшей энергии.** При заполнении электронами электронных оболочек каждый электрон располагается так, чтобы значение его энергии было минимальным.

Таким образом, стабильному состоянию электрона в атоме отвечает минимальное значение его энергии. Любое другое его состояние является возбуждённым, нестабильным, из которого электрон самопроизвольно переходит в состояние с более низким уровнем энергии.

В зависимости от того, какой энергетический подуровень заполняется электронами последним, элементы подразделяют на четыре типа (семейства):

- ***s-элементами*** называются элементы, в атомах которых электронами заполняется s -подуровень внешнего энергетического уровня. Общая электронная формула для элементов этого семейства: ns^{1-2} . На s -подуровне максимально возможно наличие только 2 электронов, поэтому в каждом периоде периодической системы имеется только 2 s -элемента. Эти элементы составляют главные подгруппы I и II групп периодической системы. Всего 14 s -элементов;

- ***p-элементы*** характеризуются заполнением p -подуровня внешнего энергетического уровня. Их общая электронная формула: $ns^2 p^{1-6}$. Элементы этого семейства составляют главные подгруппы III – VIII групп и шесть

последних элементов каждого со 2-го по 6-ой периоды периодической системы. Всего 36 *p*-элементов;

- ***d*-элементы** – это семейство элементов, в атомах которых идет заполнение *d*-подуровня второго снаружи уровня, при этом на внешнем энергетическом уровне имеется один (чаще два) электрона.

Общая электронная формула: $(n-1)d^{1-10}ns^{1-2}$. Это семейство составляют элементы побочных подгрупп I – VIII, в больших периодах (с 4-го по 6-ой) находятся по 10 элементов между *s*- и *p*-элементами. Известно 40 *d*-элементов;

- ***f*-элементы** отличаются тем, что в атомах этих элементов электроны заполняют *f*-подуровень третьего снаружи уровня, а на внешнем энергетическом уровне сохраняется два электрона. Общая электронная формула: $(n-2)f^{1-14}ns^2$. В периодической системе эти элементы выделены в виде самостоятельных рядов: *лантаноиды* и *актиноиды* (по 14 элементов). Всего 28 *f*-элементов.

Ионы – заряженные частицы, образующиеся при потере или приобретении электронов атомами или группами химически связанных атомов. **Катионы** – положительно заряженные ионы, **анионы** – отрицательно заряженные ионы.

Энергия ионизации – энергия, необходимая для отрыва электрона от нейтрального атома элемента (\mathcal{E}) и превращения его в положительно заряженный ион (\mathcal{E}^+): $\mathcal{E}^0 - \bar{e} \rightarrow \mathcal{E}^+$.

Энергия сродства к электрону – энергия, которая выделяется или поглощается при присоединении электрона к атому и превращении его в отрицательно заряженный ион (\mathcal{E}): $\mathcal{E}^0 + \bar{e} \rightarrow \mathcal{E}^-$.

Энергия ионизации и энергия сродства к электрону измеряются в кДж/моль.

Электроотрицательность (\mathcal{EO}) характеризует способность атома в молекуле притягивать к себе электроны.

Валентные электроны – электроны, которые принимают участие в образовании химических связей данного атома с другими атомами.

Для s - и p -элементов валентными являются электроны внешнего энергетического уровня, для d -элементов валентными являются электроны внешнего энергетического уровня и электроны d -предвнешнего энергетического уровня.

Для f -элементов валентными являются электроны внешнего энергетического уровня, электроны d -предвнешнего энергетического уровня и электроны f -подуровня третьего снаружи энергетического уровня.

Валентность – это способность атомов одного элемента присоединять к себе определенное число атомов других элементов.

Валентность элемента определяется числом неспаренных электронов в атоме, так как именно неспаренные электроны принимают участие в образовании химической связи между атомами в молекулах соединений.

Максимальное число валентных электронов элемента соответствует номеру группы. Промежуточные валентные состояния элемента определяются числом неспаренных валентных электронов.

Периодический закон – один из основных законов природы и важнейший закон химии (1869 г). Обнаружив связь между свойствами химических элементов и их атомными массами, Д. И. Менделеев сформулировал **Периодический закон**: свойства элементов, а также формы и свойства их соединений находятся в периодической зависимости от величины атомной массы элемента.

Современная формулировка периодического закона:

Свойства химических элементов, а также формы и свойства их соединений находятся в периодической зависимости от величины заряда ядра их атомов (и электронной структуры их атомов).

На основании Периодического закона Д. И. Менделеев составил периодическую систему элементов, графическим отражением которой является периодическая таблица. Каждый химический элемент занимает в периодической таблице строго определенное место, имеет свой порядковый номер и название. Периодическая система состоит из периодов и групп.

Физический смысл порядкового номера: он соответствует заряду ядра атома и суммарному количеству электронов в нем.

Период – горизонтальный ряд периодической таблицы, в котором элементы расположены в порядке возрастания зарядов ядер их атомов. Номер периода совпадает со значением главного квантового числа.

Физический смысл номера периода: Он соответствует числу энергетических уровней, заполняемых электронами, в атомах элементов, составляющих период. В периодической системе семь периодов. Номер периода обозначен арабскими цифрами. Первый, второй и третий периоды (1, 2, 3) состоят из одного ряда и называются малыми. Четвертый, пятый, шестой и седьмой периоды (4, 5, 6 и 7) состоят из двух рядов и называются большими.

В *малых периодах* с ростом положительного заряда ядер атомов возрастает число электронов на внешнем уровне (от 1 до 8). Это объясняет изменение свойств элементов: в начале периода находятся щелочной металл, затем металлические свойства постепенно ослабевают и усиливаются неметаллические свойства.

В *больших периодах* (с 4-го по 7-ой) с ростом заряда ядер заполнение уровней электронами происходит сложнее: после полного заполнения *s*-подуровня у щелочноземельных металлов, происходит заполнение *d*-подуровня предвнешнего уровня у десяти элементов. После чего электроны заполняют *p*-подуровень внешнего уровня, заполнение последнего завершается у благородных газов.

Четвертый и пятый периоды состоят из 18 элементов.

В атомах элементов шестого и седьмого периодов после *d*-элементов лантана ($Z=57$) и актиния ($Z=89$) начинается заполнение *f*-подуровней 14 электронами, соответственно, четвертого и пятого энергетических уровней. Шестой период состоит из 32 элементов, при этом 14 *f*-элементов (лантаноиды) вынесены в отдельный ряд. Седьмой период также состоит из 32 элементов. Отдельный ряд представлен 14 *f*-элементами седьмого периода (актиноиды).

Группа – вертикальный ряд (столбец) в периодической системе. Всего в таблице 8 групп.

Физический смысл номера группы: Он соответствует высшей валентности элементов, составляющих группу, т.е. номер группы указывает максимальное число электронов, которые могут участвовать в образовании химических связей. Группы делятся на *подгруппы*: главную и побочную. Такое деление основано на различии в заполнении электронами энергетических уровней. У элементов главных подгрупп заполняются *s*-подуровни (это *s*-элементы) или *p*-подуровни (*p*-элементы) внешних уровней. У элементов побочных подгрупп заполняется *d*-подуровень второго снаружи уровня (*d*-элементы). Таким образом, в каждой подгруппе объединены элементы, атомы которых имеют сходную электронную структуру. Они называются *полными электронными аналогами*, проявляют одинаковые химические свойства. Элементы главной и побочной подгрупп являются *неполными электронными аналогами*, их свойства одинаковы только при максимальной валентности, равной номеру группы.

Изменение свойств химических элементов в группе: с ростом заряда ядра (направление в группе сверху вниз) металлические свойства элементов в каждой подгруппе усиливаются, а неметаллические – ослабевают. Причиной тому является ослабление связи электронов внешнего уровня с ядром по мере увеличения радиуса атома.

Итак, каждый химический элемент периодической системы имеет свой адрес: период, группу, подгруппу, порядковый номер.

Например, бром Br – это химический элемент 4-го периода VII группы, главной подгруппы, порядковый номер 35.

Физический смысл периодического закона заключается в том, что с увеличением порядкового номера периодическая повторяемость свойств элементов обусловлена периодической повторяемостью строения внешнего электронного слоя, от которого зависят эти свойства. Элементы с

повторяющейся электронной конфигурацией валентных уровней входят в состав одной подгруппы.

Пример 1. Напишите электронную конфигурацию атома марганца.

Решение: Порядковый номер марганца равен 25. Это означает, что число электронов в атоме равно 25. Электроны располагаются на четырех уровнях, т. к. марганец относится к четвертому периоду периодической системы элементов. Поскольку марганец входит в побочную подгруппу, то число электронов на внешнем уровне равно двум. На первом энергетическом уровне могут располагаться только два электрона на s-орбитали ($1s^2$). На втором уровне – два электрона на одной s-орбитали и шесть электронов – на трех p-орбиталях ($2s^22p^6$). На третьем уровне тринадцать электронов располагаются на трех видах орбиталей: $3s^23p^63d^5$. Два электрона последнего энергетического уровня располагаются на 4s-орбитали. Последовательность заполнения орбиталей электронами находится в соответствии с принципом наименьшей энергии: ${}_{25}\text{Mn} - 1s^22s^22p^63s^23p^63d^54s^2$.

Пример 2. Охарактеризуйте химический элемент фосфор

Решение: 1. P – фосфор.

2. Порядковый номер – 15. Элемент находится в 3 периоде, в V группе A (главной) подгруппе.

3. $Z=15$ (заряд ядра), $M=31$ (массовое число), $e=15$ (число электронов), $p=15$ (число протонов), $n=31-15=16$ (число нейтронов).

4. ${}_{15}\text{P} 1s^22s^22p^63s^23p^3$ – электронная конфигурация, валентные электроны $3s^23p^3$.

5. Основное состояние

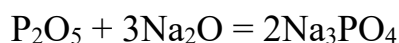
3p	↑	↑	↑
3s	↑↓		

Возбужденное состояние

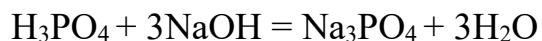
3d	↑				
3p	↑	↑	↑		
3s	↑				

6. p-элемент, неметалл.

7. Высший оксид – P_2O_5 – проявляет кислотные свойства:



Гидроксид, соответствующий высшему оксиду – H_3PO_4 , проявляет кислотные свойства:



8. Минимальная степень окисления «-3», максимальная – «+5»

Пример 3. Указать положение элемента в Периодической системе и дать краткую характеристику свойств, если окончание электронной формулы его:

а) $6s^2$; б) $5s^14d^5$; в) $4p^3$.

Решение: а) Это элемент главной подгруппы второй группы шестого периода – барий. Относится к s-элементам. Максимальная степень окисления «+2». Металл (два электрона на внешнем слое). Оксид BaO и гидроксид Ba(OH)₂ имеют основной характер.

б) Это элемент побочной подгруппы (заполняется d-подуровень) шестой группы пятого периода. Высшая степень окисления «+6». Высший оксид MoO₃ носит кислотный характер, ему соответствует кислота H₂MoO₄. Mo – d-элемент.

в) Это – p-элемент главной подгруппы пятой группы четвертого периода – мышьяк. Неметалл. Высшая степень окисления «+5», низшая «-3». Высший оксид As₂O₅ и соответствующий гидроксид HAsO₃ носят кислотный характер. Соединение с водородом – AsH₃.

Пример 4. Пользуясь периодической системой элементов, напишите формулы высших оксидов и летучих водородных соединений элементов, порядковые номера которых 7, 12, 35.

Решение: ${}^7\text{N}$ – азот, находится в главной подгруппе V группы, следовательно, его высшая степень окисления равна +5 в кислотном оксиде N₂O₅, в азотной кислоте HNO₃ и в её солях (нитратах). Минимальной степени окисления -3 соответствует летучее водородное соединение NH₃ – аммиак.

Для углерода ${}_{12}\text{C}$, находящегося в главной подгруппе IV группы максимальная степень окисления равна +4 в кислотном оксиде CO₂, в угольной кислоте H₂CO₃, минимальная степень окисления равна -4 в летучем водородном соединении CH₄ (метан).

${}_{35}\text{Br}$ – бром, элемент VII группы главной подгруппы имеет максимальную степень окисления +7 в кислотном оксиде Br_2O_7 . Минимальную степень окисления -1 в HBr – бромоводороде, летучем водородном соединении.

Пример 5. Запишите электронную конфигурацию иона Mg^{2+} .

Решение: $\text{Mg}^0 - 2\bar{e} = \text{Mg}^{2+}$. Удаляются внешние электроны. Электронная конфигурация атома $\text{Mg}^0 - 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$. Электронная конфигурация иона магния - $1s^2 2s^2 2p^6$.

Пример 6. Напишите уравнение реакции образования соединения, в состав которого входят только ионы элементов с конфигурацией внешних электронов $3s^2 3p^6$.

Решение: Электронная конфигурация $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ соответствует ионам K^+ и Cl^- . Хлорид калия может быть получен из простых веществ: $2\text{K} + \text{Cl}_2 = 2\text{KCl}$

Пример 7. Являются ли марганец и хлор электронными аналогами. Почему? Напишите электронные конфигурации атомов этих элементов.

Решение: Электронные конфигурации атомов этих элементов следующие:

$\text{Cl} - 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$; $\text{Mn} - 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$.

Характер заполнения последних энергетических подуровней разный. Таким образом, хлор и марганец не являются электронными аналогами.

Пример 8. Расположите в ряд по возрастанию неметаллических свойств следующие элементы: Si, S, Cl, P. Дайте обоснованный ответ.

Решение: В каждом периоде слева на право по мере увеличения заряда ядра и заполнения электронами р-орбиталей внешнего энергетического уровня наблюдается постепенное уменьшение радиуса атомов, возрастание энергии ионизации и электроотрицательности. В соответствии с этим в периодах слева направо происходит увеличение неметаллических свойств элементов.

$\text{Si} \quad \text{P} \quad \text{S} \quad \text{Cl}$
—————→
ряд по возрастанию неметаллических свойств

Пример 9. Исходя из положения металла в Периодической системе, объясните, какой из двух гидроксидов является более сильным основанием: $\text{Mg}(\text{OH})_2$ или

$\text{Ba}(\text{OH})_2$; $\text{Sr}(\text{OH})_2$ или $\text{Cd}(\text{OH})_2$?

Решение: Ba и Mg являются элементами одной группы и имеют схожее электронное строение: $\text{Ba} \dots 6s^2$, $\text{Mg} \dots 3s^2$. Различие в том, что валентные электроны Mg расположены на третьем квантовом уровне, а Ba – на шестом. Поэтому у Ba сильнее выражены металлические свойства, чем у Mg (энергия ионизации уменьшается сверху вниз, атомный радиус увеличивается от Mg к Ba, связь электронов с ядром ослабевает, атом Ba легче отдает электроны, металлические свойства усиливаются). Следовательно, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ – более сильное основание, чем $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Cd и Sr являются элементами одного периода (пятого) и одной группы (II). Но Cd – элемент побочной подгруппы, а Sr – главной. Электронная формула атомов – ${}_{38}\text{Sr} \dots 4s^2 4p^6 5s^2$ и ${}_{48}\text{Cd} \dots 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2$. Общим у этих элементов является наличие на внешнем уровне двух электронов. Но у Sr перед ними находится восьмиэлектронная оболочка, а у Cd – восемнадцатиелектронная. Атомный радиус Sr больше, чем у Cd, а, следовательно, энергия ионизации меньше, т. е. атом Sr легче отдает два электрона, чем атом Cd, металлические свойства у Sr выражены сильнее. Таким образом, $\text{Sr}(\text{OH})_2$ – более сильное основание, чем $\text{Cd}(\text{OH})_2$.

Задачи для самостоятельного решения

1. Укажите, какие значения могут принимать квантовые числа электронов, которые располагаются на $3s$ -подуровне.
2. Укажите, какие значения могут принимать квантовые числа электронов, которые располагаются на $2p$ -подуровне.
3. У каких элементов валентные электроны имеют квантовые числа: а) $n = 3, l = 1$; б) $n = 5, l = 0$.
4. Определите по правилу Клечковского последовательность заполнения энергетических подуровней, характеризующихся суммой $(n + l)$, равной: а) 5; б) 6.
5. Изобразите электронные конфигурации атомов, укажите тип (s -, p -, d -) элементов:

а)	б)	в)	г)	д)	е)
хлор	кремний	алюминий	сера	кальций	железо
бром	титан	скандий	селен	цинк	кобальт
марганец	германий	иттрий	хром	стронций	никель

6. Написать электронные формулы элементов с порядковыми номерами: а) 16; б) 22; в) 29; г) 32; д) 35 е) 55. К каким электронным семействам они относятся? На каких энергетических уровнях и подуровнях находятся их валентные электроны?

7. Установите распределение электронов по энергетическим уровням и подуровням и укажите тип (*s*-, *p*-, *d*-) элементов: а) бериллий, азот, неон; б) хлор, алюминий, натрий.

8. Могут ли свободные невозбужденные атомы иметь следующие электронные конфигурации: а) s^2p^5 ; б) s^1p^1 ; в) s^2p^8 ; г) s^1 ? Дайте обоснованный ответ.

9. Каково максимально возможное число неспаренных *d*-электронов в атоме?

10. Какое из приведенных ниже состояний является возбужденным состоянием атома: а) $1s^22s^22p^63s^23p^2$ или $1s^22s^22p^63s^13p^3$; б) $1s^22s^22p^63s^1$ или $1s^22s^22p^53s^2$?

11. Порядковый номер элемента: а) 24; б) 27; в) 33; г) 38; д) 52; е) 64; ж) 74; з)

82. Составьте электронную формулу атома и определите период, группу и подгруппу, электронное семейство, высшую степень окисления, формулу высшего оксида и его характер.

12. Написать полную электронную формулу элемента: а) № 32; б) № 42; в) № 50; г) № 57. К какому электронному семейству он относится? Нарисовать энергетическую диаграмму электронных состояний в его атоме в основном и возбужденном состояниях.

13. Напишите электронную формулу элемента № 33. К какому классу (семейству) элементов он относится? Укажите распределение электронов по орбиталям внешнего энергетического уровня, определите валентные возможности атома и укажите электронные аналоги.

14. Опишите элемент: а) № 21; б) № 34; в) № 53; г) № 82, укажите его валентные возможности в нормальном и возбужденном состоянии.

15. Опишите элемент: а) № 31; б) № 49; в) № 52; г) № 53. Укажите его электронные аналоги и валентные возможности в нормальном и возбужденном состоянии. С чем связана аналогия свойств?
16. Электронные формулы атомов элементов заканчиваются: а) $5p^3$; б) $3d^3$; в) $4p^4$; г) $5s^2$; д) $6p^4$; е) $4p^5$. Определите место в Периодической системе и дайте характеристику его свойств.
17. По данным о распределении валентных электронов найдите элемент, укажите его тип: а) $2s^1$; б) $2s^22p^4$; в) $3s^23p^6$; г) $4s^2$; д) $4s^24p^2$; е) $3d^14s^2$; ж) $3d^74s^2$; з) $5s^25p^5$.
18. Укажите элемент и его место в Периодической системе, если окончание электронной формулы имеет вид: а) $\dots4s^23d^3$; б) $\dots4s^23d^2$; в) $\dots5s^24d^3$; г) $\dots4s^23d^{10}$; д) $\dots5s^24d^1$; е) $\dots5s^24d^{10}5p^2$. Составьте полную электронную формулу атома этого элемента, определите его валентные возможности, укажите электронные аналоги.
19. Напишите электронную формулу элемента: а) № 14; б) № 31. К какому классу (семейству) элементов он относится? Укажите распределение электронов по орбиталям внешнего энергетического уровня, определите валентные возможности атома и укажите электронные аналоги.
20. Указать место элемента в Периодической Системе (№ группы и периода исходя из электронной формулы), написать его полную электронную формулу, если краткая имеет вид: а) $[\text{Kr}]5s^14d^5$; б) $[\text{Kr}]7s^26d^15f^7$; в) $[\text{Kr}]5s^24d^{10}5p^4$; г) $[\text{Ne}]4s^2$; д) $[\text{Ar}]4s^23d^3$; е) $[\text{Ar}]4s^23d^{10}4p^2$. К какому семейству относится этот элемент?
21. Изобразите электронно-графическое строение атомов фтора и хлора согласно принципам Паули, наименьшей энергии и правилу Хунда. Для какого из атомов максимальная валентность не соответствует номеру группы и почему?
22. На примере атомов теллура и вольфрама покажите различие в электронных конфигурациях атомов элементов главных и побочных групп.

23. Сравнить валентные возможности: а) кислорода и серы; б) фтора и брома; в) кислорода и селена; г) азота и сурьмы, составить их полные электронные формулы.
24. При помощи квантовых ячеек проанализируйте строение атомов: а) кислорода и теллура; б) азота и фосфора; в) азота и мышьяка, сравните их валентные возможности.
25. Изобразите на схеме электронные конфигурации следующих ионов: а) Al^{3+} ; б) S^{2-} ; в) K^{+} ; г) Br^{-} . Среди перечисленных ионов найдите ионы с идентичной электронной конфигурацией. Электронным конфигурациям атомов, каких элементов соответствует конфигурация всех этих ионов?
26. Какова электронная конфигурация следующих частиц: а) атом криптона Kr; б) ион алюминия Al^{3+} ; в) ион стронция Sr^{2+} ; г) бромид-ион Br^{-} ; д) селенид-ион Se^{2-} е) ион иттрия Y^{3+} ?
27. Приведите примеры ионов, у которых электронная конфигурация такая же, как: а) атома ксенона Xe; б) у ионов брома Br^{-} ; в) у ионов натрия Na^{+} .
28. Перечислите все возможные частицы с конфигурацией внешнего энергетического уровня $3s^23p^6$.
29. Определите электронную конфигурацию ионов: Va^{2+} , Te^{2-} , Fe^{2+} , Zn^{2+} .
30. Электронная конфигурация атомов неона такая же, как и электронная конфигурация ионов нескольких элементов. Приведите примеры таких ионов.
31. У какого элемента II группы Mg или Sr сильнее выражены металлические свойства? Сравните основные свойства образуемых ими гидроксидов.
32. У какого элемента V группы N или P сильнее выражены неметаллические свойства? Охарактеризуйте характер образуемых ими гидроксидов.
33. Путем сравнения алюминия и хлора покажите различия свойств *p*-элементов, расположенных по левую и правую стороны диагонали бор-астат.
34. На примере марганца и хлора покажите сходство *d*-элементов и *p*-элементов, расположенных по левую сторону диагонали бор-астат.

35. Основываясь на положении элемента в Периодической системе, напишите формулы хромовой и ванадиевой кислот, высших оксидов олова, вольфрама, технеция.
36. Чем объясняется резкое различие в химических марганца и хлора – элементов одной группы Периодической системы?
37. Объясните, как изменяются кислотно-основные свойства высших гидроксидов в ряду элементов: а) Na – Mg – Al – Si; б) C – Si – Pb; в) Sc – Y – La.
38. Расположите в ряд по возрастанию металлических свойств следующие элементы: Li, K, Na, Rb. Подтвердите ответ примерами.
39. Объясните тенденцию изменения радиуса атомов, энергии ионизации и электроотрицательности у атомов элементов: а) одного периода; б) одной подгруппы.
40. Расположите названия элементов в порядке: а) увеличения радиусов атомов; б) увеличения значений энергии ионизации; в) увеличения значений электроотрицательности:
- а) сера, теллур, селен, полоний, кислород;
 - б) магний, фосфор, сера, хлор, алюминий;
 - в) магний, кальций, цезий, бериллий, барий;
 - г) фтор, хлор, астат, йод, бром;
 - д) калий, мышьяк, кальций, бром, германий.
41. Из данного перечня элементов выберите электронные аналоги: кремний, фосфор, олово, титан, бериллий. Какие из них не являются полными аналогами? Ответ обоснуйте.
42. Из данного перечня элементов выберите электронные аналоги: скандий, алюминий, магний, иттрий, стронций. Какие из них не являются полными аналогами? Ответ обоснуйте.
43. В Периодической системе химических элементов найдите электронные аналоги: а) серы; б) ванадия; в) селена.

44. Электронная конфигурация валентного слоя атома элемента $4s^24p^4$. Назовите этот элемент, составьте формулы его высшего оксида и водородного соединения. Дайте им названия.

45. В Периодической системе прослеживается вертикальное, горизонтальное и диагональное сходство элементов. Определите тип сходства в ряду элементов: а) S, Se, Te; б) Na, K, Rb, Cs; в) B, Si; г) Be, Al; д) Fe, Co, Ni. Приведите факты, указывающие на сходство этих элементов в тех или иных ситуациях.

3.2. Химическая связь

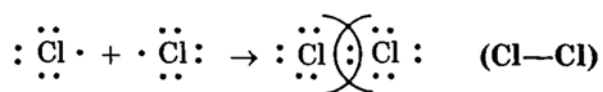
В настоящее время для описания ковалентной связи в молекулах применяются два квантово-механических метода: метод валентных связей (ВС) и метод молекулярных орбиталей (МО).

Химическая связь – совокупность сил, обуславливающая взаимодействие атомов или ионов друг с другом в химическом соединении.

Ковалентная связь – это связь между атомами, возникающая за счет образования общих связывающих пар.

Различают следующие механизмы **образования** ковалентной связи:

а) обменный – общая связывающая электронная пара образуется неспаренными электронами исходных атомов. Например, при образовании молекулы хлора:



б) донорно-акцепторный – общая связывающая электронная пара предоставляется одним атомом (донором электронной пары), другой атом предоставляет вакантную атомную орбиталь.



Известны два механизма **разрыва** ковалентной связи:

а) гомолитический – симметричный разрыв связи, приводит к образованию свободных радикалов;

Свободные радикалы – это частицы (атомы или молекулы), имеющие неспаренные электроны;

б) гетеролитический – несимметричный разрыв связи, приводит к образованию ионов.

Ковалентную связь можно классифицировать:

1. По кратности (по числу связывающих электронных пар):

а) одинарная (атомы связаны одной общей электронной парой). Например: $\text{H}-\text{H}$, $\text{Cl}-\text{Cl}$, $\text{H}-\text{Cl}$ и т.д. В молекулах H_2O , CH_4 , C_2H_6 все связи – одинарные ковалентные.

б) двойная (атомы связаны двумя общими электронными парами). В молекуле этилена $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ между углеродными атомами – двойная связь.

в) тройная (атомы связаны тремя общими электронными парами). Например: $\text{N}\equiv\text{N}$, $\text{HC}\equiv\text{CH}$ (в молекуле ацетилена между углеродными атомами).

2. По способу перекрывания атомных орбиталей:

а) σ -связь – ковалентная связь, при образовании которой область перекрывания атомных орбиталей находится на линии, соединяющей центры взаимодействующих атомов. Между каждой парой атомов может быть одна σ -связь. Одинарная связь – всегда σ -связь.

б) π -связь – ковалентная связь, при образовании которой области перекрывания атомных орбиталей располагаются по линии перпендикулярной линии, соединяющей центры взаимодействующих атомов (линии σ -связи). π -связь может только дополнять σ -связь в двойной (1 σ -связь и 1 π -связь) или тройной связи (1 σ -связь и 2 π -связи). В случае тройной связи две π -связи располагаются на взаимно перпендикулярных плоскостях.

3. По степени полярности:

а) ковалентная неполярная связь – связь между одинаковыми атомами, которые не отличаются электроотрицательностью; электронная пара находится симметрично относительно атомов, между которыми образуется. Например: Br—Br , H—H , $\text{N}\equiv\text{N}$.

б) ковалентная полярная связь – связь между атомами, которые отличаются электроотрицательностью. В данном случае общая электронная пара смещена к более электроотрицательному атому, на котором возникает избыточный частичный отрицательный заряд (δ^-). На атоме с меньшей электроотрицательностью возникает частичный положительный заряд (δ^+). Например: $\text{H}^{\delta+} \rightarrow \text{Br}^{\delta-}$.

Характеристиками ковалентной связи являются:

1. *Длина связи (l)* – межъядерное расстояние взаимодействующих атомов. Например, длина связи H—O в молекуле H_2O равна 0,096 нм.

2. *Энергия связи (E)* – это количество энергии, которое требуется для разрыва химических связей в веществе количеством 1 моль. Например, энергия связи в молекуле водорода ($E_{\text{H—H}}$) равна 436 кДж/моль. Следовательно, для разрыва всех связей в $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул H_2 потребуется 436 кДж.

3. *Валентный угол*, или угол связи – угол между ядрами атомов образующих связи. Например, валентный угол НОН в молекуле воды равен $104,5^\circ$, валентный угол в молекуле NH_3 равен $107,5^\circ$, валентный угол НСН в молекуле метана – $109,5^\circ$ и т.д.

4. *Насыщаемость* – способность атомов образовывать определенное число ковалентных связей.

Ковалентная связь между двумя атомами располагается таким образом, чтобы обеспечить максимальное перекрывание электронных облаков, то есть ковалентная связь имеет определенную *направленность* в пространстве.

5. *Полярность* связи. Степень полярности связи можно оценить по разности значений ЭО элементов, образующих соединение; по величине частичных положительных и отрицательных зарядов δ^+ и δ^- , возникающих на атомах в полярных молекулах; по величине дипольного момента.

Валентность – свойство атома данного элемента присоединять или замещать определенное число атомов другого элемента.

Валентность определяется:

- числом неспаренных электронов;
- числом неподеленных электронных пар;
- числом вакантных орбиталей на валентном слое атомов данного элемента.

Пример 1. Определим валентные возможности фосфора.

Решение: Электронная конфигурация внешнего энергетического уровня атома фосфора в стационарном состоянии – $3s^23p^3$. Электронная схема:

3p	↑	↑	↑
3s	↑↓		

В основном состоянии в атоме фосфора три неспаренных электрона, фосфор может быть трехвалентным (PCl_3 , PH_3). За счет неподеленной электронной пары по донорно-акцепторному механизму может быть образована еще одна ковалентная связь (например, в ионе фосфония PH_4^+). При возбуждении атома происходит распаривание s -пары, один из электронов переходит на d -подуровень.

3d	↑				
3p	↑	↑	↑		
3s	↑				

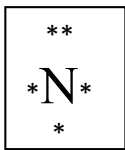
В этом случае в атоме фосфора пять неспаренных электронов и фосфор может быть пятивалентным (PF_5 , P_2O_5).

Следовательно, валентные возможности фосфора: III, IV, V.

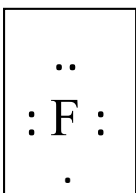
Пример 2. Составьте электронные формулы (формулы Льюиса) для следующих веществ: а) NF_3 ; б) N_2 ; в) CF_4 .

Решение: а) составим электронные формулы элементов азота и фтора. Электронная конфигурация валентного слоя азота: $2s^22p^3$. Таким образом, на

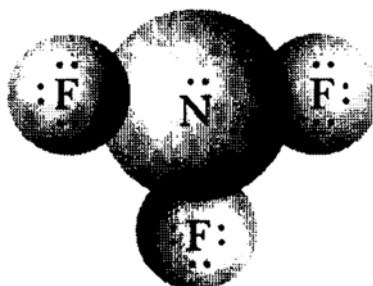
валентном слое атома азота находятся одна электронная пара и три неспаренных электрона:



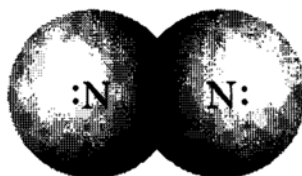
Электронная конфигурация валентного слоя атома фтора: $2s^2 2p^5$. На валентном слое атома фтора находятся три электронных пары и один неспаренный электрон:



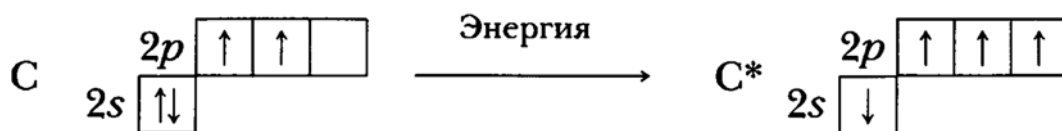
Центральным атомом в молекуле NF_3 является атом азота, вокруг которого располагаются три атома фтора. Ковалентные связи образуются за счет обобществления неспаренных электронов валентного слоя



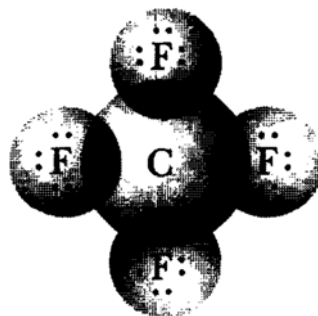
б) В молекуле N_2 связь образуется между двумя атомами азота. У каждого из них по три неспаренных электрона на валентном слое, поэтому образуется три ковалентных связи:



в) В молекуле CF_4 центральным атомом является атом углерода. Однако на валентном слое атома углерода всего два неспаренных электрона и электронная пара ($2s^2 2p^2$). Для того, чтобы атом углерода мог образовать четыре связи, атом должен перейти в возбужденное состояние:



Теперь в атоме углерода четыре неспаренных электрона на валентном слое, и он может образовать четыре ковалентных связи. Формула Льюиса для CF_4 выглядит следующим образом:



Пример 3. Как изменяется прочность связи Н–Э в ряду $\text{HF} \rightarrow \text{HCl} \rightarrow \text{HBr} \rightarrow \text{HI}$?

Решение: Для всех этих молекул схемы ВС одинаковы: имеется одна связь (σ -типа – $s-p_x$), и нет условий для образования других связей; поэтому та молекула будет прочнее, у которой длина связи будет наименьшей. В указанном ряду атомные радиусы ионов галогенов возрастают, что приводит к увеличению длины связей и их ослаблению. Таким образом, при переходе от фтора к йоду прочность связи Н–Э уменьшается (565, 431, 364, 297 кДж/моль соответственно).

Пространственная конфигурация молекул

Гибридизация АО – это взаимодействие различных по форме, но близких по энергии АО, их смешивание и выравнивание по форме и энергии.

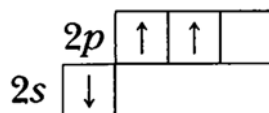
Гибридизация не является реальным физическим процессом. Это условный прием, позволяющий спрогнозировать структуру молекулы при помощи комбинации атомных орбиталей. Степени гибридизации и соответствующие им геометрические формы молекул представлены в Табл. 8. Таблица 8. Степень гибридизации и геометрическая форма молекул.

Число электронных пар атома А	Степень гибридизации центрального атома А	Расположение электронных пар	Валентный угол	Число связывающих электронных пар	Число неподеленных электронных пар	Геометрическая форма и состав молекулы	Примеры молекул
2	sp	Линейное	180°	2	0	Линейная AB_2	$BeH_2, BeCl_2$
3	sp^2	Треугольное	120°	3	0	Плоский треугольник AB_3	BF_3
				2	1	Угловая AB_2E	$SnCl_2$
4	sp^3	Тетраэдрическое	$109,5^\circ$	4	0	Тетраэдр AB_4	CH_4, CCl_4
				3	1	Тригональная пирамида AB_3E	NH_3, NF_3
				2	2	Угловая AB_2E_2	H_2O, OF_2

А, В – атомы, образующие молекулу; Е – неподеленная электронная пара.

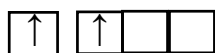
Пример 4. Определите геометрическую конфигурацию молекул: а) BF_3 ;
б) $BeCl_2$; в) NH_3 .

Решение: а) Молекула BF_3 . Центральный атом – В. Электронная конфигурация валентного слоя атома бора (в возбужденном состоянии) – $2s^1 2p^2$. Электронная схема:



Для образования трех σ -связей требуются три равноценные орбитали. Гибридизации подвергаются одна s - и две p -орбитали. Образуются три гибридных орбитали (ГО), ориентированные вдоль осей, идущих к вершинам равностороннего треугольника (см. рис. 2а). Молекула имеет плоскую треугольную конфигурацию. Валентный угол составляет 120° .

б) Молекулы BeCl_2 . Валентность бериллия в этом соединении равна II, что соответствует числу неспаренных электронов в возбужденном состоянии атома: $2s^1 2p^1$



2s 2p

В результате гибридизации 2s-орбитали и одной 2p-орбитали образуются две гибридные орбитали (см. рис. 2б), которые располагаются на одной линии (угол между орбиталями 180°).

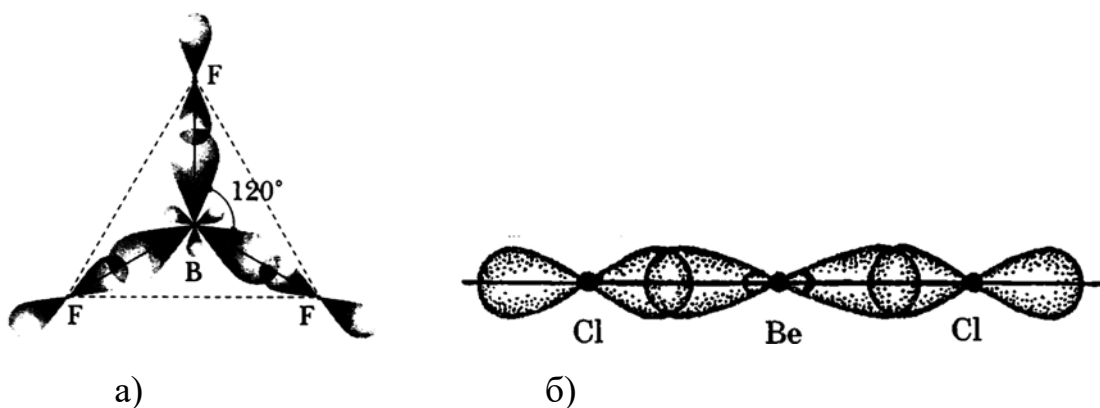
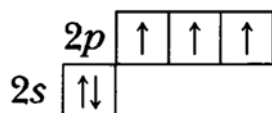


Рисунок 2. Схема образования связей в молекуле: а) BF_3 ; б) BeCl_2 .

в) Молекула NH_3 . Центральный атом – N. Электронная конфигурация валентного слоя атома азота – $2s^2 2p^3$. Электронная схема:



Требуется три равноценных орбитали для образования трех σ -связей, и одна такая же орбиталь должна быть занята неподеленной электронной парой. Следовательно, требуется всего четыре ГО. Гибридизации подвергаются одна s - и три p -орбитали. Образуется четыре ГО, ориентированные вдоль осей, идущих к вершинам тетраэдра (см. рис. 3). Одна из ГО занята неподеленной электронной парой. Геометрическая форма молекулы определяется конфигурацией σ -связей. В молекуле аммиака три σ -связи, а не четыре. Поэтому геометрическая форма молекулы не тетраэдр (как в молекуле метана CH_4), а треугольная пирамида, в одной из вершин которой расположен атом азота. Валентный угол в молекуле не тетраэдрический ($109^\circ 28'$), а $107^\circ 5'$

вследствие отталкивания электронов σ -связей от неподеленной электронной пары.

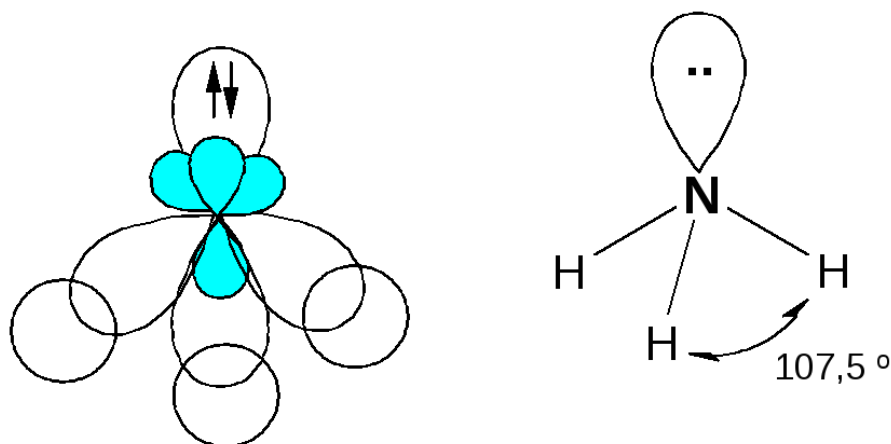


Рисунок 3. Схема образования связей в молекуле аммиака NH_3

Метод молекулярных орбиталей (МО)

По методу молекулярных орбиталей (МО) молекула рассматривается как единое целое, ядра атомов составляют каркас молекулы, а электроны атомов становятся общими для всей молекулы и располагаются на молекулярных орбиталях. Метод основан на следующих положениях:

1. Атомные орбитали могут образовывать молекулярные орбитали, если их энергии близки по величине и симметрия относительно оси связи одинакова.

2. МО образуются в результате сложения или вычитания АО. Поэтому метод МО более точно называется методом ЛКАО – МО по начальным буквам названия: «Линейная комбинация атомных орбиталей – молекулярная орбиталь».

3. Каждая МО характеризуется набором трех квантовых чисел. Четвертое (спиновое) квантовое число и принцип Паули определяют максимально возможное число электронов на МО. Так же, как и на АО, на одной МО не может быть больше двух электронов.

4. Число МО равно сумме АО реагирующих атомов.

5. Если МО образуется в результате сложения атомных орбиталей, то ее энергия будет ниже, чем энергия исходных АО. Такая орбиталь называется *связывающей молекулярной орбиталью*. В случае вычитания атомных орбиталей МО имеет большую энергию, чем атомные орбитали и называется *разрыхляющей*. Электрон, находящийся на связывающей орбитали, обеспечивает связь между атомами, стабилизирует молекулу, а электрон, находящийся на разрыхляющей орбитали, ослабляет связь между атомами.

6. Имеются σ - и π -молекулярные орбитали.

7. Заполнение молекулярных орбиталей происходит при соблюдении принципа Паули и правила Хунда по мере увеличения их энергии в такой последовательности:

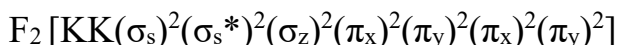
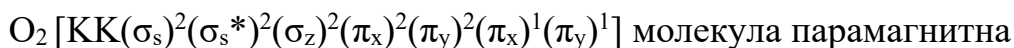
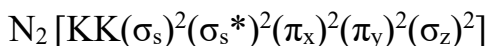
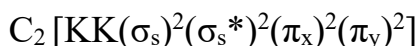
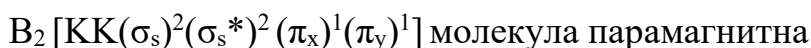
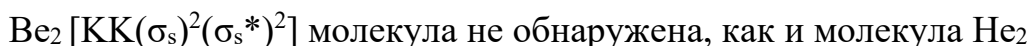
$$\sigma 1s < \sigma^* 1s < \sigma 2s < \sigma^* 2s < \sigma 2p_z < \pi 2p_x = \pi 2p_y < \pi^* 2p_x = \pi^* 2p_y < \sigma^* 2p_z$$

Значения энергии $\sigma 2p$ и $\pi 2p$ близки и для некоторых молекул (B_2 , C_2 , N_2) соотношение обратное приведенному: сначала $\pi 2p$ потом $\sigma 2p$.

8. Число связей (порядок связи) для двухатомных молекул равно половине разности между числом электронов на связывающих орбиталях и числом электронов на разрыхляющих орбиталях. Порядок связи может быть равен нулю (молекула не существует), целому или дробному положительному числу. При нулевой кратности связи молекула не образуется.

Если на МО имеются неспаренные электроны, то молекула парамагнитна, если все электроны спарены – диамагнитна.

Образование молекул из атомов элементов II периода может быть записано следующим образом (K – внутренние электронные слои):



$\text{Ne}_2 [\text{KK}(\sigma_s)^2(\sigma_s^*)^2(\sigma_z)^2(\pi_x)^2(\pi_y)^2(\pi_x)^2(\pi_y)^2(\sigma_z^*)^2]$ молекула не обнаружена

Пример 5. Используя методы ВС и МО, рассмотреть образование связей, указать их число, сравнить прочность молекул и молекулярных ионов: N_2 , N_2^+ , O_2 , O_2^+ .

Решение: *Метод ВС.* Молекулярный ион N_2^+ образован атомом азота N: $1s^2 2s^2 2p^3$ и ионом N^+ : $1s^2 2s^2 2p^2$. В образовании связей могут принимать участие три электрона $2p$ подуровня атома азота и два электрона $2p$ подуровня иона азота. В соответствии с методом ВС образуются две связи по обменному механизму: σ_{p-p} и π_{p-p} . Один электрон у атома азота на $2p$ подуровне остается свободным и не участвует в образовании связи.

В молекуле азота связь осуществляется тремя парами электронов, образуется тройная связь: одна σ_{p-p} и две π_{p-p} . В молекуле кислорода реализуется двойная связь: одна σ_{p-p} и одна π_{p-p} . Атом кислорода O: $1s^2 2s^2 2p^4$ и ион O^+ : $1s^2 2s^2 2p^3$ в молекулярном ионе O_2^+ также связаны двойной связью, при этом у атома кислорода остается на $2p$ -подуровне неподеленная электронная пара, а у иона – неспаренный электрон.

Оценивая сравнительную прочность рассмотренных молекул и ионов, следует ожидать, что N_2 – наиболее прочная частица, так как число связей в ней равно трем. Действительно, энергия связи в молекуле азота равна 940 кДж/моль. У остальных частиц число связей равно двум, и вывод о сравнительной прочности частиц, а также объяснить экспериментальные данные на основании метода ВС затруднительно (у N_2^+ и O_2^+ энергии связи близки и составляют 610 и 622 кДж/моль соответственно, у O_2 она значительно меньше – 494 кДж/моль).

Метод МО. Используя метод МО, распределим электроны, участвующие в образовании связей, по молекулярным орбиталям (рис. 4, 5).

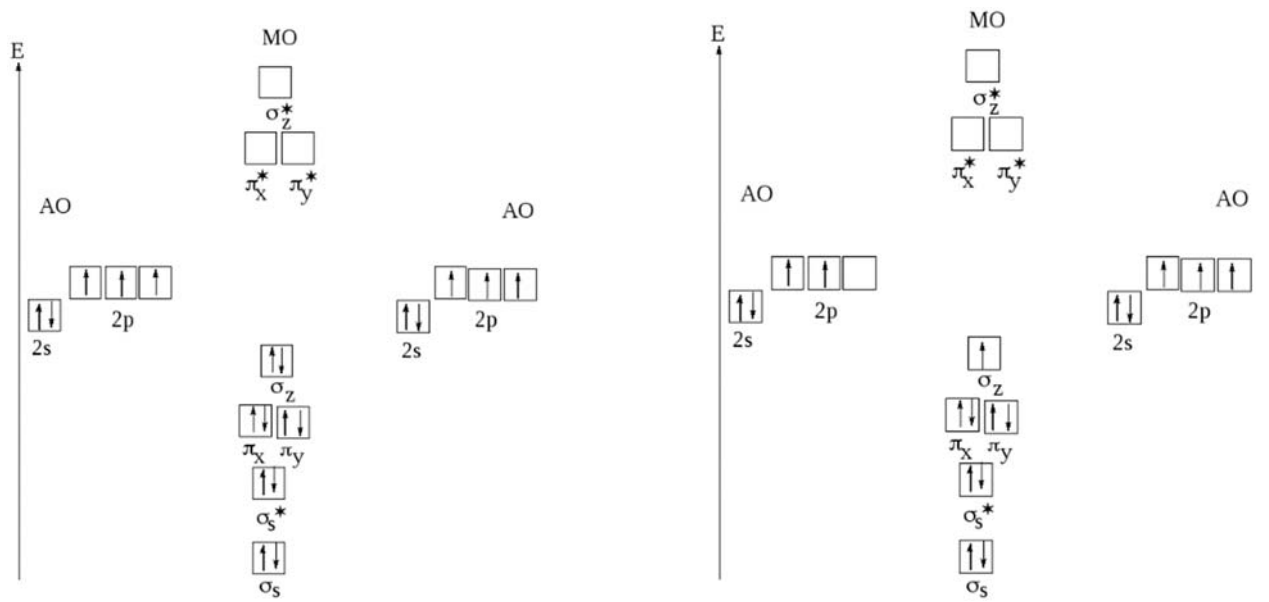


Рисунок 4. Молекулярные схемы для молекул N_2 и N_2^+ .

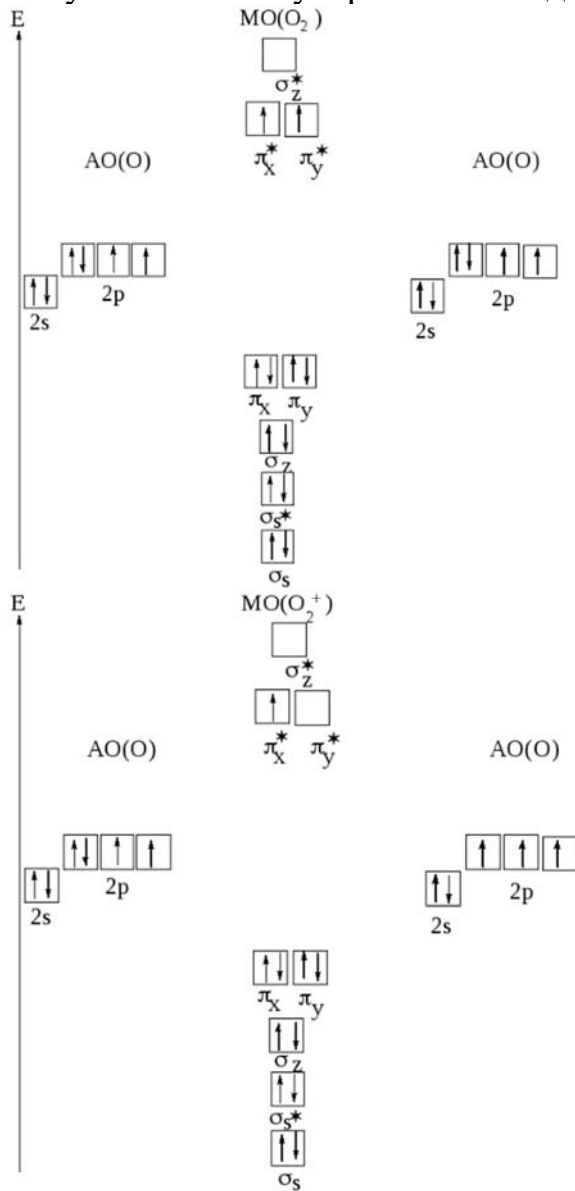


Рисунок 5. Молекулярные схемы для молекул O_2 и O_2^+ .

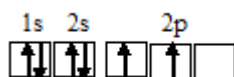
Из молекулярных схем следует, что порядок связи в молекуле азота равен 3, в молекулярных ионах N_2^+ , O_2^+ – 2,5, а в молекуле кислорода – 2. Эти величины соответствуют относительной прочности связей в рассмотренных молекулах.

Пример 6. Используя методы ВС и МО, охарактеризуйте магнитные свойства N_2 , N_2^+ , O_2 , O_2^+ .

Решение: Магнитные свойства молекул зависят от наличия или отсутствия у них свободных электронов. Известно, что если молекула имеет неспаренные электроны, то она парамагнитна. Если все электроны спарены, то молекула диамагнитна. На основании метода ВС следует, что парамагнитными будут N_2^+ и O_2^+ , имеющие неспаренные электроны, а молекулы N_2 и O_2 должны быть диамагнитными, так как у них все электроны спарены. В действительности молекула O_2 парамагнитна, что хорошо объясняется на основании метода МО (на двух разрыхляющих молекулярных орбиталях находится по одному неспаренному электрону).

Пример 7. Описать электронное строение молекулы CO с позиций методов ВС и МО.

Решение: а) *Электронное строение молекулы CO с позиции метода ВС.* Электронная конфигурация атома углерода $1s^2 2s^2 2p^2$, атома кислорода $1s^2 2s^2 2p^4$. Электронное строение их валентных орбиталей в невозбуждённом состоянии может быть представлено следующими графическими схемами: атом углерода:

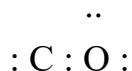


При возбуждении атом углерода переходит в состояние $1s^2 2s^1 2p^3$, а электронное строение его валентных орбиталей соответствует схеме:



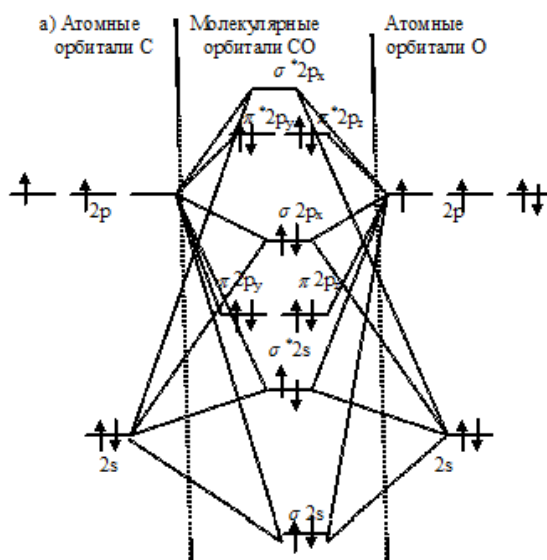
Два неспаренных электрона невозбуждённого атома углерода могут участвовать в образовании двух ковалентных связей по обычному механизму

с атомом кислорода, имеющем два неспаренных электрона, с образованием молекулы CO. Электронная схема CO:



б) *Электронное строение молекулы CO с позиции метода МО.*

Энергетическая схема образования молекулы CO:



Из приведённой схемы следует, что кратность связи в молекуле CO равна 3 [$(6 - 0)/2 = 3$]. Молекула CO не имеет неспаренных электронов на связывающих и разрыхляющих орбиталях, значит, она диамагнитна.

Ионная связь – связь, образующаяся между ионами противоположного знака в результате их электростатического взаимодействия.

Металлическая связь – химическая связь, возникающая в кристаллах металлов между атомами и ионами металлов в узлах кристаллической решетки и относительно свободными электронами – «электронным газом».

Водородная связь – нековалентное взаимодействие между значительно поляризованным атомом водорода и атомом с высокой электроотрицательностью (F, O или N) другой или той же молекулы.

Поляризованный атом водорода связан ковалентной связью с атомами F, O или N:



Задачи для самостоятельного решения

1. Укажите виды химической связи в молекулах H_2 , N_2 , HCl , NaCl , NH_4Cl .
2. Выберите из списка формулы веществ, в молекулах которых имеется неполярная ковалентная связь: SO_2 , CH_4 , H_2 , CO_2 , N_2 , S_8 , SCl_2 , SiH_4 , KCl , H_2O_2 .
3. Выберите из списка формулы веществ, в молекулах которых имеется полярная ковалентная связь: O_3 , P_2O_5 , P_4 , H_2SO_4 , CH_3OH , CsF , HF , HNO_3 , H_2 , Cl_2O_7 , N_2H_4 .
4. Выберите из списка формулы веществ с ионной связью: HCl , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, HNO_3 , NaNO_3 , CH_3COONa , KOH , HClO_4 , Na_2O , Na_2O_2 , H_2O_2 .
5. Расположите формулы веществ в порядке возрастания длины связи в их молекулах: а) H_2 , Br_2 , Cl_2 , HBr , I_2 ; б) F_2 , HF , Cl_2 , O_2 .
6. Как меняется полярность связи в ряду: $\text{HCl} - \text{H}_2\text{S} - \text{PH}_3$? Ответ обоснуйте.
7. Пользуясь значениями электроотрицательностей, укажите направление смещения электронных пар в молекулах: H_2O , Cl_2 , NH_3 , CO_2 , SiF_4 , HI .
8. Определите тип связи, укажите направление смещения по связи электронной плотности в следующих веществах:
 - а) оксид натрия, бромоводород, бромид калия, оксид брома (II), бром;
 - б) фторид лития, литий, фтор, фторид кислорода;
 - в) ортофосфорная кислота, ортофосфат калия, оксид фосфора (V), фосфор;
 - г) азотная кислота, нитрат натрия, аммиак, нитрат аммония.
9. Укажите виды химической связи в следующих молекулах: CH_3Br , CaO , I_2 , NH_4Cl . Каковы основные свойства данных видов связи?
10. Расположите в ряд по возрастанию полярности связи, следующие соединения: а) NaCl , NaI , NaBr , NaF ; б) K_2S , K_2O , KF , KCl .

11. Составьте электронные и графические формулы веществ: а) F_2 , HF , OF_2 ; б) Cl_2 , HCl , SCl_2 ; в) C_2H_6 , C_2ClF_5 , CH_3NO_2 , CH_3NH_2 .
12. Составьте электронные и графические формулы веществ: а) CH_4 ; б) $BeCl_2$; в) BF_3 ; г) NH_3 ; д) H_2O . Укажите направление смещения электронной плотности, определите тип химической связи и пространственную конфигурацию этих молекул.
13. Какая из молекул прочнее: Cl_2 , O_2 ?
14. Написать электронные формулы атомов Be и P в нормальном и возбужденном состояниях.
15. Написать электронные формулы атомов I , Si и S в возбужденном состоянии, предшествующем образованию ими соединений: ICl_3 , SiO_2 и SF_6 .
16. В рамках метода ВС сравнить валентные возможности атомов следующих элементов: а) C и Si ; б) N и P ; в) O и S ; г) F и Cl в основном и возбужденном состояниях.
17. Каков механизм образования химических связей в ионах: H_3O^+ , NH_4^+ , BF_4^- . Предложите схемы образования таких ионов из молекулы воды, аммиака и трифторида бора соответственно. Укажите валентность кислорода, азота и бора в этих ионах.
18. Сравните электронное и пространственное строение: а) NH_3 и NH_4^+ ; б) BF_3 и BF_4^- .
19. Сравнить способы образования ковалентных связей в молекулах CH_4 , NH_3 и в ионе NH_4^+ . Могут ли существовать ионы CH_5^+ и NH_4^{2+} ?
20. Укажите степень гибридизации центрального атома в молекулах или ионах: а) $SiCl_4$, OF_2 , NF_3 ; б) CO_2 , SO_2 , SO_3 ; в) NH_4^+ , BF_4^- , H_3O^+ ; г) $HCHO$, $COCl_2$. Какова пространственная конфигурация молекул перечисленных соединений?
21. Опишите структуру молекулы BF_3 и иона BF_4^- методом ВС.
22. МВС описать: а) молекулы CO и CO_2 , ион BCl_4^- ; б) молекулы N_2 и CH_4 , ион GaF_4^- ; в) молекулы AsH_3 и SO_3 , ион PH_4^+ ; г) молекулы BH_3 и SO_2 , ион $BeCl_4^{2+}$; д) молекулы H_2S и SiO , ион AlF_4^- ; е) молекулы CO_2 и F_2 , ион C_2^{2+} ; ж) молекулу N_2 и ион NH_4^+ , ион C_2^{2-} ; з) молекулы H_2Se и OF_2 , ион N_2^{2-} .

23. МВС описать молекулы HCl и MgBr_2 . Определить валентные возможности селена.
24. МВС описать молекулы CO и Br_2 . Определить валентные возможности Р.
25. Могут ли существовать: а) молекулы CH_4 , SiF_4 ; б) ионы SiF_6^{2-} , SF_6^{2-} ? Ответ обосновать с позиций метода ВС.
26. Используя метод ВС, рассмотрите образование химических связей, укажите их число и относительную прочность связей в молекулах: B_2 , C_2 , N_2 , O_2 , F_2 , Ne_2 .
27. Используя метод МО, установите порядок уменьшения энергии химической связи в частицах: NF^+ ; NF^- ; NF .
28. Какие из перечисленных молекул и молекулярных ионов могут существовать: а) H_2 , H_2^+ , He_2 , He_2^+ , LiH ; б) Be_2 , B_2 , N_2^+ , O_2^{2-} , O_2^- ; в) He_2 ; He_2^+ ; Be_2 ; Be_2^+ . Дайте пояснения, используя метод МО.
29. Распределите электроны на молекулярных орбиталях для молекул: а) B_2 ; б) N_2 . Определите кратность связи.
30. На основе метода МО объясните, почему не существует молекулы Ne_2 .
31. Методом валентных связей (ВС) и молекулярных орбиталей (ММО) опишите молекулы кислорода и азота. Сравните их устойчивость и магнитные свойства.
32. Опишите молекулу ZnCl_2 методом ВС и постройте энергетическую диаграмму для молекулы NO (ММО).
33. Рассмотрите строение молекул N_2 и O_2 методами ВС и МО. Определите порядок связи и магнитные свойства.
34. Опишите строение молекулы CO и устойчивого иона He^+ (используя положения метода молекулярных орбиталей).
35. Методом валентных связей (ВС) опишите молекулу CH_4 , а методом молекулярных орбиталей (ММО) - молекулу LiH .
36. Методом ВС опишите связь в молекуле фторида бериллия, методом МО – молекулу NO .

37. С использованием метода ВС опишите молекулу CH_4 , а методом МО – молекулу N_2 .
38. Рассмотрите строение молекул O_2 и CO методами ВС и МО. Определите порядок связи, устойчивость молекул и укажите магнитные свойства.
39. Рассмотрите строение молекулы O_2 методами ВС и МО. Определите кратность (порядок) связи и магнитные свойства.
40. Методом валентных связей (ВС) и молекулярных орбиталей (МО) опишите молекулы кислорода и азота. Сравните их устойчивость и магнитные свойства.
41. Методом валентных связей (ВС) опишите молекулу BF_3 , а методом молекулярных орбиталей (МО) - молекулу NO .
42. Рассмотрите строение молекул N_2 и O_2 методами ВС и МО. Определите порядок связи и сравните магнитные свойства.
43. Методом валентных связей (ВС) опишите молекулу ZnBr_2 , а методом молекулярных орбиталей (МО) - молекулу CO .
44. Рассмотрите строение молекулы кислорода методами ВС и МО. Определите кратность (порядок) связи и магнитные свойства. Почему энергия связи в молекулярном ионе O_2^+ больше, чем в молекуле O_2 ?
45. Приведите две схемы заполнения МО при взаимодействии двух АО с заселениями: а) электрон + электрон (1+1) и б) электрон + вакантная орбиталь (1+0). Определите ковалентность каждого атома и порядок связи. В каких пределах энергия связи? Какие из указанных связей в молекуле водорода H_2 и молекулярном ионе?
46. Приведите электронную конфигурацию молекулы NO по методу МО. Как изменяются магнитные свойства и прочность связи при переходе от молекулы NO к молекулярному иону NO^+ ?
47. Описать электронное строение молекул CO и CN с позиций методов ВС и МО. Какая из молекул характеризуется большей кратностью связи?
48. Рассмотреть с позиций метода МО возможность образования молекул B_2 , F_2 , BF . Какая из этих молекул наиболее устойчива?

49. Какая система является более стабильной: а) N_2 или N_2^+ ; б) O_2 или O_2^+ ; в) CN или CN^- ; г) NO , NO^+ или NO^- ? Ответ обоснуйте, используя метод МО.

50. Какие силы межмолекулярного взаимодействия называются диполь-дипольными (ориентационными), индукционными и дисперсионными? Объясните природу этих сил. Какова природа преобладающих сил межмолекулярного взаимодействия в каждом из следующих веществ: H_2O , HBr , Ar , N_2 , NH_3 ?

Раздел 4. Закономерности химических реакций

4.1. Основы химической термодинамики

Химическая реакция заключается в разрыве одних и образовании других связей, поэтому она сопровождается выделением или поглощением энергии в виде теплоты, света, работы расширения образовавшихся газов.

Раздел химии, посвященный исследованию изменения тепловой энергии, происходящей при химических реакциях, называется **термохимией**.

Термохимические расчёты основаны на применении закона Гесса, благодаря которому можно рассчитывать тепловые эффекты реакций, используя табличные данные. Термодинамика позволяет спрогнозировать может ли произойти реакция, будет ли этот процесс самопроизвольным, обратимым или необратимым. Задача химика – осуществить этот процесс, подобрав соответствующие условия.

Первый закон (первое начало) термодинамики – это всеобщий закон природы, закон сохранения и превращения энергии: *Энергия не исчезает и не возникает из ничего, а только превращается из одного вида в другой в строго эквивалентных соотношениях.*

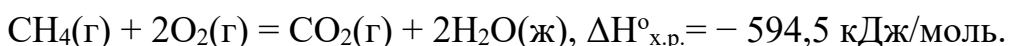
Частным случаем этого закона применительно к химическим реакциям является **Закон Гесса**: *Энтальпия реакции, т.е. тепловой эффект реакции, зависит только от природы и состояния исходных веществ и конечных продуктов и не зависит от пути, по которому протекает реакция.*

Энтальпия (H) – термодинамическая функция системы. Она отвечает энергетическому запасу (теплосодержанию) системы при изобарно-изотермических условиях ($P, T = \text{const}$). Абсолютное значение запаса энтальпии в системе измерить невозможно, поэтому определяется лишь изменение энтальпии (ΔH). Единицы измерения кДж/моль.

Величины теплоты и изменения энтальпии химической реакции эквивалентны по абсолютной величине и противоположны по знаку. Например, если процесс идет с выделением тепла ($Q > 0$), то энтальпия (теплосодержание системы) уменьшается ($\Delta H < 0$).

Тепловым эффектом химического процесса называется изменение энтальпии ($\Delta H_{\text{х.р.}}$), произошедшее при осуществлении этого процесса, отнесенное к одному молю вещества или одному молю эквивалентов вещества.

Термохимические уравнения – это уравнения, для которых указано значение энтальпии реакции и обязательно агрегатное состояние исходных веществ и продуктов реакции. Например, для реакции горения 1 моль метана термохимическое уравнение:



Энтальпию реакции можно определить, как экспериментально, так и путем расчета тепловых эффектов реакций, используя закон Гесса, даже в тех случаях, когда их непосредственно измерить невозможно. При термодинамических расчетах особенно важным является один из видов тепловых эффектов – теплота образования (энтальпия образования).

Теплота образования соединения ($\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}$) – это тепловой эффект реакции образования одного моля химического соединения из простых веществ при стандартных условиях (ΔH_{298}°). Энтальпия образования простых веществ принимается равной нулю. Числовые значения этой термодинамической функции для большинства веществ, взятых в различных агрегатных состояниях, приводятся в справочниках «Термодинамические константы веществ».

Стандартные условия: $P = 760 \text{ мм рт. ст.} = 101325 \text{ Па}$; $T = 298 \text{ К}$ или $t = 25^{\circ}\text{C}$; количество вещества $n = 1 \text{ моль}$.

В термохимических расчетах большое значение имеют следствия из закона Гесса.

***Первое следствие из закона Гесса:** Энтальпия реакции ($\Delta H_{\text{хр}}^{\circ}$) равна разности алгебраической суммы энтальпий образования ($\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}$) всех продуктов реакции и алгебраической суммы энтальпий образования ($\Delta H_{\text{обр}}^{\circ}$) всех исходных веществ с учетом соответствующих стехиометрических коэффициентов (n_i, n_j) в уравнении химической реакции:*

$$\Delta H^{\circ}_{\text{хр}} = \sum n_j \Delta H^{\circ}_{\text{обр}}(\text{продуктов}) - \sum n_i \Delta H^{\circ}_{\text{обр}}(\text{исходных веществ}).$$

Второе следствие из закона Гесса: Энтальпия прямой реакции ($\Delta H_{\text{пр}}$) численно равна энтальпии обратной реакции ($\Delta H_{\text{обр}}$), но с противоположным знаком:

$$\Delta H_{\text{пр}} = - \Delta H_{\text{обр}}.$$

В термохимических уравнениях в случае расчета энтальпии реакции при образовании 1 моль вещества допускается запись с дробными стехиометрическими коэффициентами.

Пример 1. Рассчитайте теплоту сгорания монооксида углерода, если теплоты образования $\text{CO}_{(\text{г})}$ и $\text{CO}_{2(\text{г})}$ равны -110,5 и -393,51 кДж/моль, соответственно.

Решение:

$$\text{CO}_{(\text{г})} + 1/2\text{O}_{2(\text{г})} = \text{CO}_{2(\text{г})}, \Delta H_{\text{хр}} = ?$$

$\Delta H^{\circ}_{\text{обр}}$	-110,5	0	-393,51	кДж/моль
---------------------------------	--------	---	---------	----------

Согласно формуле:

$$\begin{aligned} \Delta H^{\circ}_{\text{хр}} &= \sum n_j \Delta H^{\circ}_{\text{обр}}(\text{продуктов}) - \sum n_i \Delta H^{\circ}_{\text{обр}}(\text{исходных веществ}) = \\ &= -393,51 - (-110,5 + 0) = -283,01 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Пример 2. Исходя из теплоты образования газообразного диоксида углерода (CO_2) = -395,5 кДж/моль) и термохимического уравнения

$\text{C}_{(\text{графит})} + 2\text{N}_2\text{O}_{(\text{г})} = \text{CO}_{2(\text{г})} + 2\text{N}_2_{(\text{г})}$; $\Delta H^{\circ}_{298} = -557,5$ кДж. Вычислите теплоту образования $\text{N}_2\text{O}_{(\text{г})}$.

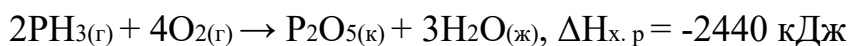
Решение: $\Delta H^{\circ}_{\text{хр}} = \sum n_j \Delta H^{\circ}_{\text{обр}}(\text{продуктов}) - \sum n_i \Delta H^{\circ}_{\text{обр}}(\text{исходных веществ}) =$
 $(\Delta H^{\circ}_{298}(\text{CO}_2) + 0) - (2 \Delta H^{\circ}_{298}(\text{N}_2\text{O}) + 0) \Rightarrow 2 \Delta H^{\circ}_{298}(\text{N}_2\text{O}) = \Delta H^{\circ}_{298}(\text{CO}_2) -$
 $\Delta H^{\circ}_{\text{хр}} = -393,5 - (-557,5) = 164 \text{ кДж}$

Следовательно, $\Delta H^{\circ}_{298}(\text{N}_2\text{O}) = 164/2 = 82 \text{ кДж/моль}$.

Пример 3. При сгорании 2 моль фосфористого водорода (фосфина) PH_3 образуется оксид фосфора P_2O_5 , вода и выделяется 2440 кДж. Определить энтальпию образования фосфина, если при образовании оксида фосфора (V) и воды выделяется, соответственно, 1548 кДж/моль и 286 кДж/моль.

Решение: 1. Составим уравнение реакции окисления фосфина, которая является экзотермической (согласно условию задачи, выделяется тепло), т.е.

$\Delta H_{x.p} = -2440$ кДж. Под формулами оксида и воды подписываем значения их энтальпий образования, указанных в условии:



$$\Delta H^\circ_{\text{обр}} \quad ? \quad 0 \quad -1548 \quad -286$$

2. Рассчитываем энтальпию образования PH_3 по закону Гесса:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ_{\text{хр}} &= \sum n_i \Delta H^\circ_{\text{обр}}(\text{продуктов}) - \sum n_i \Delta H^\circ_{\text{обр}}(\text{исходных веществ}) = \\ &= \Delta H^\circ_{\text{обр}}(\text{P}_2\text{O}_5) + 3\Delta H^\circ_{\text{обр}}(\text{H}_2\text{O}) - 2\Delta H^\circ_{\text{обр}}(\text{PH}_3) - 4\Delta H^\circ_{\text{обр}}(\text{O}_2) = \\ &= -1548 - 3 \cdot 286 - 2\Delta H^\circ_{\text{обр}}(\text{PH}_3) - 4 \cdot 0 = -2440 \text{ кДж} \end{aligned}$$

$$2\Delta H^\circ_{\text{обр}}(\text{PH}_3) = 2440 - 1548 - 858 = 34 \text{ кДж}$$

$$\Delta H^\circ_{\text{обр}}(\text{PH}_3) = 34 \text{ кДж} / 2 \text{ моль} = 17 \text{ кДж/моль.}$$

Пример 4. Рассчитайте теплоту фазового перехода ромбической (р) серы в моноклинную (м), если стандартная теплота сгорания ромбической серы равна $-297,5$ кДж/моль, а стандартная теплота сгорания моноклинной серы, соответственно, $-300,1$ кДж/моль.

Решение: Согласно закону Гесса, с термохимическими уравнениями можно поступать так же, как с алгебраическими, если в термохимических уравнениях тепловые эффекты соответствуют одинаковым условиям.



При вычитании второго уравнения из первого получаем термохимическое уравнение фазового перехода

$$\text{S}_{(\text{р})} = \text{S}_{(\text{м})}, \Delta H^\circ_3,$$

где $\Delta H^\circ_3 = \Delta H^\circ_1 - \Delta H^\circ_2 = +2,6$ кДж/моль.

Направление, в котором протекает химическая реакция, определяется совместным действием двух факторов: 1) тенденцией к переходу системы в состояние с наименьшей внутренней энергией (в случае изобарных процессов – с наименьшей энтальпией); 2) тенденцией к достижению наиболее вероятного состояния, т.е. состояния, которое может быть реализовано наибольшим числом равновероятных способов (микросостояний).

Мерой первой из этих тенденций для изобарных процессов служит изменение энтальпии в химической реакции: отрицательный знак ΔH указывает на уменьшение, а положительный – на возрастание энтальпии системы.

Мерой вероятности (неупорядоченности, беспорядка) состояния системы в термодинамике принято считать **энтропию (S)**. Энтропия – свойство системы в целом, а не отдельной частицы. Единица измерения энтропии – Дж/моль·К. Энтропия вещества в газообразном состоянии больше, чем его энтропия в жидком состоянии, а последняя больше энтропии этого вещества в твердом состоянии:

$$S_{\text{г}} > S_{\text{ж}} > S_{\text{т}}.$$

При повышении температуры энтропия системы возрастает, т.к. увеличивается неупорядоченность движения частиц, если $T_1 > T_2$, то $S_1 > S_2$. Энтропия системы при повышении давления уменьшается, т.к. снижается неупорядоченность движения частиц, если $P_1 > P_2$, то $S_1 < S_2$. Энтропия системы с увеличением её сложности повышается, т.к. возрастает число видов частиц и вариантов их расположения.

Для энергетической характеристики вещества при стандартных условиях, наряду со стандартной энтальпией (ΔH°_{298}), используют стандартную энтропию вещества (ΔS°_{298}), которая для простых веществ, в отличие от стандартной энтальпии не равна нулю. Энтропия всех веществ всегда больше нуля. Значения энтропии для стандартных состояний веществ приводятся в справочниках термодинамических величин.

Изменение стандартной энтропии в химических реакциях ($\Delta S^{\circ}_{\text{xp}}$) может быть рассчитано по уравнению, аналогичному для расчета энтальпии:

$$\Delta S^{\circ}_{\text{xp}} = \sum n_j \Delta S^{\circ}(\text{продуктов}) - \sum n_i \Delta S^{\circ}(\text{исходных веществ}).$$

Второй закон термодинамики. Энергия Гиббса

Второй закон (второе начало) термодинамики определяет направленность и пределы самопроизвольных процессов:

В изолированных системах самопроизвольно могут совершаться только такие необратимые процессы, при которых энтропия системы возрастает, т.е. $\Delta S > 0$.

В неизолированных системах направление самопроизвольного процесса определяют

- 1) стремление системы к достижению минимума энергии;*
- 2) стремление системы к максимуму энтропии, т.е. к неупорядоченности.*

Большинство химических реакций протекает при постоянном давлении и температуре (изобарно-изотермические условия). В этих условиях энергетическое состояние системы характеризуется энтальпией, а мерой неупорядоченности системы будет произведение её энтропии на температуру. Термодинамической функцией, учитывающей обе эти характеристики, является *энергия Гиббса (G)*:

$$G = H - T \cdot S.$$

Изменение свободной энергии химической реакции, протекающей при постоянном давлении и температуре, связано с изменениями энтальпии и энтропии соотношением:

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

Энергия Гиббса является критерием возможности протекания химической реакции при $P, T = const$:

- Любая самопроизвольно протекающая реакция, сопровождается уменьшением G, т.е. $\Delta G < 0$.*
- Когда реакция обратима (система находится в равновесии) $\Delta G = 0$.*
- При значениях $\Delta G > 0$ самопроизвольное протекание реакции невозможно.*

Подобно другим термодинамическим параметрам и функциям, характеризующим состояние системы, изменение энергии Гиббса в результате химической реакции вычисляют по уравнению:

$$\Delta G^{\circ}_{\text{хр}} = \sum n_j \Delta G^{\circ}(\text{продуктов}) - \sum n_i \Delta G^{\circ}(\text{исходных веществ}).$$

Соотношение энтальпийного и энтропийного вкладов.

Осуществлению реакции ($\Delta G < 0$) способствует выделение теплоты ($\Delta H < 0$) и возрастание неупорядоченности системы ($\Delta S > 0$).

Экзотермические реакции ($\Delta H_{\text{xp}} < 0$), сопровождающиеся увеличением в системе порядка (например, газообразные вещества превращаются в жидкие или твердые), т.е. ($\Delta S_{\text{xp}} < 0$), протекают при условии превышения абсолютного значения теплового эффекта реакции над абсолютным значением энтропийного вклада:

$$|\Delta H_{\text{xp}}| > |-T \cdot \Delta S_{\text{xp}}|.$$

Эндотермическая реакция ($\Delta H_{\text{xp}} > 0$) может протекать только в том случае, если энтропийный вклад $-T \Delta S_{\text{xp}}$ в результате значительного возрастания ΔS_{xp} преобладает над энтальпийным, т.е.:

$$|-T \cdot \Delta S_{\text{xp}}| > |\Delta H_{\text{xp}}|.$$

Такое соотношение этих величин возможно для реакций, в которых твердые и жидкие вещества превращаются в газообразные. При высоких температурах могут протекать реакции, неосуществимые без нагревания.

Эндотермические реакции с $\Delta H_{\text{xp}} > 0$ и $\Delta S_{\text{xp}} < 0$ невозможны ни при каких температурах.

Стандартное изменение энергии Гиббса реакции связано с константой равновесия реакции уравнением:

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

При подстановке значения $R = 8,31$ Дж/(моль·К) величина ΔG° выразится формулой

$$\Delta G^{\circ} = -2,3 \cdot 8,31 T \cdot \lg K = -191 T \cdot \lg K \text{ Дж/моль}$$

или

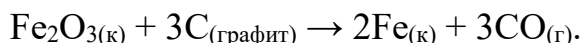
$$\Delta G^{\circ} = -0,0191 T \cdot \lg K \text{ кДж/моль}$$

Это уравнение дает возможность, зная ΔG° , вычислять константу равновесия, и, наоборот, по экспериментально найденному значению константы равновесия определять ΔG° реакции. Оно справедливо для любой температуры, но чаще применяется для 25°C (298 К); эта температура

принимается в качестве стандартной. Температура указывается при этом нижним индексом

$$\Delta G^{\circ}_{298} = -0,0191 \cdot 298 \cdot \lg K_{298} \text{ кДж/моль или } \Delta G^{\circ}_{298} = -5,69 \cdot T \cdot \lg K_{298} \text{ кДж/моль}$$

Пример 5. Вычислите стандартное изменение энергии Гиббса для реакции:



Протекает ли эта реакция самопроизвольно при 25°C? Вычислите стандартное изменение энтальпии (ΔH°) и энтропии (ΔS°) указанной реакции при этой температуре и проверить действительно ли $\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \cdot \Delta S^{\circ}$?

Решение: 1. Под формулами участников реакции подписываем значения их стандартных значений энтальпии, энтропии и свободной энергии Гиббса:

	$\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{к})} + 3\text{C}_{(\text{графит})} \rightarrow 2\text{Fe}_{(\text{к})} + 3\text{CO}_{(\text{г})}$				
$\Delta H^{\circ}_{\text{обр}}$	- 822	0	0	- 110	кДж/моль
ΔS°	90	6	27	198	Дж/моль·К
ΔG°	- 741	0	0	- 137	кДж/моль

2. Рассчитаем стандартное изменение энергии Гиббса для данной реакции, воспользовавшись уравнением:

$$\begin{aligned} \Delta G^{\circ}_{\text{хр}} &= \sum n_j \Delta G^{\circ}(\text{продуктов}) - \sum n_i \Delta G^{\circ}(\text{исходных веществ}) = \\ &= 2\Delta G^{\circ}(\text{Fe}_{(\text{к})}) + 3\Delta G^{\circ}(\text{CO}_{(\text{г})}) - \Delta G^{\circ}(\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{к})}) - 3\Delta G^{\circ}(\text{C}_{(\text{графит})}) = \\ &= 2 \cdot 0 + 3 \cdot (-137) - (-741) - 3 \cdot 0 = +330 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

3. Аналогично рассчитаем стандартные значения энтропии и энтальпии, соответственно, для этой реакции:

$$\begin{aligned} \Delta H^{\circ}_{\text{хр}} &= 2\Delta H^{\circ}_{\text{обр}}(\text{Fe}_{(\text{г})}) + 3\Delta H^{\circ}_{\text{обр}}(\text{CO}_{(\text{г})}) - \Delta H^{\circ}_{\text{обр}}(\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{т})}) - 3\Delta H^{\circ}_{\text{обр}}(\text{C}_{(\text{графит})}) \\ &= 2 \cdot 0 + 3 \cdot (-110) - (-822 + 2 \cdot 0) = +494 \text{ кДж/моль (реакция эндотермическая)} \\ \Delta S^{\circ}_{\text{хр}} &= 2\Delta S^{\circ}_{\text{обр}}(\text{Fe}_{(\text{к})}) + 3\Delta S^{\circ}_{\text{обр}}(\text{CO}_{(\text{г})}) - \Delta S^{\circ}_{\text{обр}}(\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{к})}) - 3\Delta S^{\circ}_{\text{обр}}(\text{C}_{(\text{графит})}) = \\ &= 2 \cdot 27 + 3 \cdot 198 - 90 - 6 = 552 \text{ Дж/моль·К} = 0,552 \text{ кДж/моль·К.} \end{aligned}$$

4. Проверим по полученным данным выполнимость уравнения

$$\Delta G^{\circ}_{\text{хр}} = \Delta H^{\circ}_{\text{хр}} - T \cdot \Delta S^{\circ}_{\text{хр}} = 494 - 298 \cdot 0,552 = 329,5 \text{ кДж/моль.}$$

Полученное значение равно рассчитанному ранее (пункт 1).

Самопроизвольное протекание данной реакции при 25°C невозможно, т.к. реакция эндотермическая, изменение энергии Гиббса больше нуля.

Пример 6. Вычислите стандартное изменение энергии Гиббса при 298 К и определите направление самопроизвольного протекания реакции



Если в момент смещения давление углекислого газа равно 1 атм.

Решение: Термодинамические функции образования веществ ($T = 298 \text{ К}$) берем из таблиц:

	$\Delta H^\circ_{\text{обр}}$ кДж/моль	$\Delta S^\circ_{\text{обр}}$ Дж/ моль·К
$\text{CaCO}_{3(\text{т})}$	- 1207	92
$\text{CaO}_{(\text{т})}$	- 635	40
$\text{CO}_{2(\text{г})}$	- 393	214

$$\Delta G^\circ_T = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$$

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= \sum n_j \Delta H^\circ_{\text{обр.}}(\text{продуктов}) - \sum n_i \Delta H^\circ_{\text{обр.}}(\text{исходных веществ}) = \\ &= [1 \cdot (-635) + 1 \cdot (-393)] - [1 \cdot (-1207)] = +179 \text{ (кДж)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S^\circ &= \sum n_j \Delta S^\circ_{\text{обр.}}(\text{продуктов}) - \sum n_i \Delta S^\circ_{\text{обр.}}(\text{исходных веществ}) = \\ &= [1 \cdot (40) + 1 \cdot (214)] - [1 \cdot (92)] = +162 \text{ (Дж/К)} \end{aligned}$$

$$\text{Отсюда } \Delta G^\circ_T = +179000 - 298 \cdot 162 = +130724 \text{ (Дж)}$$

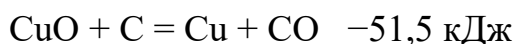
Так как в момент смещения все вещества находятся в стандартном состоянии, то $\Delta G = \Delta G^\circ_T > 0$, т.е. самопроизвольно может протекать обратная реакция, ведущая к уменьшению давления углекислого газа в системе.

Пример 7. Вычислите ΔH°_{298} , тепловой эффект и ΔG°_{298} при 298 К и постоянном давлении для реакции: $\text{CuO} + \text{C} = \text{Cu} + \text{CO}$, если $\Delta H^\circ_{\text{обр}}$ $\text{CuO}_{(\text{т})}$ (-162,0 кДж/моль), а $\text{CO}_{(\text{г})}$ (-110,5 кДж/моль), $\Delta G^\circ_{\text{обр}}$ $\text{CuO}_{(\text{т})}$ (-129,4 кДж/моль), а $\text{CO}_{(\text{г})}$ (-137,1 кДж/моль) при 298 К.

Решение: 1. Вычисляем ΔH°_{298} и тепловой эффект реакции

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ_{298} &= \sum n_j \Delta H^\circ_{\text{обр.}}(\text{продуктов}) - \sum n_i \Delta H^\circ_{\text{обр.}}(\text{исходных веществ}) = \\ &= \Delta H^\circ_{\text{обр.}}(\text{CO}) - \Delta H^\circ_{\text{обр.}}(\text{CuO}) = -110,5 - (-162,0) = 51,5 \text{ кДж} \end{aligned}$$

Поскольку значение энтальпии реакции равно по величине, но обратно по знаку ее тепловому эффекту при постоянных температуре и давления, то термохимическое уравнение реакции запишется следующим образом:



Полученное значение ΔH°_{298} положительно, но мало по абсолютной величине. Поэтому оно не может служить критерием направления протекания реакции даже при невысоких температурах, тем более, что в рассматриваемом случае в результате реакции изменяется число молекул газов.

2. Вычисляем ΔG°_{298} реакции.

$$\Delta G^{\circ}_{298} = \Delta G^{\circ}_{\text{обр}}(\text{CO}) - \Delta G^{\circ}_{\text{обр}}(\text{CuO}) = -137,1 - (-129,4) = -7,7 \text{ кДж}$$

Полученное значение ΔG°_{298} тоже мало по абсолютной величине, но отрицательно. Оно указывает на возможность протекания реакции в прямом направлении при стандартных условиях, но не дает оснований для выводов о ее направлении при условиях, отличающихся от стандартных.

В данном примере разные знаки ΔH°_{298} и ΔG°_{298} объясняются возрастанием числа молекул газов и связанным с этим увеличением энтропии. Именно поэтому оказывается возможным самопроизвольное протекание эндотермической реакции восстановления меди.

Пример 8. Вычислите константу равновесия реакции: $\text{NH}_3 + \text{HCl} \leftrightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$, если $\Delta G^{\circ}_{\text{обр}} \text{NH}_3$ (-16,7 кДж/моль), HCl (-94,8 кДж/моль) и NH_4Cl (-203,2 кДж/моль) при 298 К.

Решение: 1. Прежде всего, определим ΔG°_{298} реакции.

$$\begin{aligned} \Delta G^{\circ}_{298} &= \Delta G^{\circ}_{\text{обр}}(\text{NH}_4\text{Cl}) - [\Delta G^{\circ}_{\text{обр}}(\text{NH}_3) + \Delta G^{\circ}_{\text{обр}}(\text{HCl})] = \\ &= -203,2 - (-16,7 - 94,8) = -91,7 \text{ кДж} \end{aligned}$$

2. Теперь найденное значение ΔG°_{298} подставляем в уравнение

$$\Delta G^{\circ}_{298} = -5,69 \cdot T \cdot \lg K_{298}$$

и получаем $-91,7 = -5,69 \cdot \lg K_{298}$, отсюда $\lg K_{298} \approx 16$,

т.е. $K_{298} = 1/[\text{NH}_3][\text{HCl}] \approx 10^{16}$

Большое значение найденной константы показывает, что при стандартной температуре равновесие $\text{NH}_3 + \text{HCl} \leftrightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$ сильно смещено вправо. Таким образом, при 25⁰С хлорид аммония – устойчивое соединение.

Пример 9. Для реакции $\text{H}_{2(\text{г})} + \text{I}_{2(\text{г})} \leftrightarrow 2\text{HI}_{(\text{г})}$ константа равновесия, выраженная через мольно-объемные концентрации газообразных веществ, равна 50 при

444⁰ С. Определите направление самопроизвольного протекания процесса, если исходная смесь имеет следующий состав: $C(H_2) = 2$ моль/л, $C(I_2) = 5$ моль/л и $C(HI) = 10$ моль/л.

Решение: $\Delta G_T = -RT \cdot \ln K + RT \cdot \ln [C(HI)/C^0] / [C(H_2)/C^0][C(I_2)/C^0] =$
 $= -8,314(\text{Дж/ моль} \cdot \text{К}) \cdot 717(\text{К}) \cdot 2,3[\lg 50 - \lg(10^2/2 \cdot 5)],$

так как $C^0 = 1$ моль/л.

$$\Delta G_T = -8,314 \cdot 717 \cdot 2,3 \lg 5 = -9583 \text{ (Дж)}.$$

Направление самопроизвольного протекания процесса соответствует прямой реакции.

Задачи для самостоятельного решения

Обычно в задачах тепловые эффекты и теплоты образования являются стандартными, если нет специальных оговорок, и соответствуют 298 К.

1. Теплоты сгорания жидкого бензола и газообразного ацетона равны $-3267,7$ и $-1299,6$ кДж/моль соответственно. Найдите теплоты образования $C_6H_{6(ж)}$ и $C_2H_{2(г)}$, а также тепловой эффект реакции синтеза бензола из ацетилен, если теплоты образования $CO_{2(г)}$ и $H_2O_{(ж)}$ равны -393 и -286 кДж/моль соответственно.

2. Теплота образования этилена $C_2H_{4(г)}$ равна $52,3$ кДж/моль. Зная теплоты образования $CO_{2(г)}$ и $H_2O_{(ж)}$, найдите теплоту сгорания этилена.

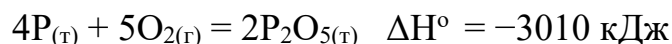
3. На основании термохимического уравнения разложения карбоната кальция:



рассчитайте, какое количество теплоты необходимо затратить на разложения:

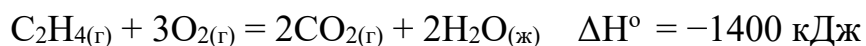
а) 2,5 моля; б) 10 г; в) 1 кг карбоната кальция.

4. На основании термохимического уравнения горения фосфора:



рассчитайте массу сгоревшего фосфора, если в результате реакции выделилось: а) 75,25 кДж; б) 301 кДж; в) 45150 кДж теплоты

5. На основании термохимического уравнения горения этилена:



рассчитайте количество теплоты, которое выделится при сгорании этилена:

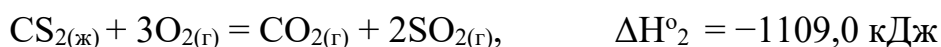
а) массой 5,6 г; б) объемом 10,8 л (н.у.).

6. При взаимодействии навески натрия массой 9,2 г с серой выделилось 74,06 кДж теплоты. Составьте термохимическое уравнение реакции взаимодействия натрия с серой.

7. В результате сгорания 11,2 л (н.у.) сероводорода (H_2S , газ) в избытке кислорода выделилось 280,85 кДж теплоты. Составьте термохимическое уравнение горения сероводорода.

8. Тепловые эффекты образования хлоридов алюминия и меди (II) соответственно равны 704,2 кДж/моль и 215,6 кДж/моль. Составьте термохимическое уравнение реакции алюминия с хлоридом меди.

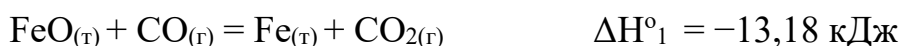
9. Рассчитайте теплоту образования $\text{CS}_{2(\text{ж})}$, на основании следующих термохимических уравнений:



10. Теплоты образования Fe_2O_3 и Al_2O_3 равны $-821,3$ и $-1675,0$ кДж/моль соответственно. Определите тепловой эффект реакции восстановления 2 моль Fe_2O_3 металлическим алюминием.

11. Теплоты сгорания графита и алмаза равны соответственно $-394,6$ и $-395,3$ кДж/моль. Найдите теплоту фазового перехода графита в алмаз.

12. Вычислите тепловой эффект реакции восстановления $\text{FeO}_{(\text{т})}$ газообразным водородом на основании следующих термохимических уравнений:

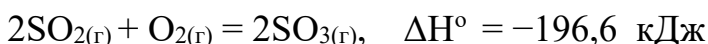


13. Найдите тепловой эффект реакции разложения $\text{BaO}_{2(\text{т})}$ на $\text{BaO}_{(\text{т})}$ и $\text{O}_{2(\text{r})}$, если теплоты образования $\text{BaO}_{(\text{т})}$ и $\text{BaO}_{2(\text{т})}$ равны $-521,0$ и $-593,0$ кДж/моль соответственно.

14. Рассчитайте теплоту образования $\text{CaC}_{2(\text{т})}$, если теплоты образования $\text{CaO}_{(\text{т})}$ и $\text{CO}_{(\text{г})}$ равны $-635,1$ и $-110,5$ кДж/моль соответственно, а термохимическое уравнение реакции получения карбида кальция имеет вид:



15. Рассчитайте теплоту образования $\text{SO}_{3(\text{г})}$, если теплота образования $\text{SO}_{2(\text{г})}$ равна $-296,9$, а термохимическое уравнение реакции окисления диоксида серы имеет вид:

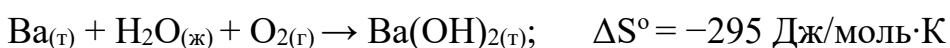
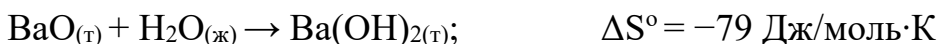


16. Рассчитайте изменение стандартной энтропии образования аммиака по реакции:

$\text{N}_{2(\text{г})} + 3\text{H}_{2(\text{г})} \leftrightarrow 2\text{NH}_{3(\text{г})}$, если $\Delta S^\circ_{\text{обр}} \text{N}_{2(\text{г})}$ (192 Дж/моль·К), $\text{H}_{2(\text{г})}$ (131 Дж/моль·К) и $\text{NH}_{3(\text{г})}$ (193 Дж/моль·К).

17. Вычислите стандартную энтропию реакции $\text{C}_2\text{H}_{4(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{ж})}$, если $\Delta S^\circ_{\text{обр}} \text{C}_2\text{H}_{4(\text{г})}$ ($219,4$ Дж/моль·К), $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ ($70,1$ Дж/моль·К) и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{ж})}$ ($160,7$ Дж/моль·К).

18. Вычислите стандартную энтропию оксида бария, пользуясь только нижеприведенными значениями изменения энтропии:



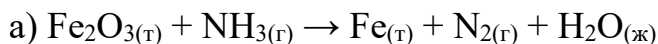
19. Вычислите стандартное изменение энергии Гиббса каталитического окисления этанола в присутствии каталазы:

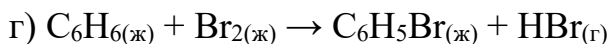
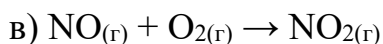
$\text{H}_2\text{O}_{2(\text{ж})} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{ж})} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COH}_{(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$, если $\Delta G^\circ_{298} \text{H}_2\text{O}_{2(\text{ж})}$ (-121 кДж/моль), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{ж})}$ (-175 кДж/моль), $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ (-237 кДж/моль) и $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{ж})}$ (-128 кДж/моль).

20. Вычислите стандартное значение энергии Гиббса образования сероуглерода $\text{CS}_{2(\text{ж})}$, используя справочные данные и значение ΔG° реакции

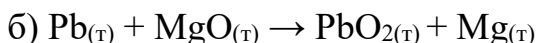
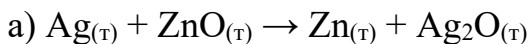


21. Используя справочные данные, рассчитайте ΔG° следующих реакций:





22. Используя справочные данные, покажите, что в стандартных условиях при 25⁰С невозможны реакции:



23. Вычислите стандартное изменение энергии Гиббса при 400 и 1000 К, определите направление самопроизвольного протекания реакции



если в момент смещения давление углекислого газа равно 1 атм, а термодинамические функции образования веществ (Т = 298 К):

	$\Delta H^{\circ}_{\text{обр}}$ кДж/моль	$\Delta S^{\circ}_{\text{обр}}$ Дж/ моль·К
$\text{MgCO}_{3(т)}$	- 1113	66
$\text{MgO}_{(т)}$	- 602	27
$\text{CO}_{2(г)}$	- 394	214

23. Опираясь на расчет ΔG реакции, определите, какие из перечисленных оксидов могут быть восстановлены алюминием (в расчете на 298 К): оксид кальция, оксид магния, оксид железа (II), оксид хрома (III).

24. Используя справочные данные, найдите значение константы равновесия реакции $\text{CO}_{(г)} + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{C}_{(\text{графит})} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$ при Т = 298 К.

25. Опираясь на расчет ΔG реакции, определите, какие из перечисленных оксидов могут быть восстановлены водородом (в расчете на 298 К): оксид бария, оксид алюминия, оксид меди (II), оксид железа (III).

26. Вычислите константу равновесия реакции: $\text{CO}_{(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)} \leftrightarrow \text{CO}_{2(г)} + \text{H}_2_{(г)}$, если $\Delta G^{\circ}_{\text{обр}}$ $\text{CO}_{(г)}$ (137,1 кДж/моль), $\text{H}_2\text{O}_{(г)}$ (228,6 кДж/моль), $\text{CO}_{2(г)}$ (394,4 кДж/моль) и $\text{H}_2_{(г)}$ (0 кДж/моль) при 298 К.

27. При 100 К для реакции $2\text{Fe}_{(т)} + \text{O}_{2(г)} \leftrightarrow 2\text{FeO}_{(т)}$ константа равновесия равна $4,19 \cdot 10^{25}$. Определите направление процесса, если $P(\text{O}_2) = 2,026 \cdot 10^4$ Па.

28. Для реакции $\text{Sb}_2\text{S}_3(\text{т}) + 3\text{H}_2(\text{г}) \leftrightarrow 2\text{Sb}(\text{т}) + 3\text{H}_2\text{S}(\text{г})$ при 713 К константа равновесия равна 0,429. Определите, в каком направлении может протекать реакция самопроизвольно при следующих исходных парциальных давлениях компонентов:

вариант	$P(\text{H}_2)$, Па	$P(\text{H}_2\text{S})$, Па
1	$0,709 \cdot 10^5$	$0,507 \cdot 10^5$
2	$0,674 \cdot 10^5$	$0,507 \cdot 10^5$
3	$0,304 \cdot 10^5$	$0,507 \cdot 10^5$

29. Для реакции $\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{г}) \leftrightarrow \text{SO}_2(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г})$ при 30°C константа равновесия равна $2,92 \cdot 10^8$. Определите, в каком направлении пойдет процесс при следующих значениях исходных давлениях компонентов:

вариант	$P(\text{SO}_2\text{Cl}_2)$, Па	$P(\text{SO}_2)$, Па	$P(\text{Cl}_2)$, Па
1	$4,052 \cdot 10^5$	$2,026 \cdot 10^5$	$2,026 \cdot 10^5$
2	$3,565 \cdot 10^3$	$1,013 \cdot 10^3$	$1,013 \cdot 10^4$
3	$2,026 \cdot 10^3$	$1,013 \cdot 10^3$	$1,013 \cdot 10^4$

30. Определить стандартную энергию Гиббса химической реакции при 500 К, если при этой температуре константа равновесия $K = 10^7$.

4.2. Химическая кинетика. Скорость химических реакций

Скоростью гомогенной реакции называется отношение модуля приращения количества вещества (Δn) любого ее участника, находящегося в единице объема системы, к промежутку времени $\Delta \tau$, в течение которого это приращение было достигнуто:

$$v = (|\Delta n| / V) / \Delta \tau = |\Delta C| / \Delta \tau,$$

где V – объем системы, C – молярная концентрация (моль/л).

Скоростью гетерогенной реакции называется отношение модуля приращения количества вещества $|\Delta n|$ любого ее участника, находящегося в единице поверхности раздела фаз, к промежутку времени $\Delta \tau$, в течение которого это приращение было достигнуто:

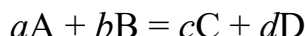
$$v = (|\Delta n| / S) / \Delta \tau,$$

где S – площадь поверхности раздела реагирующих фаз.

Скорость химической реакции зависит от природы реагирующих веществ, их концентрации, температуры и наличия катализаторов.

1. Зависимость скорости химической реакции от природы реагирующих веществ и их концентрации.

Для гомогенной химической реакции



эта зависимость называется кинетическим уравнением:

$$v = k \cdot c^a(A) \cdot c^b(B),$$

где $c(A)$ и $c(B)$ – молярные концентрации веществ A и B ; k – коэффициент пропорциональности, называемый константой скорости данной реакции.

Физический смысл константы скорости – она численно равна скорости химической реакции при концентрации реагирующих веществ $c(A)$ и $c(B) = 1$ моль/л. Константа скорости гомогенной реакции зависит от природы реагирующих веществ, температуры и катализатора.

Кинетическое уравнение является математическим выражением закона действующих масс.

Скорость данной гомогенной химической реакции при постоянной температуре прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.

Для газообразных реакций в качестве концентраций ее участников удобно использовать их парциальные давления, т.е.

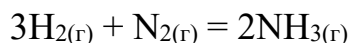
$$v = kP^a(A)P^b(B).$$

Для гетерогенных реакций в кинетическое уравнение входят концентрации тех веществ, которые находятся в газообразном состоянии (P) или в растворе (C).

Так, для реакции горения угля $C_{(т)} + O_{2(г)} \rightarrow CO_{2(г)}$ уравнение скорости имеет вид $v = kc(O_2)$.

Пример 1. Написать кинетическое уравнение и рассчитать во сколько раз увеличится скорость реакции синтеза аммиака при увеличении давления в системе в 2 раза.

Решение: 1. Запишем уравнение химической реакции и отметим агрегатные состояния ее участников:



2. Так как это гомогенная химическая реакция, участниками которой являются газообразные вещества, то кинетическое уравнение имеет следующий вид:

$$v = kP^3(\text{H}_2)P(\text{N}_2).$$

3. Пусть для исходного состояния давления P_1 парциальные давления H_2 и N_2 равны соответственно $P_1(\text{H}_2)$ и $P_1(\text{N}_2)$, а скорость реакции равна v_1 , т.е.

$$v_1 = k \cdot P_1^3(\text{H}_2) \cdot P_1(\text{N}_2).$$

При увеличении давления в 2 раза парциальные давления H_2 и N_2 , также увеличиваются в 2 раза, т.е.

$$v_2 = k \cdot (2P_1(\text{H}_2))^3 \cdot 2P_1(\text{N}_2) = 16k \cdot P_1^3(\text{H}_2) \cdot P_1(\text{N}_2) = 16 \cdot v_1.$$

Таким образом, скорость реакции увеличилась в 16 раз.

Пример 2. Для реакции $2\text{NO}_{(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} \leftrightarrow 2\text{NO}_{2(\text{r})}$, протекающей в газовой фазе, константа скорости равна 0,8. Рассчитайте: а) начальную скорость реакции, если исходные концентрации веществ равны: $c(\text{NO}) = 0,4$ моль/л, $c(\text{O}_2) = 0,3$ моль/л; б) скорость этой реакции в момент, когда прореагирует 25% NO.

Решение: а) В соответствии с законом действующих масс, скорость данной реакции описывается уравнением: $v = k \cdot c^2(\text{NO}) \cdot c(\text{O}_2)$. Следовательно, скорость реакции в начальный момент времени будет равна:

$$v_0 = 0,8 \cdot 0,4^2 \cdot 0,3 = 0,0384 \text{ моль/л}\cdot\text{с}.$$

б) Скорость этой реакции в момент, когда прореагирует 25% NO описывается уравнением: $v_1 = k \cdot c_1^2(\text{NO}) \cdot c_1(\text{O}_2)$, где $c_1(\text{NO})$ и $c_1(\text{O}_2)$ – новые концентрации NO и (O_2) (после того, как прореагировало 25% NO.

Исходя из уравнения реакции, рассчитаем величины $c_1(\text{NO})$ и $c_1(\text{O}_2)$.

25% NO составляет $\Delta c(\text{NO}) = 0,4 \cdot 0,25 = 0,1$ моль/л, тогда

$c_1(\text{NO}) = c_0(\text{NO}) - \Delta c(\text{NO}) = 0,4 - 0,1 = 0,3$ моль/л. В соответствии со стехиометрическими коэффициентами уравнения реакции, уменьшение концентрации O_2 равно $\Delta c(\text{O}_2) = \Delta c(\text{NO}):2 = 0,1 : 2 = 0,05$ моль/л. Таким образом,

$$c_1(\text{O}_2) = c_0(\text{O}_2) - \Delta c(\text{O}_2) = 0,3 - 0,05 = 0,25 \text{ моль/л.}$$

Следовательно, $v_1 = 0,8 \cdot 0,3^2 \cdot 0,25 = 0,018$ моль/л·с.

Пример 3. Написать кинетическое уравнение химической реакции для взаимодействия алюминия и кислорода.

Решение: 1. Запишем уравнение химической реакции и отметим агрегатные состояния ее участников: $4\text{Al}_{(т)} + 3\text{O}_{2(г)} = 2\text{Al}_2\text{O}_{3(т)}$

2. Так как это гетерогенная химическая реакция, то в уравнение закона действующих масс входит только концентрация газообразного кислорода,

выражаемая его давлением: $v = k \cdot P^3(\text{O}_2)$

2. Зависимость скорости химической реакции от температуры.

Правило Вант-Гоффа: при повышении температуры на каждые 10^0C скорость реакции увеличивается в среднем в 2 – 4 раза, математически выражается с помощью уравнения:

$$v = v_0 \cdot \gamma^{\frac{\Delta t}{10}},$$

где v – скорость реакции в нагретой или охлажденной системе, v_0 – начальная скорость, γ – температурный коэффициент Вант-Гоффа, показывающий, во сколько раз увеличится скорость данной реакции при нагревании на 10^0C , $2 \leq \gamma \leq 4$.

Уравнение Аррениуса устанавливает точное соотношение между скоростью реакции и температурой:

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

где k – константа скорости реакции, A – предэкспоненциальный коэффициент (постоянная величина, характеризующая каждую конкретную реакцию), E_a –

энергия активации (постоянная величина для каждой конкретной реакции), R^0 – универсальная газовая постоянная, T – температура в градусах Кельвина.

Катализ – изменение скорости реакции под действием катализатора.

Катализаторы – вещества, изменяющие скорость реакции, участвующие в промежуточных стадиях реакции, но при этом не расходующиеся. Катализаторы восстанавливают свой химический состав после осуществления реакции.

Пример 4. Реакция при температуре 50°C протекает за 2 мин. 15 сек. За какой период времени закончится эта реакция при температуре 70°C , если в данном интервале температур температурный коэффициент скорости реакции равен 3.

Решение: В соответствии с правилом Вант - Гоффа, с ростом температуры скорость реакции возрастает в

$$v_2/v_1 = \gamma^{\Delta t/10} = 3^{(70-50)/10} = 9 \text{ раз.}$$

Следовательно, время протекания этой реакции уменьшится в 9 раз и составит

$$\tau_{70} = \tau_{50}/9 = 135/9 = 15 \text{ (с).}$$

Пример 5. При повышении температуры на 50°C скорость реакции возросла в 1200 раз. Найдите значение температурного коэффициента реакции.

Решение: $v(E + 50)/v(E) = 1200 = \gamma^{50/10} = \gamma^5$, т. е. $\gamma = \sqrt[5]{1200} = 4,13$.

Задачи для самостоятельного решения

1. Написать кинетическое уравнение для реакций, протекающих между: а) азотом и кислородом; б) диоксидом азота и кислородом; в) диоксидом углерода и графитом.
2. Написать кинетическое уравнение для реакции $2A + B = A_2B$, если: а) А и В – газообразные вещества; б) А и В – Жидкости, неограниченно смешивающиеся друг с другом; в) А и В – вещества, находящиеся в растворе; г) А – твердое вещество, В – газ; д) А – вещество, находящееся в растворе, В – твердое вещество; е) А – вещество, находящееся в растворе, В – газ.

3. Написать кинетическое уравнение для химической реакции, протекающей в гомогенной системе по уравнению: $A + 2B = AB_2$, и определить, во сколько раз увеличится скорость этой реакции, если: а) увеличить концентрацию А в 2 раза; б) увеличить концентрацию В в 2 раза; г) увеличить концентрацию А в 3 раза, одновременно уменьшить концентрацию В в 2 раза.

4. Написать кинетическое уравнение реакций взаимодействия графита с кислородом с образованием диоксида углерода и определить, во сколько раз увеличится ее скорость при увеличении давления в 3 раза?

5. В системе $CO + Cl_2 \rightarrow COCl_2$ концентрацию CO увеличили от 0,03 до 0,12 моль/л, а концентрацию Cl_2 – от 0,02 до 0,06 моль/л. Во сколько раз возросла скорость прямой реакции?

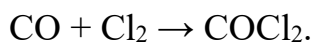
6. Как изменится скорость прямой реакции $N_2(г) + 3H_2(г) \rightarrow 2NH_3(г)$ если:

а) увеличить давление в системе в 3 раза; б) уменьшить объем в 2 раза;

в) увеличить концентрацию N_2 в 4 раза?

7. Во сколько раз следует увеличить давление, чтобы скорость образования NO_2 по реакции $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$ возросла в 1000 раз?

8. Реакция между оксидом углерода (II) и хлором протекает по уравнению



Как изменится скорость реакции при увеличении: а) концентрации CO в 2 раза;

б) концентрации Cl_2 в 2 раза; в) концентрации обоих веществ в 2 раза?

9. Реакция проходит в газовой фазе. В реакции участвуют два вещества А и В.

Известно, что при увеличении концентрации компонента А в 2 раза скорость возросла в 2 раза, а при увеличении концентрации компонента В в 2 раза скорость увеличилась в 4 раза. Составить уравнение протекающей реакции.

Как изменится скорость реакции при увеличении общего давления в 3 раза?

10. Изучается скорость реакции взаимодействия веществ А, В и D. При постоянных концентрациях В и D увеличение концентрации вещества А в 4 раза приводит к возрастанию скорости в 16 раз. Если в 2 раза увеличивается концентрация вещества В при постоянных концентрациях веществ А и D, то скорость возрастает только в 2 раза. При постоянных концентрациях А и В

удвоение концентрации вещества D приводит к увеличению скорости в 4 раза. Составить уравнение реакции.

11. Определить скорость химической реакции $A(g) + B(g) \rightarrow AB(g)$, если константа скорости реакции равна $2 \cdot 10^{-1} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}$, а концентрации веществ A и B соответственно равны 0,025 и 0,01 моль/л. Рассчитать скорость реакции при повышении давления в 3 раза.

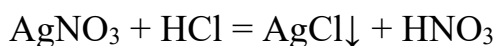
12. Найти значение константы скорости реакции $A + 2B \rightarrow AB_2$, если при концентрациях веществ A и B, соответственно равных 0,1 и 0,05 моль/л, скорость реакции равна $7 \cdot 10^{-5} \text{ моль}/(\text{л} \cdot \text{с})$.

13. Реакция между газообразными веществами A и B выражается уравнением реакции $A + B \rightarrow C$. Начальные концентрации веществ составляют $[A]_0 = 0,03 \text{ моль}/\text{л}$, $[B]_0 = 0,03 \text{ моль}/\text{л}$. Константа скорости реакции равна 0,1. Через некоторое время концентрация вещества A уменьшилась на 0,015 моль/л. Во сколько раз необходимо увеличить общее давление, чтобы скорость химической реакции стала равной первоначальной скорости?

14. Написать выражение закона действующих масс для реакции: $2NO + O_2 = 2NO_2$. Как изменится скорость реакции при повышении давления в три раза?

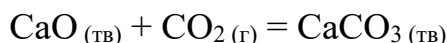
15. Написать выражение закона действующих масс для реакции: $2NO + Cl_2 = 2NOCl$. Как изменится скорость реакции при увеличении парциального давления NO в два раза? При увеличении давления в системе в три раза?

16. Написать выражение закона действующих масс для реакции:



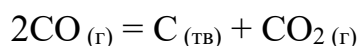
Как изменится скорость реакции при разбавлении в два раза?

17. Написать выражение закона действующих масс для реакции:



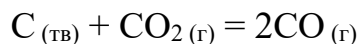
Как изменится скорость реакции при увеличении давления в системе в три раза?

18. Написать выражение закона действующих масс для реакции:



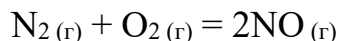
Как изменится скорость реакции при уменьшении давления в два раза?

19. Написать выражение закона действующих масс для реакции:



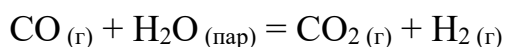
Как изменится скорость реакции при уменьшении давления в системе в три раза?

20. Написать выражение закона действующих масс для реакции:



Как изменится скорость реакции при увеличении давления в два раза? При уменьшении парциального давления кислорода в три раза?

21. Написать выражение закона действующих масс для реакции:



Как изменится скорость реакции при увеличении парциального давления водяного пара в два раза? При уменьшении давления в три раза?

22. Как изменится скорость реакции



если: а) разбавить реагирующую смесь в 3 раза; б) повысить концентрацию тиосульфата натрия в 2 раза; в) понизить концентрацию $Na_2S_2O_3$ в два раза, а H_2SO_4 – повысить в 3 раза.

23. Элементарная реакция $A(г) + B(г) = 2D(г) + E(г)$ протекает со скоростью $0,2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ при концентрациях А и В соответственно равных 2 и $0,25 \text{ моль/л}$. Вычислите константу скорости этой реакции.

24. Элементарная реакция $A(г) + B(г) = 2D(г) + E(г)$ протекает со скоростью $0,5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ при концентрациях А и В соответственно равных 2 и 4 моль/л . Вычислите константу скорости этой реакции.

25. Реакция идет по уравнению $Na_2S_2O_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2SO_3 + S \downarrow$. Как изменится скорость реакции после разбавления реагирующей смеси в 4 раза?

26. Как изменится скорость образования оксида азота (IV) в реакции:

$2NO(г) + O_2(г) \rightarrow 2NO_2(г)$, если давление в системе увеличить в 3 раза, а температуру оставить неизменной?

27. Реакция идет по уравнению $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 = 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$. Считая реакцию простой, оцените, как изменится скорость реакции, если увеличить давление в 2 раза?
28. Как изменится скорость реакции при понижении температуры на 30° , если ее температурный коэффициент равен 3?
29. Определить температурный коэффициент скорости химической реакции, если при повышении температуры на 50° ее скорость возросла в 32 раза?
30. Как изменится скорость реакции при повышении температуры на 50° , если ее температурный коэффициент равен 2?
31. На сколько градусов следует повысить температуру, чтобы увеличить скорость реакции в 8 раз, если температурный коэффициент равен 2?
32. При понижении температуры на 40° скорость реакции уменьшилась в 256 раз. Чему равен температурный коэффициент этой реакции?
33. При увеличении температуры на 30° скорость реакции возросла в 27 раз. Чему равен температурный коэффициент этой реакции?
34. При понижении температуры на 10° скорость реакции уменьшилась в 25 раз. Чему равен температурный коэффициент этой реакции?
35. На сколько градусов надо увеличить температуру, чтобы скорость реакции возросла в 27 раз? Температурный коэффициент скорости реакции равен 3.
36. При 20°C реакция протекает за 2 минуты. За сколько времени будет протекать эта реакция а) при 50°C , б) при 0°C ? Температурный коэффициент скорости реакции равен 2.
37. При температуре 30°C реакция протекает за 25 минут, а при 50°C за 4 минуты. Рассчитать температурный коэффициент скорости реакции.
38. Скорость реакции при 0°C равна 1 моль/л·с. Вычислить скорость этой реакции при 30°C , если температурный коэффициент скорости равен 3.
39. При повышении температуры на 50°C скорость реакции выросла в 32 раза. Вычислить температурный коэффициент скорости химической реакции.

40. Две реакции протекают при 25°C с одинаковой скоростью. Температурный коэффициент скорости первой реакции равен 2,0, а второй – 2,5. Найти отношение скоростей этих реакций при 95°C.

41. Реакция при температуре 50° С протекает за 2 мин 15 с. За какой период времени закончится эта реакция при температуре 70° С, если в данном температурном интервале температурный коэффициент скорости реакции равен 3?

42. Во сколько раз увеличится скорость растворения железа в растворе HCl при повышении температуры на 30° С, если $\gamma = 3$?

43. Некоторая реакция протекает со скоростью 3 моль·л⁻¹·с⁻¹ при стандартных условиях. Как изменится скорость реакции, если систему нагреть до 45°С, а температурный коэффициент равен 4?

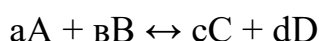
44. Найдите температурный коэффициент скорости реакции разложения муравьиной кислоты на углекислый газ и водород в присутствии золотого катализатора, если константа скорости этой реакции при 140°С равна $5,5 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹·с⁻¹, а при 185°С – $9,2 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹·с⁻¹.

45. Реакция идет по уравнению $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$. Начальные концентрации реагирующих веществ были: $C(\text{NO}) = 0,8$ моль/л и $C(\text{O}_2) = 0,6$ моль/л. Как изменится начальная скорость реакции, если концентрацию кислорода увеличить до 0,9 моль/л, а концентрацию оксида азота – до 1,2 моль/л?

4.3. Химическое равновесие и его смещение

Химические реакции, в которых исходные вещества целиком превращаются в продукты реакции, называются необратимыми. Значительно чаще происходят обратимые реакции, идущие одновременно в двух противоположных направлениях – прямом и обратном:

прямая реакция ----->



<----- обратная реакция

Химическим равновесием называется состояние системы, в котором скорости прямой и обратной реакций равны. В состоянии равновесия всегда выполняется равенство

$$K = ([C]^c \cdot [D]^d) / ([A]^a \cdot [B]^b),$$

где [C], [D], [A], [B] – равновесные концентрации веществ; a, b, c и d – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции; K – константа химического равновесия. Константа равновесия зависит только от температуры и природы реагирующих веществ.

Уравнение представляет собой выражение **закона действующих масс для обратимых реакций**.

Если в реакции участвуют вещества, находящиеся в разных фазах, то в уравнение включают концентрации веществ, находящихся в одной фазе; при этом установлена строгая система приоритетов:

- 1) предпочтение отдается газовой фазе;
- 2) если газообразных веществ нет, то в уравнения включают концентрации веществ в растворе;
- 3) твердые вещества никогда не включают в выражение для закона действия масс; главное требование к таким веществам – их обязательное присутствие (хотя бы в минимальных количествах) в рассматриваемой системе.

Для реакций, протекающих с участием газообразных веществ, часто используют константу равновесия K_p , связывающую парциальные давления P_i веществ в состоянии равновесия:

$$K_p = (P_C^c \cdot P_D^d) / (P_A^a \cdot P_B^b).$$

Смещением химического равновесия называется процесс изменения равновесных концентраций его участников вследствие внешнего воздействия.

Управление состоянием химического равновесия, его направленное смещение является важной практической задачей.

Направление смещения равновесия определяется принципом Ле-Шателье (1884 г).

Если на систему, находящуюся в состоянии химического равновесия, оказать внешнее воздействие (изменение температуры, объема (давление) концентрации веществ), то равновесие сместится в направлении протекания того процесса, который приводит к уменьшению этого воздействия.

1. Увеличение температуры в системе (т.е. подвод тепла из вне в систему) приводит к смещению равновесия в направлении протекания эндотермического процесса, к увеличению выхода продуктов эндотермического процесса.

2. Увеличение давления в системе смещает равновесие в направлении протекания реакций, приводящих к уменьшению объема, так как именно в этом направлении развивается процесс, идущий с уменьшением давления.

3. Добавление в реакционную смесь, находящуюся в состоянии равновесия, одного из его участников смещает равновесие в направлении протекания того процесса, в котором это вещество расходуется.

Пример 5. Вычислить константу равновесия обратимой реакции $A + 2B \leftrightarrow C$ и начальные концентрации C_A и C_B , если равновесные концентрации $[A] = 0,3$ моль/л, $[B] = 1,1$ моль/л и $[C] = 2,1$ моль/л.

Решение: Выражение константы равновесия для данной реакции имеет вид

$$K_p = [C] / ([A] \cdot [B]^2) \Rightarrow K_p = 2,1 / (0,3 \cdot 1,1^2) = 5,79.$$

Из уравнения реакции видно, что для образования 2,1 моля вещества С требуется израсходовать 2,1 моля вещества А и $2,1 \cdot 2 = 4,2$ моля вещества В. Учитывая количества израсходованных веществ и равновесные концентрации, можно определить начальные концентрации:

$$C(A) = 0,3 + 2,1 = 2,4 \text{ (моль/л),}$$

$$C(B) = 1,1 + 4,2 = 5,3 \text{ (моль/л).}$$

Пример 6. Вычислить константу равновесия реакции $H_2 + I_2 \leftrightarrow 2HI$, если начальные концентрации $C(H_2) = 0,03$ моль/л; $C(I_2) = 0,05$ моль/л, а равновесная концентрация $[HI] = 0,04$ моль/л.

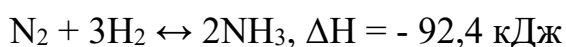
Решение: В уравнение для константы равновесия входят значения равновесных концентраций. Величины равновесных концентраций могут быть определены из следующей таблицы.

Содержание веществ в 1 л, моль	H_2	I_2	HI
Исходное	0,03	0,05	0
Израсходовано	0,02	0,02	—
Равновесное (конечное)	0,01	0,03	0,04

В этой таблице количество израсходованных веществ H_2 и I_2 определены как $1/2$ от равновесной концентрации HI в соответствии с коэффициентами в уравнении реакции. Равновесные концентрации H_2 и I_2 рассчитаны как разница между исходным содержанием и количеством прореагировавших веществ. В соответствии с уравнением процесса

$$K_p = [HI]^2 / ([H_2] \cdot [I_2]) = 0,042 / (0,01 \cdot 0,03) = 5,33.$$

Пример 7. В каком направлении сместится равновесие в системе



- 1) при увеличении концентрации H_2 или N_2 ;
- 2) при увеличении концентрации NH_3 ;
- 3) при повышении температуры;
- 4) при введении катализатора.

Решение: 1) Повышение концентрации веществ, стоящих в левой части уравнения реакции, по принципу Ле Шателье должно вызывать процесс, стремящийся ослабить оказанное воздействие и привести к уменьшению этих концентраций, т.е. равновесие должно сместиться вправо. Это видно из выражения для константы равновесия:

$$K_p = [NH_3]^2 / ([N_2] \cdot [H_2]^3).$$

Увеличение $[N_2]$ или $[H_2]$ приводит к росту знаменателя. Поскольку K_p не зависит от концентрации при постоянной температуре, увеличение знаменателя должно привести к росту числителя, т.е. росту равновесной концентрации $[NH_3]$, что свидетельствует об образовании дополнительных

количеств NH_3 , т.е. смещению химического равновесия вправо. Аналогичными рассуждениями можно прийти к заключению, что увеличение концентрации NH_3 должно привести к смещению химического равновесия влево.

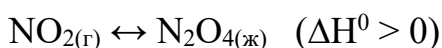
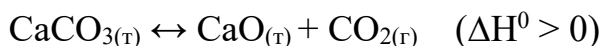
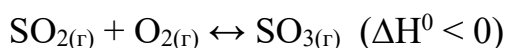
2) Реакция синтеза аммиака экзотермическая. Повышение температуры в этом случае должно вызвать смещение равновесия влево – в сторону протекания эндотермической реакции, ослабляющей оказанное воздействие.

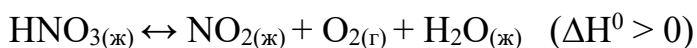
3) Прямая реакция протекает с уменьшением количества газообразных веществ, что при неизменном объеме реакционного сосуда будет приводить к уменьшению давления. Следовательно, искусственное увеличение давления будет способствовать протеканию именно прямой реакции, т. е. при повышении давления химическое равновесие сместится вправо. Это заключение может быть доказано исходя из закона действия масс. Предположим, что давление в системе возросло в 2 раза. Это приведет к увеличению в 2 раза концентраций всех участников процесса. Следовательно, скорость прямой реакции $v_{\text{пр}} = k_{\text{пр}} \cdot [\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3$ возрастает в 16 раз, а скорость обратной реакции $v_{\text{об}} = k_{\text{об}} \cdot [\text{NH}_3]^2$ – только в 4 раза. Это обуславливает смещение химического равновесия в сторону протекания прямой реакции.

4) Введение катализатора не повлияет на положение химического равновесия, т. к. катализатор в равной степени ускоряет протекание и прямой, и обратной реакций.

Задачи для самостоятельного решения

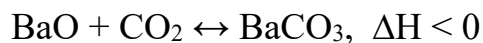
1. Ниже приведены схемы некоторых реакций. Преобразуйте данные схемы в уравнения обратимых реакций и определите, в какую сторону сместится равновесие при: а) повышении температуры; б) повышении давления.





2. Составьте выражение для определения константы равновесия и укажите, куда смещается равновесие системы $4\text{HCl}_{(пар)} + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}_{(пар)}$, $\Delta H < 0$

3. Как отразится повышение давления на равновесии



Как следует изменить температуру, чтобы равновесие сместилось влево?

Напишите выражение для константы равновесия.

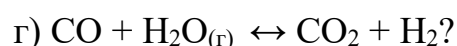
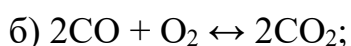
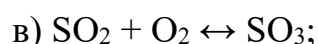
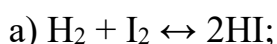
4. При взаимодействии с растворами солей железа (III) с тиоцианатами (радонидами) появляется кроваво-красное окрашивание вследствие образования тиоцианатных комплексных соединений железа, например $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NCS}]$. Этот процесс отражает схема: $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+} + \text{NCS}^- \leftrightarrow [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NCS}]^{2+} + \text{Cl}^-$. Как изменится окраска раствора при добавлении в такую равновесную систему: а) раствора FeCl_2 ; б) раствора KNCS ; в) раствора KCl ? Ответ обоснуйте.

5. Подберите факторы, с помощью которых можно добиться увеличения выхода водорода в реакции: $\text{CO}_{(г)} + \text{H}_2_{(г)} \leftrightarrow \text{CH}_{4(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$ ($\Delta H^0 > 0$; катализатор – Ni). (Преобразуйте данную схему в уравнение обратимой реакции, расставив коэффициенты).

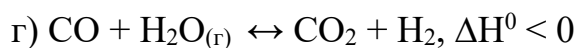
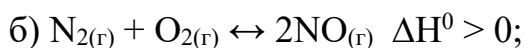
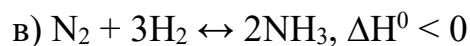
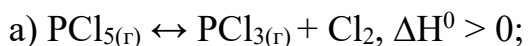
6. Напишите выражения для констант равновесия и укажите, куда сместится оно при повышении: а) давления; б) температуры в схемах:



7. Сместится ли равновесие при сжатии в следующих химических системах:



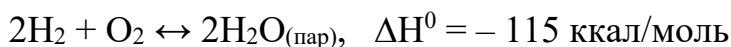
8. В каком направлении сместится равновесие



при повышении давления? При повышении температуры?

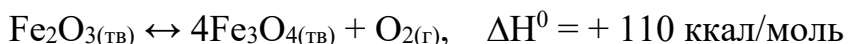
9. Как нужно поступить, чтобы при данной концентрации исходных веществ повысить выход оксида серы (VI) в реакции $2\text{SO}_{2(\text{г})} + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{SO}_{3(\text{г})}$, $\Delta H^0 < 0$.

10. Написать выражение для константы химического равновесия процесса:



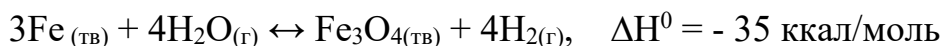
Дать мотивированное заключение о направлении смещения равновесия при повышении температуры (а), при повышении давления (б).

11. Написать выражение для константы химического равновесия процесса:



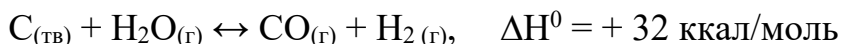
Дать мотивированное заключение о направлении смещения равновесия при понижении температуры (а), при повышении давления (б).

12. Написать выражение для константы химического равновесия процесса:



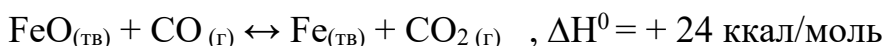
Дать мотивированное заключение о направлении смещения равновесия при понижении температуры (а), при повышении давления (б).

13. Написать выражение для константы химического равновесия процесса:



Дать мотивированное заключение о направлении смещения равновесия при повышении температуры (а), при понижении давления (б).

14. Написать выражение для константы химического равновесия процесса:



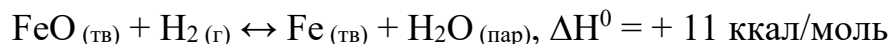
Дать мотивированное заключение о направлении смещения равновесия при повышении температуры (а), при повышении давления (б).

15. Написать выражение для константы химического равновесия процесса:



Дать мотивированное заключение о направлении смещения равновесия при понижении температуры (а), при повышении давления (б).

16. Написать выражение для константы химического равновесия процесса:



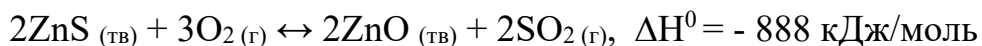
Дать мотивированное заключение о направлении смещения равновесия при повышении температуры (а), при повышении давления (б).

17. Написать выражение для константы химического равновесия процесса:



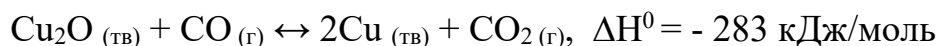
Дать мотивированное заключение о направлении смещения равновесия при понижении температуры (а), при повышении давления (б).

18. Написать выражение для константы химического равновесия в системе:



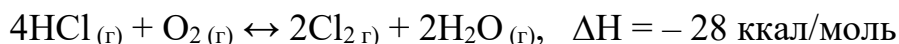
Дать мотивированное заключение о направлении смещения равновесия при понижении температуры (а), при повышении давления (б).

19. Написать выражение для константы химического равновесия в системе:



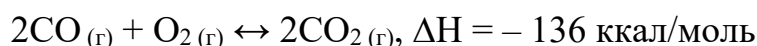
Дать мотивированное заключение о направлении смещения равновесия при повышении температуры (а), при повышении давления (б).

20. Написать выражение для константы химического равновесия процесса:



Дать мотивированное заключение о направлении смещения равновесия при повышении температуры (а), при понижении давления (б).

21. Написать выражение для константы химического равновесия процесса:



Дать мотивированное заключение о направлении смещения равновесия при повышении температуры (а), при повышении давления (б).

22. Написать выражение для константы химического равновесия в системе:



Дать мотивированное заключение о направлении смещения равновесия при повышении температуры (а), при повышении давления (б).

23. При некоторой температуре равновесие в системе $2\text{NO}_2 \leftrightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$ установилось при концентрациях $[\text{NO}] = 0,4$ моль/л, $[\text{NO}_2] = 0,2$ моль/л, $[\text{O}_2] = 0,1$ моль/л. Найти константу равновесия и исходную концентрацию NO_2 , если

исходная концентрация кислорода равна нулю. Какие условия будут способствовать смещению равновесия в сторону образования NO, если прямая реакция эндотермическая?

24. Константа равновесия системы $A_{(ж)} + B_{(ж)} = AB_{(ж)}$ равна 2. Исходные концентрации веществ A и B до начала реакции равны соответственно 1 и 2 моль/л. Вычислите равновесные концентрации веществ A, B и AB.

25. Константа равновесия системы $A + B \leftrightarrow C + D$ равна единице. Сколько процентов вещества A подвергнется превращению, если смешать 3 моля вещества A и 5 молей вещества B? Какие условия будут способствовать смещению равновесия в сторону образования B, если прямая реакция экзотермическая?

26. Вычислите константу равновесия реакции $CO_{(г)} + H_2O_{(г)} \leftrightarrow CO_{2(г)} + H_{2(г)}$, если начальные концентрации веществ (моль/л): $C(CO) = 0,01$; $C(H_2O) = 0,02$; $C(H_2) = 0,01$; $C(CO_2) = 0,01$. Концентрация CO в состоянии равновесия равна 0,007 моль/л.

27. Вычислите константу равновесия и исходные концентрации веществ A и B обратимой гомогенной реакции $A_{(г)} + 2B_{(г)} \leftrightarrow C_{(г)}$. Равновесные концентрации веществ равны (моль/л): $C(A) = 0,06$; $C(B) = 0,12$; $C(C) = 0,0216$.

28. Исходная смесь состоит из 0,30 моль/л H_2 и 0,20 моль/л N_2 . Равновесие наступит, когда прореагирует 0,24 моль/л H_2 . Вычислите константу равновесия химической реакции $3H_{2(г)} + N_{2(г)} \leftrightarrow 2NH_{3(г)}$.

29. Для системы $CO_{(г)} + H_2O_{(г)} \leftrightarrow CO_{2(г)} + H_{2(г)}$ равновесные концентрации равны: $C(CO) = C(H_2O) = 0,03$ моль/л, $C(CO_2) = C(H_2) = 0$. Рассчитать константу равновесия, если равновесная концентрация углекислого газа равна 0,01 моль/л. Какие условия будут способствовать смещению равновесия в сторону образования CO, если прямая реакция эндотермическая?

30. Для системы $2NO_{(г)} + Cl_{2(г)} \leftrightarrow 2NOCl_{(г)}$ равновесные концентрации равны: $C(NO) = 0,5$ моль/л, $C(Cl_2) = 0,2$ моль/л, $C(NOCl) = 0$ моль/л. Найти константу равновесия, если к моменту его наступления прореагировало 20% оксида

азота. Какие условия будут способствовать смещению равновесия в сторону образования NOCl , если прямая реакция экзотермическая?

31. Рассчитать равновесные концентрации всех веществ в системе:

$\text{H}_{2(\text{r})} + \text{I}_{2(\text{r})} \leftrightarrow 2\text{HI}_{(\text{r})}$, если в сосуд емкостью 10 литров поместить 1 моль йода и 2 моля водорода ($K_p = 50$). Какие условия будут способствовать смещению равновесия в сторону образования йода, если прямая реакция экзотермическая?

32. Для системы $\text{C}_{(\text{r})} + \text{CO}_{2(\text{r})} \leftrightarrow 2\text{CO}_{(\text{r})}$ константа равновесия $K_p = 2$. Найти равновесную концентрацию CO_2 для начальных условий $C(\text{CO}_2) = 0$, $C(\text{CO}) = 5$ моль/л. Какие условия будут способствовать смещению равновесия в сторону образования CO , если прямая реакция эндотермическая?

33. Для системы $2\text{AlCl}_{3(\text{r})} \leftrightarrow \text{Al}_2\text{Cl}_{6(\text{r})}$ константа равновесия при некоторой температуре равна 1. Найти равновесную концентрацию продукта прямой реакции, если исходные концентрации веществ AlCl_3 и Al_2Cl_6 соответственно составляли 2 и 3 моль/л. Какие условия будут способствовать смещению равновесия вправо, если прямая реакция экзотермическая?

34. Для системы $\text{SO}_{2(\text{r})} + \text{Cl}_{2(\text{r})} \leftrightarrow \text{SO}_2\text{Cl}_{2(\text{r})}$ найти равновесную концентрацию SO_2Cl_2 , если константа равновесия равна 1.5, а исходные концентрации SO_2 , Cl_2 и SO_2Cl_2 равны соответственно 2, 1 и 0 моль/л. Какие условия способствуют смещению равновесия вправо, если прямая реакция экзотермическая?

35. Константа равновесия гетерогенной реакции $\text{FeO}_{(\text{к})} + \text{CO}_{(\text{r})} \leftrightarrow \text{Fe}_{(\text{к})} + \text{CO}_{2(\text{r})}$ равна 0,5. Чему равны равновесные концентрации CO и CO_2 , если их начальные концентрации равны (моль/л): $C(\text{CO}) = 0,05$; $C(\text{CO}_2) = 0,01$?

Раздел 5. Реакции в растворах электролитов

5.1. Электролитическая диссоциация. Слабые и сильные электролиты

По способности проводить электрический ток в водном растворе или расплаве все вещества можно разделить на электролиты и неэлектролиты.

Электролиты – это вещества, растворы или расплавы которых проводят электрический ток. К ним относятся кислоты, соли, щелочи – соединения с ионной и полярной ковалентной связью.

Неэлектролиты – это вещества, растворы или расплавы которых не проводят электрический ток. В молекулах неэлектролитов (органические вещества, газы, вода) связи ковалентные неполярные или малополярные.

Электрический ток могут переносить только заряженные частицы. В растворах электролитов такими заряженными частицами являются ионы. Положительно заряженные ионы называются *катионами* (например, ион H^+ – катион водорода; ион Na^+ – катион натрия), а отрицательно заряженные ионы – *анионами* (например, ион Cl^- – анион хлора). Катионы в электрическом поле перемещаются к отрицательно заряженному электроду (катоде), а анионы – к положительно заряженному электроду (аноду).

Причиной возникновения ионов в растворе является процесс электролитической диссоциации.

Электролитическая диссоциация – это процесс распада электролита на ионы при его растворении в воде или плавлении.

Одни электролиты диссоциируют полностью (в растворе присутствуют только ионы), другие – частично (в растворе присутствуют и ионы, и молекулы). Количественной мерой процесса диссоциации является *степень диссоциации α* .

Степень диссоциации α показывает долю молекул, которые распались на ионы, и определяется отношением количества молекул, которые распались на ионы (n) к общему числу молекул электролита в растворе (N):

$$\alpha = \frac{n}{N},$$

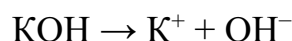
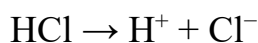
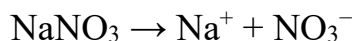
при этом α может принимать значения от 0 до 1 (от 0 до 100%).

Степень электролитической диссоциации зависит от природы электролита и растворителя, от концентрации растворенного вещества (чем больше концентрация, тем меньше степень диссоциации), от температуры (с повышением температуры степень диссоциации увеличивается).

По степени диссоциации все электролиты делятся на сильные ($\alpha > 0,3$), слабые ($\alpha < 0,1$) и электролиты средней силы ($0,1 < \alpha < 0,3$).

Сильные электролиты – это такие электролиты, которые в водных растворах полностью диссоциируют на ионы, т. е. их степень диссоциации равна единице (100%). К сильным электролитам относятся: растворимые соли; сильные кислоты (HClO_4 , HClO_3 , HNO_3 , H_2SO_4 , HCl , HBr , HI и др.); щелочи (LiOH , NaOH , KOH , RbOH , CsOH , Ca(OH)_2 , Sr(OH)_2 , Ba(OH)_2).

Процесс диссоциации сильных электролитов является **необратимым**, например:



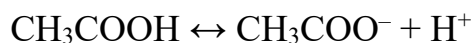
Сильные электролиты в водных растворах находятся **только в виде ионов**.

Слабые электролиты – это такие электролиты, которые в водных растворах не полностью диссоциируют на ионы, т. е. их степень диссоциации меньше 1 (100%). К слабым электролитам относятся: слабые кислоты (HClO_2 , HClO , HNO_2 , H_2SO_3 , H_2CO_3 , H_2SiO_3 , H_3PO_4 , H_3PO_3 , H_3BO_3 , CH_3COOH , H_2S , HCN , HF и др.); слабые нерастворимые в воде основания (Fe(OH)_2 , Pb(OH)_2 , Cu(OH)_2 и др.); гидроксид аммония (NH_4OH); вода (H_2O).

Диссоциация слабых электролитов – процесс **обратимый**. Это значит, что одновременно идут два противоположных процесса: распад молекул на ионы (ионизация, диссоциация) и соединение ионов в молекулы (ассоциация). Поэтому в уравнениях диссоциации слабых электролитов используется знак обратимости, например:



Для него можно записать выражение константы равновесия, которая в этом случае называется **константой диссоциации**:



$$K_{\text{д}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

5.2. Реакции ионного обмена. Смещение равновесия в обратимых ионных реакциях.

Так как кислоты, основания и соли в водных растворах диссоциируют на ионы, то взаимодействие происходит не между молекулами этих соединений, а между ионами, что отражается ионными уравнениями реакций. **Реакции ионного обмена** – это реакции между ионами, образовавшимися в результате диссоциации электролитов.

Ионные реакции отличаются от окислительно-восстановительных тем, что все элементы, участвующие в них, сохраняют степени окисления.

При составлении ионных уравнений необходимо обратить внимание на следующие положения.

1. Нерастворимые в воде соединения (простые вещества, оксиды, некоторые кислоты, основания, соли и газообразные соединения) записывают в молекулярной форме.

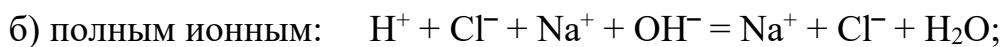
2. В реакциях используют растворы веществ, поэтому даже малорастворимые вещества находятся в растворах в виде ионов.

3. Если малорастворимое вещество образуется в результате реакции, то при записи ионного уравнения его считают нерастворимым.

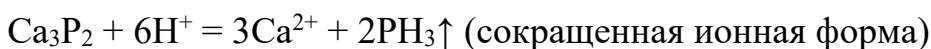
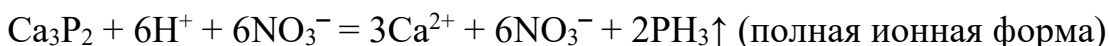
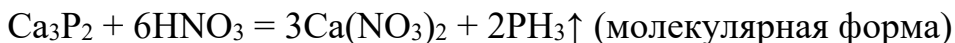
4. Сумма электрических зарядов ионов в левой и в правой части уравнения должна быть одинаковой.

В полном ионном уравнении реакции записываются все присутствующие в системе ионы и молекулы, затем исключаются те из них, которые в результате реакции не претерпели каких-либо изменений, и далее записывается краткое ионное уравнение, которое отражает суть химического

взаимодействия. Например, взаимодействие соляной кислоты и гидроксида натрия можно отразить уравнениями:

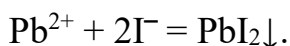
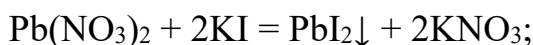


Если одно из взятых веществ трудно растворимо в воде (неэлектролит), то формулу этого вещества записывают в молекулярной форме:

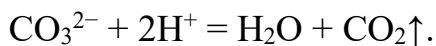
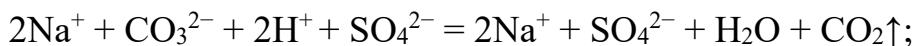


Условия необратимости реакций ионного обмена

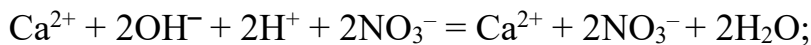
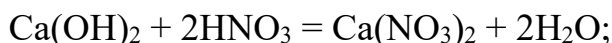
1. Если образуется осадок:



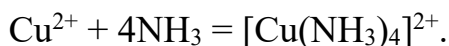
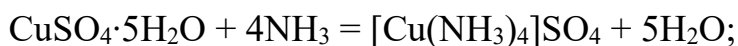
2. Если выделяется газ:



3. Если образуется малодиссоциированное вещество (H_2O):

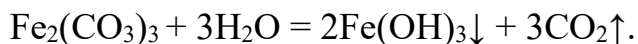


4. Если образуются комплексные соединения (малодиссоциированные комплексные ионы):



В тех случаях, когда нет ионов, которые могут связываться между собой с образованием осадка, газа, малодиссоциированных соединений или комплексных ионов реакции обмена обратимы.

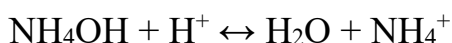
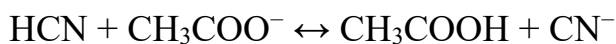
Если в результате реакции одновременно образуется малорастворимое и газообразное соединение, то процесс практически необратим:



Реакции в растворах электролитов (ионные реакции) протекают по существу между ионами сильных электролитов, молекулами слабых электролитов и осадками малорастворимых веществ. В закрытых системах такие реакции при определенных начальных условиях заканчиваются состоянием равновесия. Константы равновесия качественно и количественно характеризуют полноту протекания процесса, которая возрастает с увеличением значения константы. Естественно, большое значение (по сравнению с единицей) константы равновесия не является единственным условием ее протекания. Но для быстрого и простого вывода о степени протекания процесса, который заканчивается состоянием равновесия, расчет константы этого равновесия вполне эффективен.

Часто встречаются процессы, при которых слабые электролиты или малорастворимые соединения входят в число исходных и в число конечных продуктов реакции.

Пример 1: Слабые электролиты есть и в левой и в правой части уравнений.



В этих случаях равновесие обратимого процесса смещается в сторону образования вещества, обладающего меньшей константой диссоциации.

В первой реакции равновесие смещено влево $K_d(\text{HCN}) = 4,9 \cdot 10^{-10} < K_d(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

Для количественной характеристики запишем константу равновесия для данного процесса: $K_r = [\text{CN}^-] \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}] / [\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{HCN}]$, умножим и числитель и знаменатель на $[\text{H}^+]$:

$$\begin{aligned} K_r &= [\text{CN}^-] \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{H}^+] / [\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{HCN}] \cdot [\text{H}^+] = \\ &= K_d(\text{HCN}) / K_d(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,9 \cdot 10^{-10} / 1,8 \cdot 10^{-5} = 2,72 \cdot 10^{-5} \lll 1, \end{aligned}$$

что означает протекание процесса в обратном направлении.

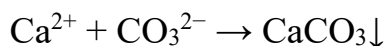
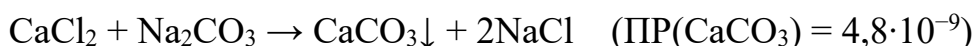
Во второй реакции равновесие сильно смещено вправо

$$(K_d(\text{H}_2\text{O}) = 1 \cdot 10^{-14} < K_d(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}),$$

$$K_p = [\text{NH}_4^+] \cdot [\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{OH}^-] / [\text{H}^+] \cdot [\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{OH}^-] = \\ = K_d(\text{NH}_4\text{OH}) / K_d(\text{H}_2\text{O}) = 1,8 \cdot 10^{-5} / 1 \cdot 10^{-14} = 1,8 \cdot 10^9 \gg \gg 1, \text{ что означает}$$

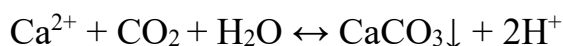
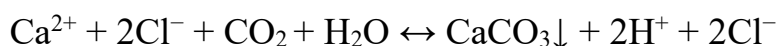
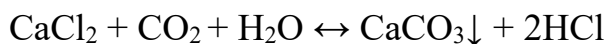
протекание процесса преимущественно в прямом направлении.

Пример 2: Образование малорастворимых соединений (осадков)



$$K_p = [\text{CaCO}_3] / [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = 1 / \text{ПР}(\text{CaCO}_3) = 1 / 4,8 \cdot 10^{-9} = 0,2 \cdot 10^9 \gg \gg 1,$$

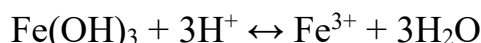
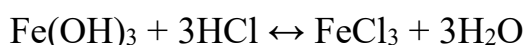
что означает протекание процесса преимущественно в прямом направлении.



$$K_p = [\text{CaCO}_3] \cdot [\text{H}^+] / [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \\ = [\text{CaCO}_3] \cdot [\text{H}^+] [\text{CO}_3^{2-}] / [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2\text{O}] [\text{CO}_3^{2-}] = K(\text{H}_2\text{CO}_3) / \text{ПР}(\text{CaCO}_3) = \\ = 2,25 \cdot 10^{-17} / 4,8 \cdot 10^{-9} = 4,7 \cdot 10^{-9} \ll \ll 1,$$

что означает невозможность образования осадка.

Пример 3: Растворение слабых оснований в сильных кислотах или слабых кислот в сильных основаниях.

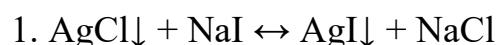


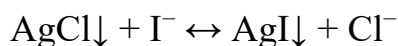
Эта реакция обратима, так как среди исходных и образующихся веществ есть малодиссоциированные: гидроксид железа (III) и молекулы воды H_2O .

$$K_p = [\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^3 / [\text{Fe}(\text{OH})_3] \cdot [\text{H}^+]^3 = \\ = [\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^3 \cdot [\text{OH}^-]^3 / [\text{Fe}(\text{OH})_3] \cdot [\text{H}^+]^3 \cdot [\text{OH}^-]^3 = \\ = \text{ПР}(\text{Fe}(\text{OH})_3) / K_d^3(\text{H}_2\text{O}) = 3,2 \cdot 10^{-38} / (1 \cdot 10^{-14})^3 = 3,2 \cdot 10^4 \gg 1. \text{ Равновесие}$$

смещено в сторону образования молекул воды и растворения осадка.

Пример 4: Разрушение осадка за счет образования менее растворимого соединения.

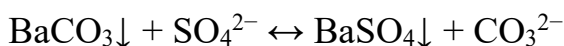
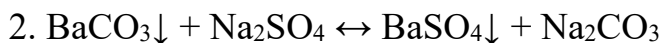




$$\text{PP}(\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-10}; \text{PP}(\text{AgI}) = 1,1 \cdot 10^{-16}$$

$$\begin{aligned} K_p &= [\text{AgI}] \cdot [\text{Cl}^-] / [\text{AgCl}] \cdot [\text{I}^-] = [\text{AgI}] \cdot [\text{Cl}^-] [\text{Ag}^+] / [\text{AgCl}] \cdot [\text{I}^-] [\text{Ag}^+] = \\ &= \text{PP}(\text{AgCl}) / \text{PP}(\text{AgI}) = 1,8 \cdot 10^{-10} / 1,1 \cdot 10^{-16} = 1,64 \cdot 10^6 \gg \gg 1, \end{aligned}$$

равновесие смещено вправо.

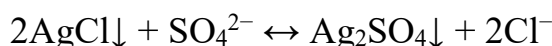
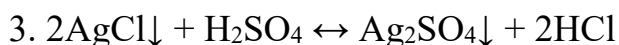


$$\text{PP}(\text{BaCO}_3) = 4,9 \cdot 10^{-9} > \text{PP}(\text{BaSO}_4) = 1,08 \cdot 10^{-10}$$

$$K_p = [\text{BaSO}_4] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] / [\text{BaCO}_3] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] =$$

$$[\text{BaSO}_4] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] [\text{Ba}^{2+}] / [\text{BaCO}_3] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] [\text{Ba}^{2+}] = \text{PP}(\text{BaCO}_3) / \text{PP}(\text{BaSO}_4) =$$

$4,9 \cdot 10^{-9} / 1,08 \cdot 10^{-10} = 45,4 \cdot 10 > 1$, равновесие лишь несколько сдвинуто в сторону BaSO_4 .



$$\text{PP}(\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-10}; \text{PP}(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 1,6 \cdot 10^{-5}$$

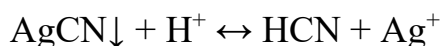
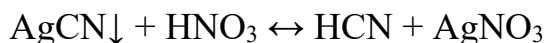
$$K_p = [\text{Ag}_2\text{SO}_4] \cdot [\text{Cl}^-]^2 / [\text{AgCl}]^2 \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = [\text{Ag}_2\text{SO}_4] \cdot [\text{Cl}^-]^2 \cdot [\text{Ag}^+] /$$

$$[\text{AgCl}]^2 \cdot [\text{SO}_4^{2-}] \cdot [\text{Ag}^+] =$$

$$= \text{PP}^2(\text{AgCl}) / \text{PP}(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = (1,8 \cdot 10^{-10})^2 / 1,6 \cdot 10^{-5} = 2 \cdot 10^{-15} \ll \ll 1.$$

Видно, что хлорид серебра фактически невозможно перевести в осадок сульфата серебра.

Пример 5: Процессы в уравнениях, которых с одной стороны равенства имеется малорастворимое соединение, а с другой стороны – слабый электролит. Так, равновесие в системе



$$\text{PP}(\text{AgCN}) = 1,4 \cdot 10^{-16}; K_d(\text{HCN}) = 4,9 \cdot 10^{-10}$$

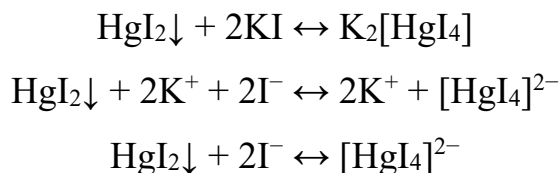
$$K_p = [\text{HCN}] \cdot [\text{Ag}^+] / [\text{AgCN}] \cdot [\text{H}^+] = [\text{HCN}] \cdot [\text{Ag}^+] \cdot [\text{CN}^-] / [\text{AgCN}] \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{CN}^-] =$$

$$= K_d(\text{HCN}) / \text{PP}(\text{AgCN}) = 4,9 \cdot 10^{-10} / 1,4 \cdot 10^{-16} = 3,5 \cdot 10^6 \gg \gg 1,$$

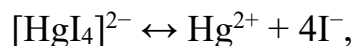
значительно смещено вправо, поскольку ион CN^- более прочно связывается в молекулу очень слабого электролита HCN , чем в молекулу вещества AgCN . Поэтому осадок AgCN растворяется при добавлении азотной кислоты.

Пример 6: Разрушение осадка за счет образования комплексного соединения.

Рассмотрим реакцию



Данная реакция является обратимой, однако равновесие сильно смещено вправо за счет образования прочного комплексного иона $[\text{HgI}_4]^{2-}$. Процесс диссоциации комплексного иона на простые характеризуется равновесием



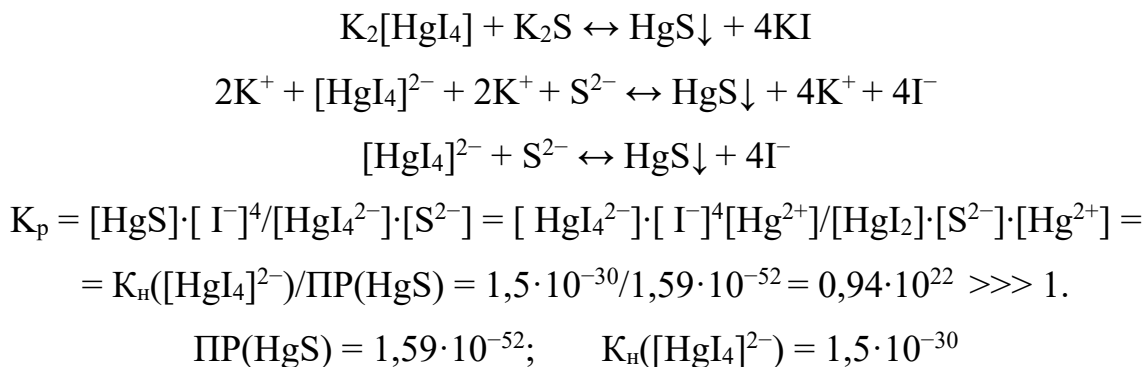
количественной характеристикой его является константа нестойкости комплексного иона. Для $[\text{HgI}_4]^{2-}$ эта величина равна $1,5 \cdot 10^{-30}$. Концентрация ионов Hg^{2+} и I^- , находящихся в равновесии с малорастворимым осадком HgI_2 , значительно больше, так как константа диссоциации HgI_2 равна $4,47 \cdot 10^{-24}$.

Рассчитаем константу равновесия данного процесса:

$$\begin{aligned} K_p &= [\text{HgI}_4^{2-}]/[\text{HgI}_2] \cdot [\text{I}^-]^2 = [\text{HgI}_4^{2-}] \cdot [\text{I}^-]^2 / [\text{HgI}_2] \cdot [\text{I}^-]^2 \cdot [\text{I}^-]^2 = \\ &= \text{ПР}(\text{HgI}_2) / K_{\text{н}}([\text{HgI}_4]^{2-}) = 4,47 \cdot 10^{-24} / 1,5 \cdot 10^{-30} = 2,98 \cdot 10^6 \gg \gg 1. \end{aligned}$$

Таким образом, данное равновесие смещено в сторону растворения осадка и образования комплексной соли.

Пример 7: Обратный процесс, т.е. разрушение комплексных ионов за счет образования осадка рассмотрим на примере системы:



Равновесие смещено в сторону разрушения комплексного иона $[\text{HgI}_4]^{2-}$ за счет образования осадка малорастворимого сульфида ртути (II).

Задачи для самостоятельного решения

1. Напишите уравнения диссоциации в водных растворах следующих электролитов; укажите катионы и анионы и назовите их:

а) HCl , H_2SO_4 , H_2CO_3 , H_3PO_4 ;

б) NaOH , NH_4OH , KOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$;

в) NaCl , KNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$;

г) KHCO_3 , BaCl_2 , Na_2HPO_4 , $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$, $\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$.

2. Что произойдет, если смешать растворы:

а) CaCl_2 и AgNO_3 ;

б) BaCl_2 и H_2SO_4

Напишите полные и сокращенные ионные уравнения реакций.

3. Составьте уравнения реакций, протекающих в водных растворах, в молекулярной, ионной и сокращенной ионной формах:

а) между сульфидом калия и сульфатом меди (II);

б) между сульфатом железа (III) и гидроксидом натрия.

4. Напишите в молекулярной, ионной и сокращенной ионной формах уравнения реакций, приводящих к образованию малорастворимых осадков, газов или малодиссоциированных соединений:

1) $\text{BaCl}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 \rightarrow$

2) $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaOH} \rightarrow$

3) $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{HCl} \rightarrow$

4) $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$

5) $\text{FeCl}_3 + \text{KOH} \rightarrow$

6) $\text{KHSO}_4 + \text{NaOH} \rightarrow$

7) $\text{HCl} + \text{Ba}(\text{OH})_2 \rightarrow$

8) $\text{AgNO}_3 + \text{FeCl}_3 \rightarrow$

9) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{KI} \rightarrow$

10) $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$

11) $\text{AlBr}_3 + \text{AgNO}_3 \rightarrow$

12) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{S} \rightarrow$

13) $\text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$

14) $\text{KHSO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$

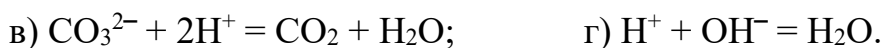
15) $\text{CuSO}_4 + \text{NaOH} \rightarrow$

16) $\text{NiCl}_2 + \text{Na}_2\text{S} \rightarrow$

5. Подберите по три варианта молекулярных уравнений к каждому из ионных уравнений:

а) $\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{CaCO}_3$;

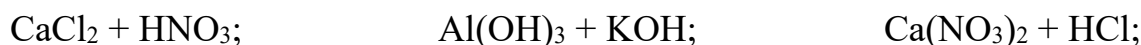
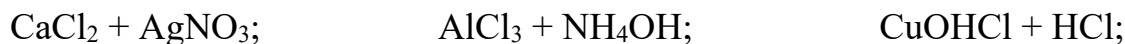
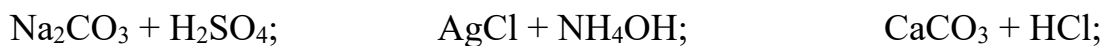
б) $\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_3$;



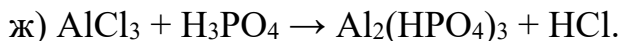
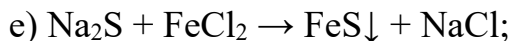
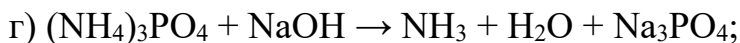
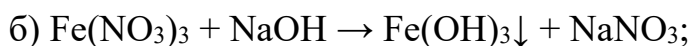
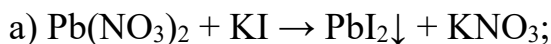
6. Подберите молекулярные уравнения к каждому из ионных уравнений:



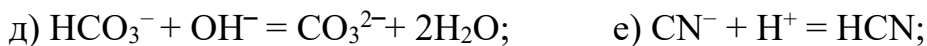
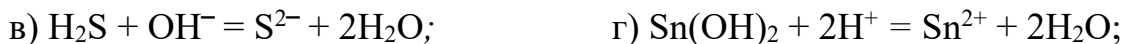
7. Рассмотрите возможность ионных взаимодействий в перечисленных системах. Укажите, в каком направлении и почему они происходят. Запишите уравнения реакций в молекулярной, ионной и сокращенной ионной формах:



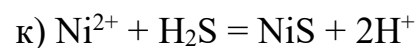
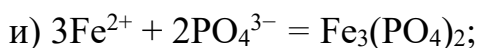
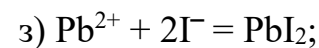
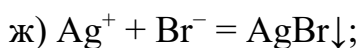
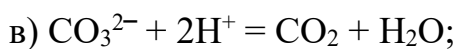
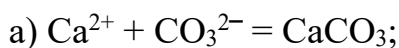
8. Допишите молекулярные уравнения реакций, а затем напишите по ним ионные уравнения:



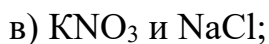
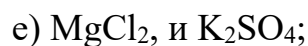
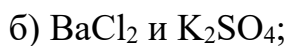
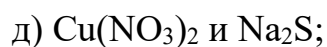
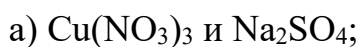
9. Напишите молекулярные уравнения следующих ионных взаимодействий:



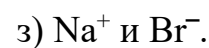
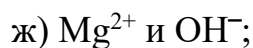
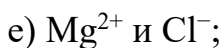
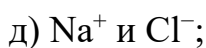
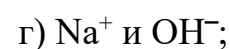
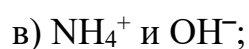
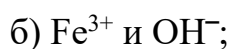
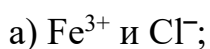
10. Подберите по три варианта молекулярных уравнений к каждому из ионных уравнений:



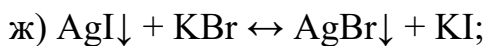
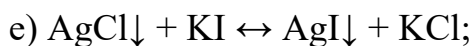
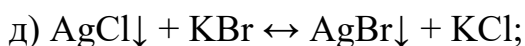
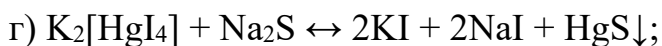
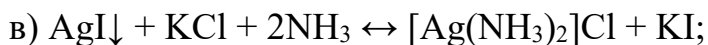
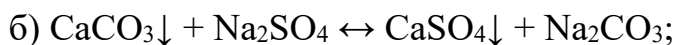
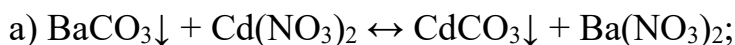
11. Можно ли приготовить раствор, содержащий одновременно следующие пары веществ:

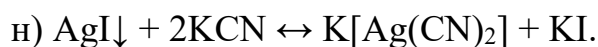
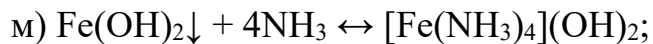
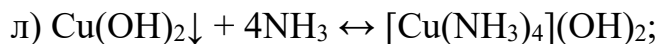
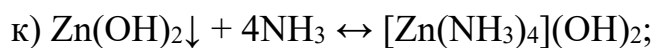


12. Какие из следующих пар ионов не могут одновременно находиться в растворе в значительных концентрациях:



13. Используя значения констант нестойкости комплексных ионов, произведения растворимости, определите, в каком направлении будут смещены равновесия приведенных ниже обратимых ионных реакций. Запишите уравнения реакций в ионной форме.

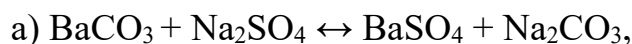




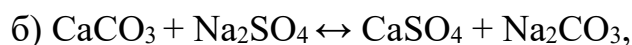
14. Объясните растворение осадков: а) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ в H_2SO_4 ; б) HgI_2 в KI ; в) AgCl в NH_4OH ; г) NiS в HCl ; д) CaCO_3 в HNO_3 ; е) CaCO_3 в H_2CO_3 ; ж) ZnOHCl в HCl .

15. Растворится ли осадок $\text{Zn}(\text{OH})_2$ в следующих растворах: а) H_2SO_3 ; б) H_2SO_4 ; в) CH_3COOH ; г) NaOH ; д) NH_4OH ?

16. Указать направление преимущественного протекания обратимой реакции в системах:



если $\text{PP}(\text{BaCO}_3) = 5,1 \cdot 10^{-9}$, $\text{PP}(\text{BaSO}_4) = 1,05 \cdot 10^{-10}$;



если $\text{PP}(\text{CaCO}_3) = 2,9 \cdot 10^{-9}$, $\text{PP}(\text{CaSO}_4) = 9,12 \cdot 10^{-6}$.

17. Произведения растворимости AgCl , AgBr и AgI равны соответственно $1,8 \cdot 10^{-10}$, $4,9 \cdot 10^{-13}$, $9,9 \cdot 10^{-17}$. Какая соль лучше растворима в воде?

18. Вычислите константу равновесия взаимодействия в водном растворе между сульфатом стронция и хлоридом бария.

19. Рассчитайте константу равновесия взаимодействия в водном растворе между сульфидом железа (II) и соляной кислотой.

20. Вычислите константу равновесия при взаимодействии аммиачного комплекса кадмия с хлоридом меди (II): $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + \text{Cu}^{2+} \leftrightarrow \text{Cd}^{2+} + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

5.2. Ионное произведение воды. Водородный показатель среды.

Произведение концентраций ионов H^+ и OH^- в воде и водных растворах является постоянным при определенной температуре и называется ионным произведением воды (K_w). При температуре 25°C $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-14}$. В чистой воде и нейтральных растворах $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$.

Более удобно характеризовать кислотность и щелочность среды величинами, являющимися десятичными логарифмами концентраций ионов

H^+ и OH^- , взятыми с обратными знаками. Эти величины называются **водородным (рН) и гидроксильным (рОН) показателями:**

$$pH = -\lg[H^+]; \quad pOH = -\lg[OH^-]$$

В нейтральной среде $[H^+] = 1 \cdot 10^{-7}$ моль/л; $pH = 7$

В кислой среде $[H^+] > 1 \cdot 10^{-7}$ моль/л; $pH < 7$

В щелочной среде $[H^+] < 1 \cdot 10^{-7}$ моль/л; $pH > 7$

Для количественной оценки изменения концентрации ионов H^+ и OH^- при изменении кислотности или основности раствора пользуются постоянством ионного произведения воды при постоянстве температуры, т.е.

$$[H^+] = K_w / [OH^-] \text{ или } [OH^-] = K_w / [H^+]$$

$$pH + pOH = 14$$

Необходимо уметь вычислять значения рН для различных растворов кислот и щелочей известной концентрации. Рассмотрим несколько примеров.

Пример 1: Определить рН раствора соляной кислоты, концентрация которого равна 0,01 моль/л.

Решение: Так как соляная кислота – сильный электролит и диссоциирует полностью на ионы $HCl \leftrightarrow H^+ + Cl^-$, то концентрация водородных ионов равна концентрации раствора, т.е. $[H^+] = [HCl] = 10^{-2}$ моль/л. Тогда водородный показатель такого раствора: $pH = -\lg[H^+] = -\lg 10^{-2} = 2$.

Пример 2: Определить рН 0,001 моль/л раствора КОН.

Решение: Концентрация образующихся при диссоциации гидроксильных ионов определяется концентрацией щелочи в растворе, т.е. $[OH^-] = [KOH] = 10^{-3}$ моль/л. Тогда концентрацию водородных ионов можно рассчитать с учетом ионного произведения воды:

$$[H^+] = K_w / [OH^-] = 10^{-14} / 10^{-3} = 10^{-11} \text{ моль/л и } pH = -\lg 10^{-11} = 11.$$

Зная величину водородного показателя, можно определить концентрацию водородных катионов и, следовательно, концентрацию кислоты или щелочи в растворе.

Пример 3: Определить концентрацию H_2SO_4 в растворе, рН которого равен 2,5.

Решение: Так как $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$, то $[\text{H}^+] = 10^{-2,5} = 10^{-3} \cdot 10^{0,5} = 3,8 \cdot 10^{-3}$. При полной диссоциации молекул H_2SO_4 образуется два катиона H^+ , поэтому концентрация кислоты в два раза меньше, чем концентрация H^+ , следовательно,

$$[\text{H}_2\text{SO}_4] = 3,8 \cdot 10^{-3} / 2 = 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Такова молярность раствора серной кислоты, pH которого равен 2,5.

Задачи для самостоятельного решения

1. Какова величина водородного показателя раствора, концентрация водородных ионов в котором равна: 0,5; 0,1; 0,025; 0,01; 0,001; 0,0001 моль/л.
2. Какова величина водородного показателя раствора, концентрация гидроксильных ионов в котором равна: 0,3; 0,25; 0,1; 0,05; 0,025; 0,01; 0,001; 0,0001 моль/л.
3. Определите водородный показатель 1 М раствора азотной кислоты.
4. Определите величину водородного показателя 0,2 молярного раствора серной кислоты.
5. Каков водородный показатель 0,1 молярного раствора КОН?
6. Подсчитайте pH двухпроцентного раствора соляной кислоты ($\rho = 1$).
7. Определите pH 5%-ного раствора NaOH ($\rho = 1$).
8. Какова концентрация щелочного раствора, водородный показатель которого равен 14?
9. Какова концентрация щелочи в водном растворе, водородный показатель которого равен 12,5?
10. Определить концентрацию кислотного раствора, водородного показатель которого равен: -1; 0; 1; 2,5; 5?
11. Каков должен быть pH щелочного раствора, которым нейтрализуется кислый раствор с $\text{pH} = 2$? Объемы щелочного и кислого растворов одинаковы.
12. Каким станет pH разбавленного в 2 раза раствора, первоначальный pH которого равнялся 3?

13. К 35 мл 0,01 н раствора кислоты прилили 15 мл 0,02 н раствора щелочи. Определить рН полученного раствора.

14. Вычислить рН раствора азотной кислоты с массовой долей 1,255% ($\rho = 1$).

15. К раствору гидроксида калия объемом 150 мл и с концентрацией 0,01 моль/л добавили 400 мл дистиллированной воды. Вычислите рН получившегося раствора.

5.3. Гидролиз солей. Количественная оценка процесса гидролиза

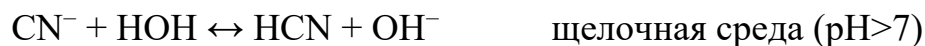
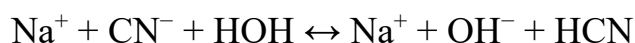
Гидролизом соли называется процесс взаимодействия растворенной соли с водой, сопровождающийся, как правило, изменением рН раствора. Гидролиз может происходить только в том случае, когда в процессе взаимодействия происходит образование малодиссоциирующих частиц. Поэтому гидролизу подвергаются соли слабых кислот или слабых оснований или тех и других вместе.

Уравнения гидролиза пишут аналогично другим ионным уравнениям: малодиссоциированные и малорастворимые, а также газообразные вещества пишут в виде молекул, сильные электролиты – в виде ионов. Уравнения гидролиза солей многоосновных кислот и оснований с кислотностью больше единицы записывают по ступеням.

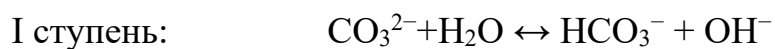
В водных растворах солей, образованных **катионами сильных оснований и анионами сильных кислот** (таких как NaCl , K_2SO_4 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и других), гидролиз не происходит из-за отсутствия связывания ионов соли в результате реакции (H_2O – единственный слабый электролит в системе).

В случае **солей сильных оснований и слабых кислот** (таких как KCN , CH_3COONa , Na_2CO_3 , K_3PO_4) происходит передача протона от молекулы воды к аниону соли, их связывание в слабый электролит (молекулу или ион) и подщелачивание раствора (гидролиз аниона). Для водных растворов солей, гидролизующихся по аниону, $\text{pH} > 7$ (щелочная среда). Эта реакция обратимая.
Пример 1: NaCN – цианид натрия, соль, образованная сильным основанием и слабой одноосновной кислотой (гидролиз по аниону).

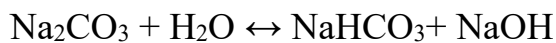




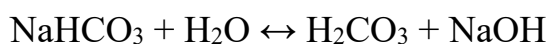
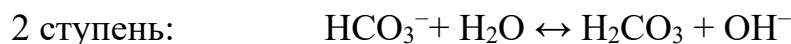
Пример 2: Гидролиз Na_2CO_3 (соль сильного основания и слабой кислоты).



(ионно-молекулярное уравнение)



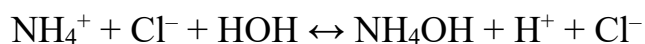
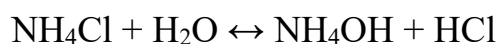
(молекулярное уравнение)



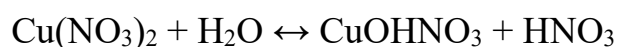
Анион слабой кислоты (карбонат-ион CO_3^{2-}) связывает ионы водорода, образуя по I ступени гидрокарбонат-ион (HCO_3^-), по 2 ступени - слабую угольную кислоту (H_2CO_3). При этом накапливаются гидроксид-ионы (OH^-), среда щелочная ($\text{pH} > 7$).

В растворах солей, образованных **катионами слабых оснований и анионами сильных кислот** (такие соли содержат катионы слабых оснований, например, катионы меди, алюминия, железа, аммония и др.), эти катионы взаимодействуют с водой, связывая ее OH^- - ион, в результате чего образуется слабое основание (если оно однокислотное) или основная соль многокислотного основания. В растворе накапливаются ионы H^+ ($\text{pH} < 7$ – среда кислая).

Пример 3. NH_4Cl – хлорид аммония, соль, образованная слабым однокислотным основанием и сильной кислотой (гидролиз по катиону).



Пример 4: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ – нитрат меди (II), соль, образованная слабым двухкислотным основанием и сильной кислотой (гидролиз по катиону).



Существуют соли, образованные **слабой кислотой и слабым основанием** ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, Al_2S_3 и др.). В этом случае в реакции взаимодействия с водой участвуют одновременно и катионы, и анионы соли. Реакция среды в растворах таких солей слабощелочная или слабокислая и определяется соответствием констант диссоциации продуктов гидролиза или нейтральная.

Пример 5. В растворе соли $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ каждый из ионов подвергается гидролизу:

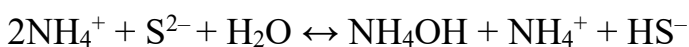
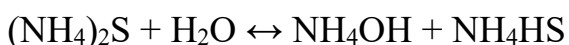


Оба процесса усиливают друг друга за счет практически необратимого связывания ионов H^+ и OH^- ($\text{H}^+ + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$); одновременно протекает гидролиз и по катиону, и по аниону:



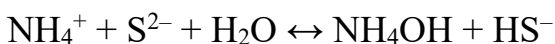
Для определения реакции среды соли $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ возьмем значения констант диссоциации соответствующих слабого основания и слабой кислоты: $K_d(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,79 \cdot 10^{-5}$, $K_d(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$. Так как $K_d(\text{NH}_4\text{OH}) = K_d(\text{CH}_3\text{COOH})$, то характер среды – нейтральный ($\text{pH} = 7$).

Пример 6. $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ – сульфид аммония, соль, образованная слабым однокислотным основанием и слабой двухосновной кислотой.



сл. эл-т

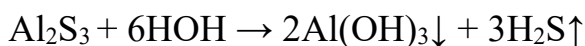
сл. эл-т



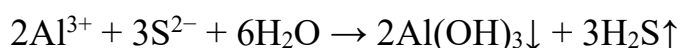
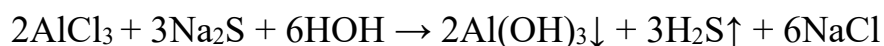
В данном случае реакция среды будет слабощелочная, т.к. NH_4OH является более сильным электролитом, чем HS^- : $K_d(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,79 \cdot 10^{-5}$, $K_d(\text{HS}^-) = 1 \cdot 10^{-14}$.

Если кислота и основание, образующиеся в процессе гидролиза, уходят из зоны протекания реакции (в виде осадка или газа), то гидролиз может протекать практически необратимо. Так, например, Al_2S_3 при контакте с водой

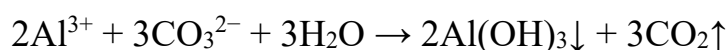
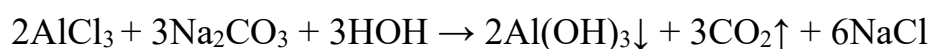
полностью превращается в малорастворимый гидроксид алюминия и газообразный сероводород:



По этой же причине, смешивая водные растворы AlCl_3 и Na_2S , нельзя получить Al_2S_3 :



Из-за взаимного усиления гидролиза по катиону и аниону (совместного гидролиза) в водном растворе также невозможно получить карбонаты алюминия, хрома (III), железа (III), сульфид хрома (III) и некоторые другие соли. Приведем еще один пример совместного гидролиза:



Так как гидролиз солей – процесс обратимый, то для его описания можно использовать принцип Ле Шателье. Гидролиз солей можно усилить, то есть сместить химическое равновесие процесса гидролиза вправо:

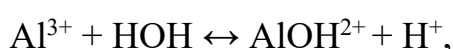
- 1) разбавлением раствора соли (увеличением концентрации молекул воды);
- 2) нагреванием раствора, т.к. сам процесс гидролиза является эндотермическим. С повышением температуры увеличивается ионное произведение воды, а, следовательно, увеличивается и концентрация ионов H^+ и OH^- , что приводит к усилению гидролиза;
- 3) уменьшением концентрации продукта гидролиза;
- 4) связыванием одного из продуктов гидролиза в труднорастворимое соединение или удалением одного из продуктов гидролиза (например, в виде газа).

Гидролиз можно подавить путем:

- 1) увеличения концентрации растворенного вещества;
- 2) охлаждения раствора;
- 3) введения в раствор одного из продуктов гидролиза.

Пример 7. Опишите поведение в воде соли $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, рассмотрите равновесие в ее растворе при добавлении следующих веществ: а) HNO_3 , б) NaOH , и) K_2SO_3 . В каких случаях гидролиз нитрата алюминия усилится? Дайте мотивированный ответ. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения гидролиза соответствующих солей и укажите pH их растворов.

Решение: $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ – соль, образованная слабым основанием и сильной кислотой, гидролизуется по катиону. Так как Al^{3+} – многозарядный катион, имеет место ступенчатый гидролиз с преимущественным протеканием при обычных условиях по первой ступени:



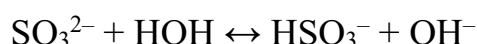
в растворе накапливаются ионы H^+ , поэтому раствор имеет кислую среду (pH < 7).

Рассмотрим равновесие в растворе данной соли при добавлении:

а) HNO_3 . При этом увеличивается концентрация ионов H^+ , и равновесие смещается влево, т.е. гидролиз соли подавляется.

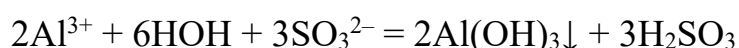
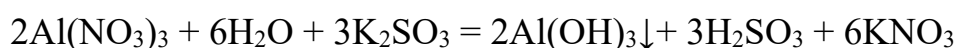
б) NaOH . При этом ионы OH^- будут связывать имеющиеся в растворе ионы H^+ в малодиссоциирующие молекулы воды ($\text{OH}^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$) и равновесие гидролиза сместится вправо, в направлении образования продуктов гидролиза, т.е. гидролиз усилится.

в) K_2SO_3 . При этом, вследствие гидролиза этой соли по аниону:



в растворе накапливаются ионы OH^- , которые как в случае б), приведут к смещению равновесия гидролиза соли $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ вправо, т.е. к усилению ее гидролиза.

В этом случае наблюдается совместный гидролиз, с образованием конечных продуктов гидролиза обеих солей:



Показателем глубины протекания гидролиза является степень гидролиза

(h). Степенью гидролиза h называется отношение концентрации

гидролизированных молекул $C_{\text{гидр}}$ к исходной концентрации растворенных молекул электролита C_0 .

$$h = C_{\text{гидр}} / C_0.$$

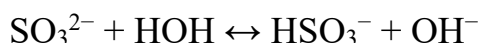
Степень гидролиза, как правило, невелика. Это объясняется тем, что один из участников процесса гидролиза – вода – является слабым электролитом, и равновесие в системе сильно смещено в сторону исходных веществ. Степень гидролиза можно увеличить:

- 1) разбавлением раствора, что объясняется принципом Ле Шателье;
- 2) нагреванием, т.к. при этом возрастает доля молекул, подвергшихся гидролизу.

Гидролиз, как любой обратимый процесс, количественно можно охарактеризовать константой равновесия.

Константа равновесия K_p показывает отношение произведения равновесных концентраций продуктов гидролиза к произведению концентраций исходных веществ, взятых в степени, равной коэффициенту перед формулой данного вещества в уравнении реакции гидролиза.

Например, напишем выражение константы равновесия для реакции гидролиза сульфита калия K_2SO_3 по первой ступени:



$$K_p = [HSO_3^-][OH^-] / [SO_3^{2-}][H_2O] \text{ или}$$

$$K_p \cdot [H_2O] = [HSO_3^-][OH^-] / [SO_3^{2-}]$$

Обозначая $K_p \cdot [H_2O]$ через K_r , получаем

$$K_r = [HSO_3^-][OH^-] / [SO_3^{2-}],$$

где K_r – константа гидролиза.

Часто для расчетов константы гидролиза пользуются формулой:

$$K_r = K_w / K_d,$$

где K_w – ионное произведение воды;

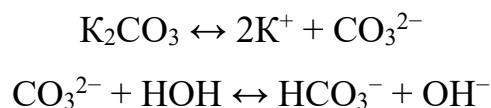
K_d - константа диссоциации слабого электролита (кислоты или основания), образующего соль, взятая по последней ступени.

Константа гидролиза K_{Γ} показывает отношение ионного произведения воды к константе того слабого электролита (слабой кислоты или слабого основания), по иону которого протекает гидролиз.

Чем слабее кислота или основание, образующие соль, тем больше константа гидролиза соли.

Пример 8. Рассчитать константу гидролиза карбоната калия по первой ступени. Написать уравнение гидролиза этой соли по первой ступени.

Решение: Карбонат калия K_2CO_3 , образован сильным основанием КОН и слабой кислотой H_2CO_3 . Следовательно, с водой будет взаимодействовать карбонат ион.



Константу гидролиза рассчитаем исходя из того, что $K_w = 10^{-14}$, а $K''_d(H_2CO_3) = 4,8 \cdot 10^{-11}$.

$$K_{\Gamma} = 10^{-14} / 4,8 \cdot 10^{-11} = 2 \cdot 10^{-4}.$$

Степень и константа гидролиза связаны между собой соотношением:

$$K_{\Gamma} = h^2 \cdot C_0 / 1 - h,$$

где C_0 – молярная концентрация раствора (моль/л).

Этой формулой следует пользоваться, если соль образована слабой кислотой и слабым основанием. Для солей, образованных слабым основанием и сильной кислотой или слабой кислотой и сильным основанием справедливо приближенное соотношение, когда $h \ll 1$:

$$K_{\Gamma} \approx h^2 \cdot C_0$$

или

$$h = \sqrt{K_{\Gamma} / C_0}$$

Это соотношение позволяет количественно оценить степень гидролиза в растворах солей определенной концентрации.

Пример 9. Рассчитать степень гидролиза в 0,1М растворе хлорида аммония.

Решение: Найдем константу гидролиза, зная, что $K_w = 10^{-14}$, а $K_d(NH_4OH) = 1,79 \cdot 10^{-5}$.

$$K_r = K_w / K_d = 10^{-14} / 1,79 \cdot 10^{-5} = 5,5 \cdot 10^{-10}.$$

Так как соль образована сильной кислотой и слабым основанием, то

$$h = \sqrt{K_r / C_0} = \sqrt{5,5 \cdot 10^{-10} / 10^{-1}} = 7,4 \cdot 10^{-5}$$

Ответ: $h = 7,4 \cdot 10^{-5}$ или $= 7,4 \cdot 10^{-3} \%$.

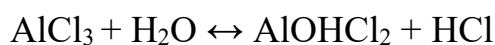
5.4. Коррозия металлов в водных растворах гидролизующихся солей.

Процессы гидролиза необходимо учитывать при рассмотрении взаимодействий металлов с водными растворами солей. В этих случаях часто существует возможность взаимодействия металлов с одним из продуктов гидролиза.

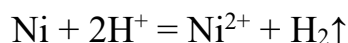
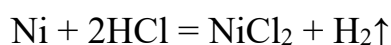
Рассмотрим некоторые примеры разрушения металлов в результате такого типа взаимодействий.

Пример 10. Ni + водный раствор хлорида алюминия.

В этом случае водный раствор $AlCl_3$ имеет кислую реакцию за счет гидролиза:

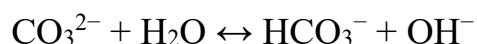
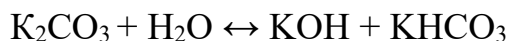


Никель, попадая в контакт с таким раствором, начинает взаимодействовать с соляной кислотой по реакции:

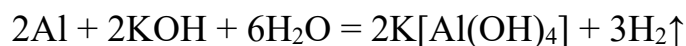


Пример 11. Al + водный раствор K_2CO_3 .

Карбонат калия в воде подвергается гидролизу:



Щелочная среда этого раствора обуславливает последующее разрушение алюминия по реакции:



Задачи для самостоятельного решения

1. Какое значение pH (больше или меньше 7) имеют растворы солей: Na_3PO_4 , K_2SO_3 , NiCl_2 , FeCl_3 ? Почему?
2. Составьте ионные и молекулярные уравнения гидролиза солей: AgNO_3 , K_3PO_4 , ZnCl_2 , CH_3COOK .
3. Напишите уравнения гидролиза солей $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и Na_2SO_3 .
4. Напишите уравнения гидролиза солей KCN , KNO_2 , ZnCl_2 .
5. Какое значение pH (больше или меньше 7) имеют растворы солей: Na_3PO_4 , NiSO_4 , AgNO_3 и K_2CO_3 ?
6. Напишите уравнения гидролиза в молекулярной и ионно-молекулярной формах по каждой ступени для следующих солей: AlI_3 , K_3PO_4 , ZnSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, NH_4CN , NH_4HCO_3 , Al_2Se_3 .
7. Напишите уравнения гидролиза в молекулярной и ионно-молекулярной формах по первой ступени для следующих солей:

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$;	KI ;	NaBr ;
CuSO_4 ;	KAlO_2 ;	ZnCl_2 ;
Na_2SO_4 ;	ZnSO_4 ;	CaCl_2 ;
KMnO_4 ;	K_2SiO_3 ;	KClO_4 ;
FeCl_2 ;	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$;	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$.

Укажите область значений pH (больше, меньше или равно 7).

8. Из приведенного списка выберите соли, которые в водных растворах подвергаются гидролизу, составьте уравнения гидролиза в молекулярной, полной и сокращенной ионной форме: нитрит натрия, нитрат натрия, иодид натрия, ацетат натрия, гидрокарбонат калия.
9. Из приведенного списка выберите соли, которые в водных растворах подвергаются гидролизу, составьте уравнения гидролиза в молекулярной, полной и сокращенной ионной форме: сульфид калия, нитрат цинка, ацетат свинца (II), сульфит меди (II), хлорид олова (II), нитрат хрома (III).
11. Какие из перечисленных солей подвергается гидролизу? Запишите уравнения реакций по стадиям в молекулярной и ионной формах: сульфид калия, хлорид кальция, сульфат аммония.

12. Какие из перечисленных солей подвергается гидролизу? Запишите уравнения реакций по стадиям в молекулярной и ионной форме: сульфат бериллия, нитрат калия, ацетат кальция.
13. Какие из перечисленных солей подвергается гидролизу? Запишите уравнения реакций по стадиям в молекулярной и ионной форме: хлорид калия, сульфит калия, нитрат железа (II).
14. При гидролизе, каких солей образуются H_2S и HCN ? Приведите уравнения гидролиза этих солей.
15. При гидролизе, каких солей образуются $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и $\text{Al}(\text{OH})_3$? Приведите уравнения гидролиза этих солей.
16. Объясните, какие соли могут подвергаться гидролизу по катиону. Каков характер среды водных растворов данных солей? Напишите уравнения гидролиза нитрата бериллия в ионном и молекулярном виде. В каком направлении сместится равновесие процесса гидролиза при: 1) увеличении температуры; 2) разбавлении раствора; 3) подкислении и подщелачивании раствора?
17. Какое взаимодействие между частицами называется гидролизом? Какие виды гидролиза солей существуют? Напишите уравнения гидролиза солей в молекулярном и ионном виде: NaF , MnCl_2 , Al_2S_3 . Укажите тип гидролиза и среду каждого раствора.
18. Из имеющихся ионов: Γ^- , SO_3^{2-} , ClO_4^- , K^+ , Al^{3+} , Zn^{2+} составьте формулы солей, которые: а) не гидролизуются в водных растворах, б) гидролизуются по катиону, в) гидролизуются по аниону, г) гидролизуются по катиону и аниону. Напишите уравнения гидролиза.
19. Из имеющихся ионов: Cl^- , NO_3^- , S^{2-} , Na^+ , Fe^{3+} , Mn^{2+} составьте формулы солей, которые: а) не гидролизуются в водных растворах, б) гидролизуются по катиону, в) гидролизуются по аниону, г) гидролизуются по катиону и аниону. Напишите уравнения гидролиза.
20. Дайте по три примера солей, водные растворы которых имеют: а) $\text{pH} > 7$, б) $\text{pH} = 7$, в) $\text{pH} < 7$.

21. Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций, протекающих при смешивании растворов:

- | | |
|---|---|
| а) CuSO_4 и Na_2CO_3 ; | г) CrCl_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{S}$; |
| б) NH_4Cl и Na_2SiO_3 ; | д) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и K_2CO_3 ; |
| в) CuCl_2 и Na_2S | е) FeCl_2 и NaCN . |

22. Почему нельзя приготовить водные растворы следующих солей: карбоната алюминия, сульфита хрома (III), сульфида алюминия? Что происходит с этими солями в воде? Напишите уравнения реакций.

23. Можно ли получить: а) BaCO_3 , при сливании растворов хлорида бария и карбоната натрия; б) ZnCO_3 , при сливании растворов хлорида цинка и карбоната натрия?

24. Какие факторы влияют на смещение равновесия гидролиза? Напишите уравнения ступенчатого гидролиза хлорида хрома (III). Укажите, каким образом можно уменьшить гидролиз данной соли. Рассмотрите влияние каждого фактора.

25. Приведите формулировку принципа Ле Шателье. Почему его можно применить к процессу гидролиза? Объясните, какое влияние оказывает изменение температуры на гидролиз солей. Напишите уравнения гидролиза ортофосфата натрия в ионном и молекулярном виде. В каком направлении сместится равновесие гидролиза при: 1) увеличении температуры; 2) разбавлении раствора; 3) подкислении и подщелачивании раствора?

26. Как отразится на равновесии гидролиза цианида натрия прибавление:

а) щелочи, б) кислоты, в) воды?

27. Какие процессы протекают при растворении в воде сульфата железа (III)?

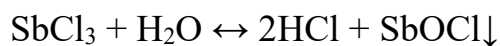
Что произойдет, если к этому раствору добавить: а) серную кислоту; б) воду; в) раствор соды; г) раствор сульфида натрия?

28. Что произойдет, если ввести в раствор соды: а) раствор гидроксида натрия;

б) соляную кислоту; в) углекислый газ; г) воду; д) раствор хлорида кальция;

е) раствор хлорида алюминия?

29. Соли трехвалентных сурьмы и висмута при растворении в воде сильно гидролизуются до образования специфических осадков:



Как следует готовить растворы этих солей, чтобы уменьшить гидролиз?

30. Произойдет ли изменение реакции среды при растворении в воде: а) K_2S ; б) NaCl ; в) Na_2SO_3 ; г) CuCl_2 ; д) NH_4Cl ; е) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$?

31. Напишите уравнения ступенчатого гидролиза ортофосфата калия и рассчитайте степени гидролиза соли в одномольном растворе по первой и второй ступеням. Сравните полученные значения. Какой вывод следует сделать при сопоставлении величин?

32. Напишите уравнения гидролиза фторида калия в ионном и молекулярном виде. Рассчитайте степени гидролиза соли в деци- и сантимольном растворах. Сравните полученные значения. Какой вывод следует сделать при сопоставлении величин?

33. Напишите уравнения гидролиза сульфида натрия в ионном и молекулярном виде. Рассчитайте степень гидролиза сульфида натрия в децимольном растворе по первой и второй ступеням. По какой ступени гидролиз протекает преимущественно?

34. Напишите уравнения гидролиза хлорида аммония в ионном и молекулярном виде. Рассчитайте степень гидролиза хлорида аммония в децимольном растворе.

35. Вычислите степень гидролиза сульфида и сульфита натрия в децимольном растворе. Какая соль и почему будет в большей степени подвержена гидролизу?

36. Напишите уравнения гидролиза сульфита натрия в ионном и молекулярном виде. Рассчитайте степень гидролиза сульфита натрия в санти- и децимольных растворах. Сделайте вывод о влиянии разбавления на величину степени гидролиза соли.

37. Степень гидролиза, какой из двух солей больше и почему: а) SnCl_2 или SnCl_4 ; б) Na_2SnO_2 или Na_2SnO_3 ; в) Na_2S или Na_2CO_3 ; г) Na_2CO_3 или $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$; д) FeCl_3 или FeCl_2 .

38. Цинковую пластинку поместили в водный раствор хлорида цинка. Через некоторое время наблюдали появление пузырьков газа. Какой это газ? Объясните наблюдаемое явление.

39. Почему Al , Zn , Sn , Pb и некоторые сплавы, содержащие эти элементы, разрушаются раствором K_2CO_3 ? Запишите уравнения реакций.

40. Почему железо разрушается в водных растворах хлорида цинка, сульфата железа (II), нитрата алюминия? Запишите уравнения реакций.

41. Составить уравнение реакции взаимодействия: а) железа с раствором хлорида магния; б) никеля с раствором нитрата никеля (II); в) цинка с раствором нитрата алюминия.

42. Составить уравнение реакции взаимодействия: а) никеля с раствором нитрата цинка; б) цинка с раствором сульфита калия; в) алюминия с раствором нитрата алюминия; г) свинца с раствором сульфита лития.

43. Будет ли медь разрушаться в водном растворе нитрата алюминия? Запишите уравнения реакций.

5.5. Растворимость. Равновесие осадок – раствор

Растворимость вещества измеряется концентрацией его насыщенного раствора. Наиболее распространенные формы выражения растворимости следующие:

а) процентная растворимость, выражаемая процентной концентрацией насыщенного раствора по отношению к массе растворителя или по отношению к массе раствора;

б) молярная растворимость, выражаемая молярной концентрацией насыщенного раствора;

в) растворимость, выражаемая содержанием вещества в граммах на литр насыщенного раствора. Растворимость газов выражается объемом растворяемого газа в единице объема растворителя.

Растворимость обозначается $S(x)$.

Пример 1: При 20°C в 50,00 г воды растворяется 8,05 г сульфата натрия. Вычислить растворимость Na_2SO_4 при данной температуре, выразив ее в процентах по отношению к массе растворителя и раствора.

Решение: $S(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 8,05/50,00 \cdot 100\% = 16,1\%$ - по отношению к массе растворителя.

$S(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 8,05/(50,00+8,05) \cdot 100\% = 13,9\%$ - по отношению к массе раствора.

Пример 2: При 18°C в 200 мл насыщенного раствора сульфата натрия содержится 32,66 г растворенного вещества. Вычислить молярную растворимость Na_2SO_4 при 18°C .

Решение: Согласно уравнению, для молярной концентрации раствора находим $S(\text{Na}_2\text{SO}_4) = (32,66 \text{ г}/142 \text{ г/моль})/0,2 \text{ л} = 1,15 \text{ моль/л}$.

Пример 3: При нормальных условиях в 100 л воды растворяется 6,985 г кислорода. Выразить растворимость кислорода в миллилитрах на литр воды.

Решение: Вычислим объем 6,985 г O_2 при нормальных условиях:

$$V(\text{O}_2) = (6,985 \text{ г}/32 \text{ г/моль}) \cdot 22,4 \text{ л} = 4,90 \text{ л}.$$

Этот объем кислорода растворяется в 100 л воды, следовательно, растворимость, отнесенная к 1 л воды, равна $0,049 \text{ л/л} = 49 \text{ мл/л}$.

Пример 4: При некоторой температуре в 1 кг водного раствора нитрата калия содержится 450 г растворимого вещества. Сколько KNO_3 выделится из раствора при охлаждении его до 25°C . Растворимость KNO_3 при 25°C равна 38,5% по отношению к массе воды.

Решение: Вычислим массу воды в исходном растворе:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 1000 \text{ г} - 450 \text{ г} = 550 \text{ г}.$$

Вычислим массу KNO_3 , оставшуюся в растворе после выпадения кристаллов:

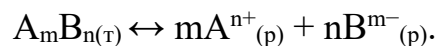
$$m' = 550 \text{ г} \cdot 0,385 = 211,8 \text{ г}.$$

Вычислим массу выделившихся кристаллов:

$$m = 450,0 \text{ г} - 211,8 \text{ г} = 238,2 \text{ г}.$$

Между осадком (нерастворимым веществом) и расположенным над ним его насыщенным раствором существует равновесие, т. е. скорость растворения осадка равна скорости его кристаллизации из раствора.

Условно это равновесие записывается в виде



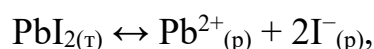
Константа этого равновесия называется **произведением растворимости (ПР)**:

$$ПР = [A^{n+}]^m \cdot [B^{m-}]^n.$$

Если произведение концентраций ионов меньше значений ПР рассматриваемого вещества или равно ему, то осадок не образуется. Осадок образуется лишь тогда, когда произведение концентраций ионов больше ПР.

Пример 5: Произведение растворимости йодида свинца при 20°C равно $8 \cdot 10^{-9}$. Вычислить растворимость соли (в моль/л и в г/л) при этой температуре.

Решение: Обозначим искомую растворимость через S (моль/л), тогда, в соответствии с уравнением рассматриваемого равновесия



в насыщенном растворе PbI_2 содержится S моль/л ионов Pb^{2+} и $2S$ моль/л ионов I^{-} , откуда $ПР = [Pb^{2+}] \cdot [I^{-}]^2 = S \cdot (2S)^2 = 4S^3$, $S = (ПР / 4)^{1/3} = 1,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Поскольку молярная масса PbI_2 равна 461 г/моль, то растворимость PbI_2 , выраженная в г/л, составит $1,3 \cdot 10^{-3} \cdot 461 = 0,6$ г/л.

Пример 6: Растворимость гидроксида магния при 18°C равна $1,7 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Найти ПР гидроксида магния при 18°C.

Решение: При растворении каждого моля $Mg(OH)_2$ в раствор переходит 1 моль ионов Mg^{2+} и в 2 раза больше ионов OH^{-} :



поэтому в насыщенном растворе гидроксида магния $[Mg^{2+}] = 1,7 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $[OH^{-}] = 3,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л, следовательно,

$$ПР = [Mg^{2+}] \cdot [OH^{-}]^2 = 1,7 \cdot 10^{-4} \cdot (3,4 \cdot 10^{-4})^2 = 1,96 \cdot 10^{-11}.$$

Пример 7: Произведение растворимости CaSO_4 равно $6,1 \cdot 10^{-5}$. Выпадает ли осадок при смешивании равных объемов 0,01 М раствора CaCl_2 и 0,02 М раствора Na_2SO_4 ?

Решение: После смешивания объем полученного раствора станет в 2 раза больше объема каждого из взятых растворов, поэтому концентрации растворенных веществ в смеси будут в 2 раза меньше: $C(\text{CaCl}_2) = 0,005$ моль/л; $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,010$ моль/л.

В соответствии со схемами диссоциации:



$$[\text{Ca}^{2+}] = 0,005 \text{ моль/л}; [\text{SO}_4^{2-}] = 0,010 \text{ моль/л} \Rightarrow$$

$$[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 0,005 \cdot 0,010 = 5 \cdot 10^{-5} < \text{ПР} \Rightarrow \text{осадок не выпадает.}$$

К равновесию раствор-осадок применимы все положения химического равновесия, в том числе и принцип Ле Шателье. Следовательно, искусственное повышение концентрации какого-либо иона в насыщенном растворе будет приводить к смещению равновесия в сторону образования осадка. Очевидно, что ПР при этом не изменяется.

Пример 8: Вычислить концентрацию ионов Ag^+ в насыщенном растворе AgCl , содержащем NaCl в концентрации 0,1 моль/л.

Решение: В данном случае в противоположность схеме процесса



концентрация ионов Cl^- не равна концентрации ионов Ag^+ . Она гораздо больше благодаря присутствию в растворе NaCl и равна сумме концентрации ионов Cl^- , получаемых в результате диссоциации NaCl и AgCl . Поскольку NaCl полностью диссоциирует на ионы $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$, концентрацию получаемых из него ионов можно принять равной концентрации NaCl , т.е. 0,1 моль/л, а т. к. концентрация ионов хлора, получаемых из AgCl , ничтожно мала, то ею можно пренебречь и принять общую концентрацию ионов Cl^- равной 0,1 моль/л, поэтому

$$\text{ПР} = 0,1 \cdot [\text{Ag}^+] \Rightarrow [\text{Ag}^+] = \text{ПР}/0,1 = 1,8 \cdot 10^{-10}/0,1 = 1,8 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л.}$$

Задачи для самостоятельного решения

1. При 25°C в 100 г воды растворяется 11,2 г карбоната натрия. Вычислите растворимость Na_2CO_3 при данной температуре, выразив ее в процентах по отношению к массе раствора.
2. Вычислите растворимость KCl при $t = 20^{\circ}\text{C}$, если при этой температуре в 120 г H_2O растворяется 80 г KCl . Выразить растворимость в процентах к массе растворителя.
3. Сколько граммов сульфата калия растворяется при 20°C в 100 г воды, если массовая доля K_2SO_4 в насыщенном при этой температуре растворе равна 0,18.
4. Растворимость в воде гидросульфата калия при 100°C равна 113,6 % по отношению к массе воды. Сколько воды требуется для растворения при этой температуре 800 г KHSO_4 ?
5. Растворимость в воде нитрата свинца (II) при 100°C равна 127,3% по отношению к массе воды. Сколько нитрата свинца может быть растворено при этой температуре в 750 мл воды?
6. При 20°C в 250 мл насыщенного раствора хлорида кальция содержится 50 г растворенного вещества. Вычислить молярную растворимость CaCl_2 при 20°C .
7. Сколько граммов хлорида натрия содержится в 100 мл его насыщенного раствора при 25°C , если его молярная растворимость при этой температуре равна 2 моль/л?
8. Растворимость $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в воде при 18°C равна 0,02 моль/л. Сколько граммов $\text{Ca}(\text{OH})_2$ содержится в 500 мл раствора, насыщенного при данной температуре?
9. При нормальных условиях в 10 л H_2O растворяется 0,3 л N_2 . Выразить растворимость азота в миллилитрах на литр воды.
10. Сколько граммов кислорода растворяется при нормальных условиях в 300 л воды, если растворимость кислорода, выраженная в миллилитрах на литр воды, составляет 34,5 мл/л?
14. При некоторой температуре концентрация водного раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ равна 40,0 % по отношению к массе раствора. Какая масса кристаллов $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ будет

получена из 1 кг этого раствора при охлаждении до 20°C? Растворимость соли при 20°C равна 11,1 % по отношению к массе раствора.

15. При некоторой температуре концентрация водного раствора Na_2SO_4 равна 30,0% по отношению к массе раствора. Какая масса кристаллов $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ выделится из 1,2 кг этого раствора при охлаждении до 18°C? Растворимость Na_2SO_4 при 15°C равна 11,7 %, а при 20°C - 16,1 % по отношению к массе раствора.

16. Произведение растворимости AgBr равно $4,0 \cdot 10^{-13}$. Вычислите концентрацию ионов Ag^+ в насыщенном растворе AgBr .

17. Произведение растворимости PbCO_3 равно $1,5 \cdot 10^{-13}$. Вычислите массу ионов Pb^{2+} , содержащихся в 1 л насыщенного раствора PbCO_3 , выразив ее в миллиграммах.

18. Произведение растворимости PbI_2 равно $8 \cdot 10^{-9}$. Вычислите концентрацию ионов Pb^{2+} и I^- в насыщенном растворе PbI_2 .

19. Для растворения 1,16 г PbI_2 потребовалось 2 л воды. Найти ПР(PbI_2).

20. Исходя из произведения растворимости CaCO_3 , найти массу CaCO_3 , содержащуюся в 100 мл его насыщенного раствора.

21. Растворимость BaCO_3 равна $8,9 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Вычислите ПР BaCO_3 .

22. Растворимость Ag_2SO_4 равна $2,68 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Вычислить ПР.

23. В 500 мл насыщенного раствора PbF_2 содержится 245 мг растворенного вещества. Вычислите ПР.

24. Произведение растворимости $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ равно $2,0 \cdot 10^{-7}$. Выпадет ли осадок при смешивании равных объемов 0,01 М растворов AgNO_3 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$?

25. Образуется ли осадок сульфата серебра, если к 0,02 М раствору AgNO_3 добавить равный объем 1М раствора H_2SO_4 ? ПР(Ag_2SO_4) = $1,5 \cdot 10^{-5}$.

26. Образуется ли осадок хлорида свинца, если к 0,1 Н раствору $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ добавить равный объем 0,4 Н раствора NaCl ? ПР(PbCl_2) = $1,7 \cdot 10^{-5}$.

27. Произведение растворимости CaCO_3 равно $4,8 \cdot 10^{-9}$. Вычислите концентрацию Ca^{2+} в 0,01 М растворе Na_2CO_3 , находящемся над осадком CaCO_3 .

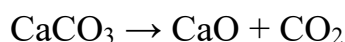
28. Произведение растворимости PbI_2 равно $8 \cdot 10^{-9}$. Вычислите в миллиграммах, сколько I^- перейдет в раствор при промывании осадка PbI_2 500 мл 0,02 М раствором KI ?
29. Произведение растворимости $CaSO_4$ равно $6,1 \cdot 10^{-5}$. Сравните растворимость $CaSO_4$ в чистой воде и в 0,2 М растворе H_2SO_4 .
30. Произведение растворимости $Mg(OH)_2$ равно $1,1 \cdot 10^{-11}$. Найдите растворимость $Mg(OH)_2$ в чистой воде и в 0,001 М растворе KOH .
31. Во сколько раз уменьшится концентрация ионов серебра в насыщенном растворе $AgCl$, если прибавить к нему столько соляной кислоты, чтобы концентрация ионов Cl^- в растворе стала равной 0,03 моль/л?
32. Во сколько раз изменится концентрация ионов бария Ba^{2+} в насыщенном растворе $BaCrO_4$, если прибавить к нему столько хромовой кислоты, чтобы концентрация ионов CrO_4^{2-} в растворе стала равной 0,015 моль/л.
33. К 0,01 Н раствору H_2SO_4 медленно добавляют раствор, содержащий 0,01 моль/л $CaCl_2$ и 0,01 моль/л $SrCl_2$. Какой осадок начнет выпадать раньше: $SrSO_4$ или $CaSO_4$?
34. Вычислите растворимость CaF_2 в воде и в 0,05 Н растворе $CaCl_2$. Во сколько раз растворилось во втором случае меньше, чем в первом?
35. Во сколько раз растворилось $AgCl$ в 0,001 Н растворе $NaCl$ меньше, чем в воде? $PP(AgCl) = 1,8 \cdot 10^{-10}$.

Раздел 6. Окислительно-восстановительные реакции

6.1. Реакции окисления-восстановления. Восстановители и окислители.

Классификация окислительно-восстановительных реакций

Все химические реакции можно разделить на два типа. К первому из них относятся реакции, протекающие без изменения степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ, например;



Ко второму типу относятся реакции, идущие с изменением степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ:



В первой реакции ртуть и кислород, во второй йод и хлор изменяют степень окисления.

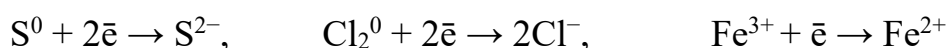
Реакции, протекающие с изменением степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ, называются **окислительно-восстановительными реакциями (ОВР)**. С современной точки зрения изменение степени окисления связано с перемещением электронов, поэтому наряду с приведенным можно дать такое определение окислительно-восстановительных реакций (ОВР): **это такие реакции, при которых происходит переход электронов от одних атомов, молекул или ионов к другим.**

Рассмотрим основные положения, относящиеся к теории ОВР.

1. **Окислением** называется процесс отдачи электронов атомом, молекулой или ионом; степени окисления при этом повышаются, например:



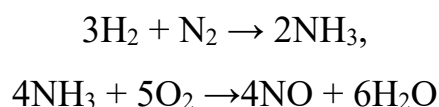
2. **Восстановлением** называется процесс присоединения электронов атомом, молекулой или ионом; степень окисления при этом понижается, например:



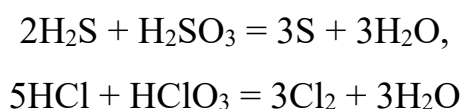
3. Окисление всегда сопровождается восстановлением; восстановление всегда связано с окислением, при этом **количество отданных и принятых электронов одинаково (сохранение электронного баланса)**.

Все ОВР разделяются на три группы: межмолекулярные, внутримолекулярные и реакции диспропорционирования (самоокисления-самовосстановления).

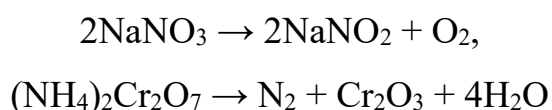
К **межмолекулярным** относятся реакции, у которых окислитель и восстановитель находятся в разных веществах, например:



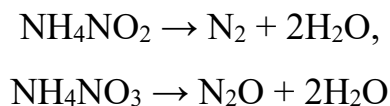
К межмолекулярным относятся также реакции между веществами, в которых взаимодействующие атомы одного и того же элемента имеют разную степень окисления:



К **внутримолекулярным** относятся такие реакции, которые протекают с изменением степени окисления атомов в одной и той же молекуле. В этом случае атом с большей степенью окисления будет окислять другой атом с меньшей степенью окисления:



К подобным реакциям относится и разложение веществ, в которых атомы одного и того же элемента имеют разные степени окисления:



Реакции **диспропорционирования** сопровождаются одновременным увеличением и уменьшением степени окисления атомов одного и того же элемента. Очевидно, реакции диспропорционирования возможны для веществ, содержащих атомы с промежуточной степенью окисления:





Атомы, молекулы или ионы, отдающие электроны, называются *восстановителями*, во время реакции они окисляются. Атомы, молекулы или ионы, присоединяющие электроны, называются *окислителями*, во время реакции они восстанавливаются.

К окислителям относятся простые и сложные вещества, которые содержат элементы, обладающие характерным свойством присоединять электроны. Сильные окислительные свойства проявляют фтор, озон, кислород, галогены и другие неметаллы.

Окислительные свойства характерны для $\text{KMn}^{+7}\text{O}_4$, $\text{K}_2\text{Cr}^{+6}\text{O}_7$, Pb^{+4}O_2 , $\text{NaBi}^{+5}\text{O}_3$, HN^{+5}O_3 , концентрированной $\text{H}_2\text{S}^{+6}\text{O}_4$ и других веществ, которые содержат атомы элементов в высших степенях окисления.

Вещества, содержащие элементы с промежуточной степенью окисления – Mn^{+4}O_2 , HN^{+3}O_2 , $\text{H}_2\text{O}_2^{-1}$, S^{+4}O_2 и другие – могут понижать и повышать свою степень окисления и поэтому, в зависимости от условий, могут проявлять свойства окислителей и восстановителей, например:



Неметаллы в свободном состоянии также могут обладать двойственными окислительно-восстановительными свойствами.

Атомы металлов в реакциях окисления - восстановления обладают только восстановительными свойствами.

Важнейшие окислители

1. Неметаллы F_2 , O_3 , O_2 , Cl_2 , Br_2 .
2. Соединения, содержащие атомы металлов или неметаллов в высшей степени окисления: KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, PbO_2 , HNO_3 , концентрированная H_2SO_4 .

Важнейшие восстановители

1. Активные металлы.
2. Некоторые неметаллы H_2 , C .

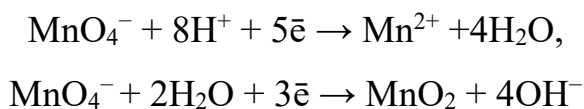
3. Соединения неметаллов в низшей степени окисления: H_2S , HI , NH_3 .
4. Соединения металлов и неметаллов в промежуточной степени окисления: FeSO_4 , CO , SnCl_2 , Na_2SO_3 .
5. Органические вещества: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$.

6.2. Составление уравнений ОВР методом полуреакций

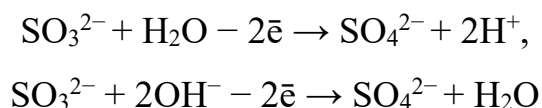
Метод полуреакций основан на составлении ионных уравнений для процессов окисления восстановителя и восстановления окислителя с последующим суммированием их в общее ионное уравнение. При составлении уравнений методом полуреакций необходимо руководствоваться следующими правилами.

1. Если участники ОВР – восстановитель, окислитель и продукты их взаимодействия – сильные электролиты, то они записываются в виде ионов; а слабые электролиты, газы и вещества, выпадающие в осадок – в виде молекул. Продукты реакции устанавливаются на основании известных свойств элементов.

2. Если исходное вещество содержит больше атомов кислорода, чем продукт реакции, то освобождающийся кислород связывается в кислых растворах ионами H^+ с образованием молекул воды, а в нейтральных и щелочных растворах – молекулами воды с образованием гидроксид-ионов, например:



3. Если исходное вещество содержит меньше атомов кислорода, чем продукт реакции, то недостаток их восполняется в кислых и нейтральных растворах за счет молекул воды, а в щелочных – за счет гидроксид-ионов. При этом образуются ионы водорода (в кислых и нейтральных растворах) и молекулы воды (в щелочной среде), например:

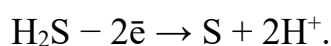


4. Коэффициенты для полуреакций окисления и восстановления подбираются таким образом, чтобы количество отданных и принятых электронов было одинаково.

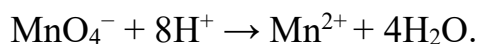
5. Для каждой из полуреакций и суммарного уравнения ОВР должны выполняться правила сохранения материального баланса и баланса электрических зарядов – количество атомов каждого вида и суммарный заряд в левой и правой частях уравнений должны быть одинаковы.

Применение перечисленных правил поясним на примере. Если через подкисленный серной кислотой раствор перманганата калия KMnO_4 пропускать сероводород H_2S , то малиновая окраска исчезает и раствор мутнеет. Опыт показывает, что помутнение раствора происходит в результате образования элементарной серы: $\text{H}_2\text{S}^{-2} \rightarrow \text{S}^0$.

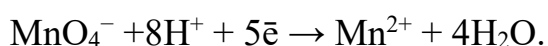
Для уравнивания зарядов от молекулы сероводорода надо отнять два электрона (что полностью соответствует изменению степени окисления серы с -2 до 0) и в итоге получаем первую полуреакцию – процесса окисления восстановителя – сероводорода:



Обесцвечивание раствора перманганата калия связано с переходом иона MnO_4^- (имеет малиновую окраску) в ион Mn^{2+} (почти бесцветный), что можно выразить схемой $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$. В кислом растворе кислород, входящий в состав ионов MnO_4^- , связывается ионами водорода H^+ в молекулы воды (на 4 атома кислорода в ионе MnO_4^- необходимо 8H^+ , что может быть записано в виде схемы:

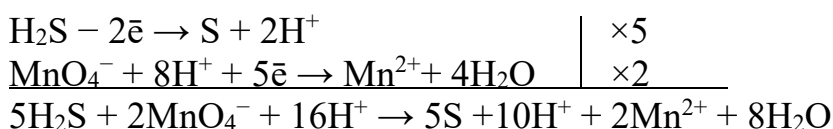


Чтобы уравнивать заряды (заряды исходных веществ – $(+7)$, конечных – $(+2)$), необходимо к исходным веществам прибавить 5 электронов (что полностью согласуется с уменьшением степени окисления у марганца с $(+7)$ до $(+2)$):

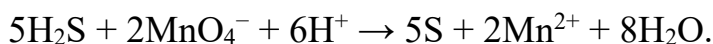


Это и есть вторая полуреакция – процесс восстановления окислителя – MnO_4^- .

Для составления общего уравнения реакции надо уравнения полуреакций почленно суммировать, предварительно уравнив число отданных и полученных электронов. Для этого определяют соответствующие множители (в приведенном примере 5 и 2), на которые умножаются полуреакции. Проведенные операции записываются следующим образом:

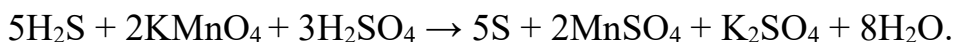
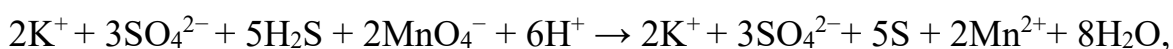


После приведения подобных членов (ионов H^+) окончательно получаем

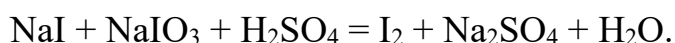


Проверяем материальный баланс; баланс зарядов в левой и правой частях уравнения: $-2 + (+6) = 2 \cdot (2+)$.

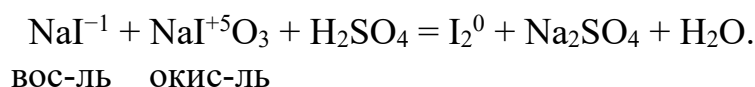
Методом полуреакций составляется сокращенное ионное уравнение реакции. Чтобы от ионного уравнения перейти к молекулярному, необходимо в левой части ионного уравнения к каждому аниону и катиону подобрать соответствующий катион и анион. Затем такие же ионы в таком же количестве записываются в правой части уравнения, после чего ионы объединяются в молекулы, и окончательно получаем



Пример 1. Методом ионно-электронного баланса подобрать коэффициенты в схеме окислительно-восстановительной реакции:



Решение: 1. Найдем степени окисления элементов, определим окислитель и восстановитель:

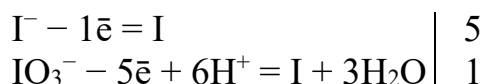


Один и тот же химический элемент йод в одном исходном веществе имеет минимальную степень окисления (-1), следовательно, йодид натрия является восстановителем, а йодат натрия, где у йода с.о. = +5, является окислителем.

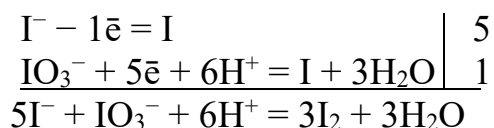
2. Запишем уравнение в ионном виде:



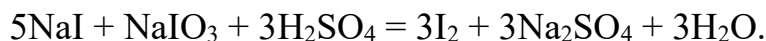
3. Составим уравнения полуреакций и подведем баланс электронов:



4. Почленно с учетом множителей, полученных для каждого из уравнений полуреакции, сложим эти два уравнения:

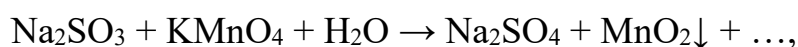


5. Полученные коэффициенты расставляем в молекулярном уравнении, уравнивая атомы Na в левой и правой частях уравнения:



Правильность написания уравнения подтверждается подсчетом атомов кислорода: в левой части их $3 + 4 \cdot 3 = 15$ и в правой $3 \cdot 2 + 3 = 15$.

Пример 2. Методом ионно-электронного баланса подобрать коэффициенты в схеме окислительно-восстановительной реакции:



указать окислитель и восстановитель

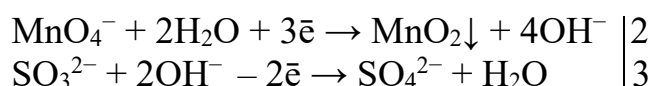
Решение: 1. Определяем окислитель, восстановитель и среду:

KMnO_4 – окислитель; Na_2SO_3 – восстановитель; H_2O – среда.

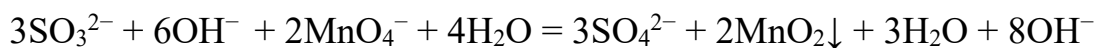
2. Записываем ионное уравнение ОВР:



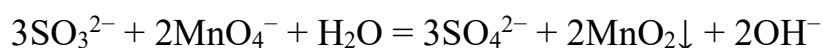
3. Составляем уравнения полуреакций и подводим баланс электронов:



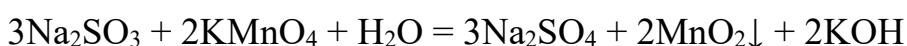
4. Почленно с учетом множителей, полученных для каждого из уравнений полуреакции, сложим эти два уравнения:



Так как в полученном уравнении слева и справа есть вода и гидроксид-ионы, то их можно сократить. В результате получаем сокращённое ионное уравнение ОВР:



5. Полученные коэффициенты расставляем в молекулярном уравнении:



Правильность написания уравнения подтверждается подсчетом атомов кислорода: в левой части их $3 \cdot 3 + 2 \cdot 4 + 1 = 18$ и в правой $3 \cdot 4 + 4 + 2 \cdot 1 = 18$.

Реакции окисления-восстановления могут протекать в различных средах: в кислой (избыток H^+ – ионов), нейтральной (H_2O) и щелочной (избыток гидроксид-ионов OH^-). В зависимости от среды может изменяться характер протекания реакции между одними и теми же веществами; среда также влияет на изменение степени окисления атомов. Ниже приводятся схемы восстановления в зависимости от среды раствора наиболее типичных окислителей: KMnO_4 , H_2O_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

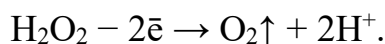
Перманганат калия в водных растворах полностью диссоциирует с образованием перманганат-иона MnO_4^- , который обуславливает окислительные свойства и малиновый цвет растворов. В кислой среде в присутствии восстановителей протекает реакция $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\bar{e} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$, раствор становится бесцветным. В нейтральной среде $\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} \rightarrow \text{MnO}_2\downarrow + 4\text{OH}^-$, выделяется бурый осадок MnO_2 . В нейтральной среде малиновый цвет меняется на светло-зеленый, из-за образования манганат-ионов: $\text{MnO}_4^- + \bar{e} \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$.

Обычно для создания в растворе кислой среды используют серную кислоту. Азотную и соляную кислоты применять не рекомендуется: азотная кислота сама является окислителем, соляная кислота способна окисляться. Для создания щелочной среды применяют растворы KOH и NaOH .

Пероксид водорода восстанавливается также по-разному в зависимости от среды:



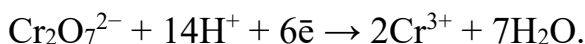
Однако с сильными окислителями (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) пероксид водорода выступает как восстановитель:



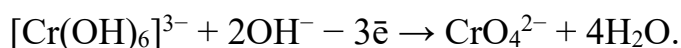
Хром в своих соединениях имеет устойчивые степени окисления +6 и +3. В первом случае соединения хрома проявляют свойства окислителей, во втором – восстановителей. В зависимости от среды для соединений Cr (VI) имеет место равновесие:



В кислой среде ионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ – сильные окислители, они восстанавливаются до соединений Cr^{3+} :



В щелочной среде ионы $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ окисляются до ионов CrO_4^{2-} :



Достоинство метода полуреакций по сравнению с методом электронного баланса состоит в том, что в нем применяются не гипотетические заряженные частицы, а реально существующие. При методе полуреакций не нужно знать степеней окисления атомов, и видна роль среды как активного участника всего процесса. При использовании метода полуреакций не нужно знать все получающиеся вещества: они появляются в уравнении реакции при выводе.

ВНИМАНИЕ: основная ошибка, приводящая к неверным результатам, – проставление в полуреакциях не зарядов частиц, а степеней окисления атомов.

Эквивалент вещества в ОВР

Эквивалентом окислителя (восстановителя) называется такая часть молекулы окислителя (восстановителя), которая соответствует одному

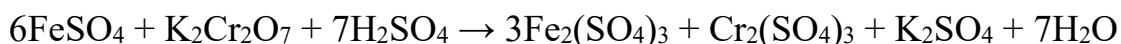
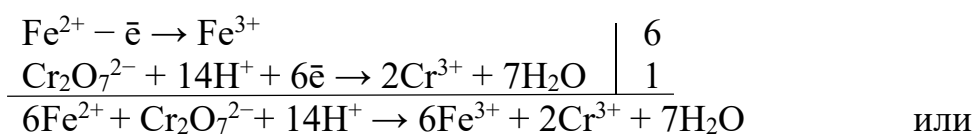
присоединенному (отданному) электрону в данной окислительно-восстановительной реакции.

Эквивалентная масса - это масса одного моля эквивалентов вещества (размерность - г/моль).

Между эквивалентной массой ($M_{\text{ЭКВ}}$) и молярной массой окислителя или восстановителя (M) существует связь

$$M_{\text{ЭКВ}} = M/n,$$

где n - число электронов, полученных или отданных атомами или молекулами окислителя или восстановителя. Например, в уравнении реакции:



эквивалент окислителя $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ равен 1/6 молекулы, а его эквивалентная масса – $M_{\text{Э}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = M/6 = 49$ г/моль; эквивалент восстановителя FeSO_4 равен 1 молекуле, а его эквивалентная масса – $M_{\text{ЭКВ}}(\text{FeSO}_4) = M/1 = 152$ г/моль.

Следует отличать окислительно-восстановительные эквиваленты веществ от их эквивалентов в реакциях обмена (не сопровождающихся переходом электронов). Так, в приведенной выше реакции $M_{\text{ЭКВ}}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = M/6$, а в реакции обмена



В современной литературе, говоря об окислительно-восстановительном эквиваленте вещества, подразумевают его эквивалентную массу.

Задачи для самостоятельного решения

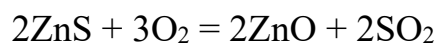
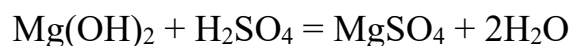
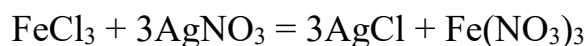
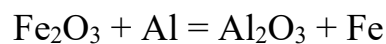
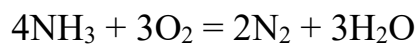
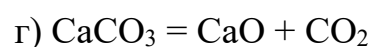
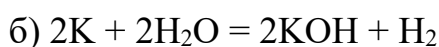
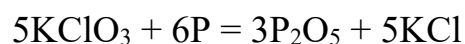
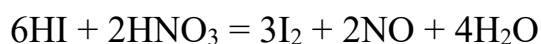
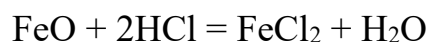
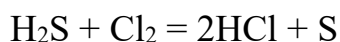
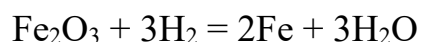
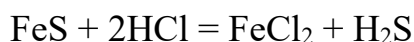
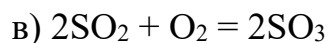
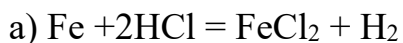
1. Определите степени окисления атомов каждого из элементов в веществах:

а) N_2	б) NaNO_2	в) KClO_3	г) ZnSiO_3
N_2O	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	Na_3PO_4	Ag_2CO_3
NO_2	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	CrPO_4	SrCrO_4
N_2O_3	BaMnO_4	$\text{Ba}(\text{ClO})_2$	$\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$
NH_3	$\text{Ba}(\text{MnO}_4)_2$	$\text{Mg}(\text{ClO}_2)_2$	NH_4Cl

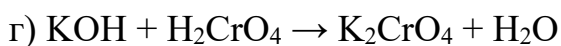
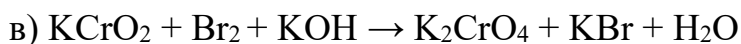
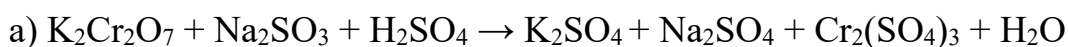
2. Определите степени окисления атомов каждого из элементов в веществах:

$K_3[Cr(OH)_6]$; $Na\{Al(OH)_4\}$; $[Ag(NH_3)_2]OH$; $[Cu(NH_3)_4]SO_4$.

3. Из приведенного списка выберите уравнения окислительно-восстановительных реакций. Укажите элементы, атомы которых изменяют степени окисления в ходе реакций.

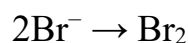
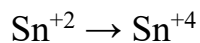
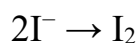
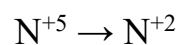
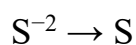
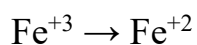
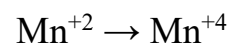
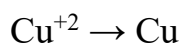
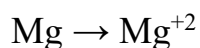
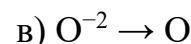
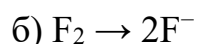
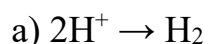


4. Из данного списка выберите схемы окислительно-восстановительных реакций, укажите окислитель и восстановитель:



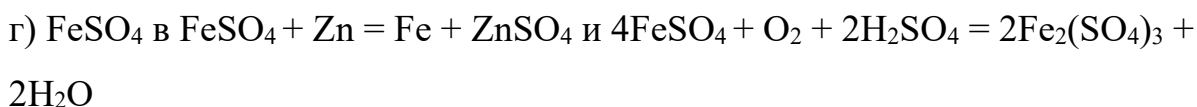
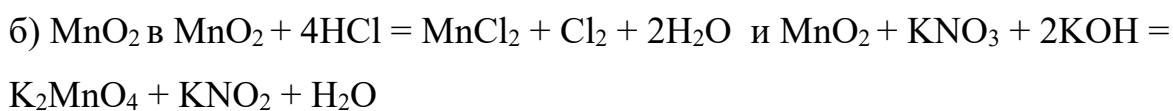
5. Какие свойства, окислительные или восстановительные, и почему проявляют следующие частицы: а) Br_2 , Br^- , Fe^{+2} , Fe^{+3} , S^{-2} , SO_2 ; б) Sn , Sn^{+2} , Sn^{+4} , NH_3 , N_2 ; в) $KClO_3$, Cl^- , Cl_2 , S , H_2SO_4 , H_2 , H^{+} ?

6. Какие процессы, окисления или восстановления, изображены следующими схемами:

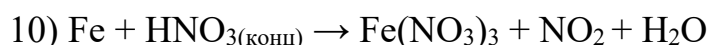
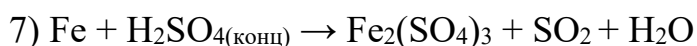
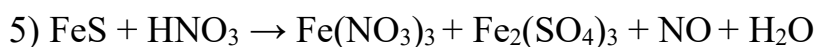
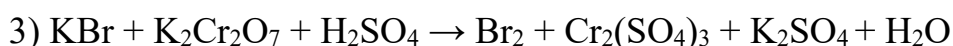
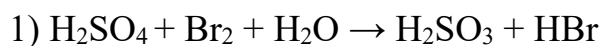


7. Почему могут проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства: а) соляная кислота; б) SO_2 ; в) H_2O_2 ?

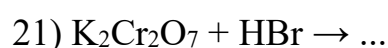
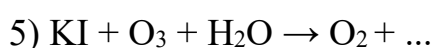
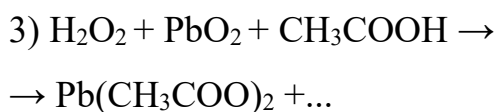
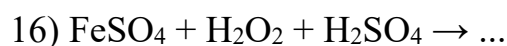
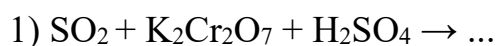
8. Указать, в роли окислителя или восстановителя выступают в следующих реакциях вещества:



9. С помощью электронного и ионно-электронного методов подберите коэффициенты, определите окислители и восстановители в следующих реакциях:



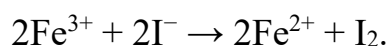
10. Пользуясь ионно-электронным методом (метод полуреакций), подобрать коэффициенты в уравнениях следующих окислительно-восстановительных реакций, указать окислитель и восстановитель:



- | | |
|--|--|
| 6) $\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \dots$ | 22) $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{KClO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3 \rightarrow$ |
| 7) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$ | $\rightarrow \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{CO}_2 + \dots$ |
| 8) $\text{KI} + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$ | 23) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ |
| 9) $\text{HCl} + \text{HNO}_3 \rightarrow \dots$ | 24) $\text{Cl}_2 + \text{KOH} \rightarrow \text{KClO} + \dots$ |
| 10) $\text{H}_2\text{S} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$ | 25) $\text{Cu} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \dots$ |
| 11) $\text{KBr} + \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$ | 26) $\text{Zn} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3 + \dots$ |
| 12) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$ | 27) $\text{Mg} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \dots$ |
| 13) $\text{KBr} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$ | 28) $\text{Ag} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO} + \dots$ |
| 14) $\text{MnSO}_4 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$ | 29) $\text{KClO} + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{KCl} +$ |
| 15) $\text{PbO}_2 + \text{HCl} \rightarrow \dots$ | 30) $\text{KClO} + \text{KI} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{KCl} + \dots$ |

6.3. Окислительно-восстановительный потенциал. Уравнение Нернста. ЭДС реакции.

Любая окислительно-восстановительная реакция, протекающая в растворе электролита, может служить источником электрической энергии. Например, если к раствору соли железа $\text{Fe}^{3+}(\text{FeCl}_3)$ прилить раствор йодида (KI), то раствор окрасится в желтый цвет вследствие выделения свободного йода:



Эту окислительно-восстановительную реакцию между ионами железа Fe^{3+} и йодид-ионами можно провести таким образом, чтобы йодид-ионы отдавали свои электроны ионам Fe^{3+} не непосредственно, а через металлический проводник. Для этого в сосуды с растворами, содержащими ионы Fe^{3+} и I^- , погружают инертные (платиновые или угольные) электроды и замыкают внешнюю (металлическим проводником) и внутреннюю (вспомогательным раствором электролита) цепи. Подобные устройства для преобразования энергии химической реакции в электрическую энергию называют **гальваническими элементами**. Электроны, отданные йодид-ионами на электроде, будут перетекать по металлическому проводнику к электроду, погруженному в раствор соли Fe^{3+} . Йодид-ионы, отдав электроны,

окисляются: $2\text{I}^- - 2\bar{e} \rightarrow \text{I}_2$. Ионы Fe^{3+} , приняв электроны, восстанавливаются: $2\text{Fe}^{3+} + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{Fe}^{2+}$.

Процессы окисления йодид-ионов и восстановления ионов Fe^{3+} до Fe^{2+} протекают на поверхности инертных электродов. Потенциал, который возникает на границе между инертным электродом и раствором, содержащим окисленную и восстановительную формы, называют **равновесным окислительно-восстановительным потенциалом**.

Окислительно-восстановительный потенциал определяется природой вещества и зависит от концентраций окисленной и восстановленной форм, от pH и температуры раствора. Эта зависимость выражается **уравнением Нернста**

$$E = E^\circ + R \cdot T / (n \cdot F) \cdot \ln([\text{Ox}] / [\text{Red}]), \text{ где}$$

E° – стандартный электродный потенциал – потенциал данного электродного процесса при концентрациях (точнее, активностях) всех участвующих в нем веществ, равных единице, и температуре раствора, равной 25°C или 298 К;

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

T – абсолютная температура;

n – число электронов, отдаваемых восстановителем инертному электроду при переходе в окисленную форму и принимаемых окислителем при переходе в восстановленную форму;

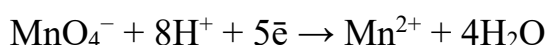
F – постоянная Фарадея (96500 Кл/моль);

[Ox] и [Red] – молярные концентрации (точнее, активности) веществ, участвующих в процессе.

Окислительно-восстановительный потенциал некоторой реакции, общий вид которой $a\text{A} + b\text{B} \rightarrow c\text{C} + d\text{D}$, по уравнению Нернста будет определяться соотношением

$$E = E^\circ + RT / (n \cdot F) \cdot \ln((C_A^a \cdot C_B^b) / (C_C^c \cdot C_D^d)).$$

В частности, уравнение Нернста для окислительно-восстановительного потенциала реакции восстановления перманганат-иона в кислой среде



будет иметь вид

$$E = E^{\circ} + R \cdot T / (5 \cdot F) \cdot \ln([MnO_4^-] \cdot [H^+]^8 / [Mn^{2+}]).$$

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы, измеренные по отношению к стандартному водородному электроду, приводятся в таблицах.

Если из двух электрохимических систем составить гальванический элемент, то при его работе электроны будут самопроизвольно переходить от электрохимической системы с более низким значением электродного потенциала к системе с более высоким его значением, т.е. возникает электрический ток. Максимальное значение напряжения такого элемента называется **электродвижущей силой (ЭДС)**.

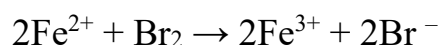
Если концентрации (точнее активности) веществ, участвующих в ОВР, равны единице, т. е. соблюдаются стандартные условия, то ЭДС элемента называется его **стандартной электродвижущей силой**, обозначается ΔE° и равна разности стандартных электродных потенциалов восстановления и окисления, например, если собрать гальванический элемент, который бы работал за счет реакции окисления йодид-ионов ионами Fe^{3+} , то ЭДС его имела бы значение

$$\Delta E^{\circ} = E^{\circ}(Fe^{3+}/Fe^{2+}) - E^{\circ}(I_2/2I^{-}) = + 0,77 - (+ 0,54) = + 0,23 \text{ В.}$$

Окислительно-восстановительная реакция будет протекать самопроизвольно в том случае, если окислительно-восстановительный потенциал системы с участием окислителя больше, чем системы с участием восстановителя, т. е. ЭДС гальванического элемента, образованного из этих полуэлементов, будет иметь положительное значение. Так, выше приведенная реакция в условиях, близких к стандартным, способна к самопроизвольному протеканию, т. к. $\Delta E^{\circ} = + 0,23 \text{ В}$, в то время как окисление бромид-ионов ионами Fe^{3+} невозможно, поскольку

$$\Delta E^{\circ} = E^{\circ}(Fe^{3+}/Fe^{2+}) - E^{\circ}(Br_2/2Br^{-}) = + 0,77 - (+ 1,08) = - 0,31 \text{ В} < 0.$$

Бром является более сильным окислителем, чем ионы Fe^{3+} . Наоборот, бром будет окислять ионы Fe^{2+} до Fe^{3+} , т. к. ΔE° этой реакции положительна:



$$\Delta E^\circ = E^\circ(\text{Br}_2/2\text{Br}^-) - E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +1,08 - (+0,77) = +0,31 \text{ В} > 0$$

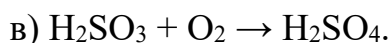
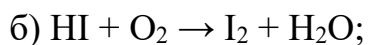
Таким образом, по величине ЭДС также можно судить о направлении протекания окислительно-восстановительной реакции - реакция идет в том направлении, при котором электрохимическая система с более высоким значением электродного потенциала выступает в качестве окислителя (ЭДС > 0).

Из нескольких возможных при данных условиях окислительно-восстановительных реакций предпочтительнее протекает та, ЭДС которой больше.

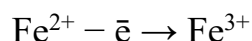
При пользовании рядом электродных потенциалов необходимо учитывать следующие положения:

- 1) ряд электродных потенциалов применим только к водным растворам;
- 2) пользуясь рядом электродных потенциалов, можно сделать вывод лишь о возможности протекания окислительно-восстановительного процесса, но не об обязательности его, так как на протекание процесса в сильной мере могут влиять такие факторы, как поверхностные пленки на металлах, наличие катализаторов или ингибиторов, кинетические факторы и др.

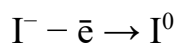
Пример 1. Определите, какой из восстановителей проявляет наиболее сильные восстановительные свойства при стандартных условиях в реакциях:



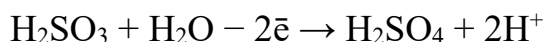
Решение: 1) Определяем, какие вещества в данных реакциях являются восстановителями. В реакции «а» восстановителем является FeSO_4 , поскольку у железа степень окисления повышается от +2 до +3 в соответствии с уравнением полуреакции:



В реакции «б» восстановителем является HI , поскольку у иода степень окисления повышается в соответствии с уравнением полуреакции:



В реакции «в» восстановителем является H_2SO_3 , поскольку у серы степень окисления увеличивается в соответствии с уравнением полуреакции:



2) Находим значения стандартных потенциалов соответствующих полуреакций: а) $E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ В}$; б) $E^0(\text{I}_2/2\text{I}\Gamma) = 0,54 \text{ В}$; в) $E^0(\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{SO}_3) = 0,17 \text{ В}$.

3) Находим наиболее сильный восстановитель. Так как самое низкое значение потенциала у полуреакции окисления сернистой кислоты, то это вещество и является наиболее сильным восстановителем.

Любая ОВР всегда протекает в том направлении, которому соответствует положительное значение разности потенциалов окислителя и восстановителя.

Необходимо помнить, что в данном направлении реакция протекает практически необратимо при разности потенциалов ΔE , большей или равной $0,4 \text{ В}$. Если разность потенциалов ΔE оказывается меньше $0,4 \text{ В}$, то ОВР протекает обратимо и направление реакции определяется условиями ее проведения.

Пример 2. Установите, в каком направлении возможно самопроизвольное протекание реакции:



Решение: 1) Находим значения E^0 полуреакций:

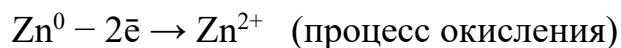
$$E^0(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,15 \text{ В}, E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ В}.$$

2) Значение E^0 полуреакции с участием ионов железа больше значения E^0 полуреакции с участием ионов олова, то ионы Fe^{3+} будут окислять ионы Sn^{2+} с образованием ионов Fe^{2+} и Sn^{4+} . Что соответствует протеканию указанной реакции справа налево.

$$\Delta E^0 = E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - E^0(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0,77 - 0,15 = 0,62 \text{ В} > 0,4 \text{ В}$$

Пример 3. Возможна ли реакция $\text{CuCl}_2 + \text{Zn} = \text{Cu} + \text{ZnCl}_2$ при стандартных концентрациях веществ?

Решение: $\text{CuCl}_2 + \text{Zn} = \text{Cu} + \text{ZnCl}_2$



$$E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ В}; E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ В}$$

Если реакция самопроизвольно протекает в том направлении, как она записана, т.е. с выделением меди, то ЭДС для данного случая должна быть положительной.

$$\Delta E^0 = E^0(\text{восстановления}) - E^0(\text{окисления})$$

Для данной системы

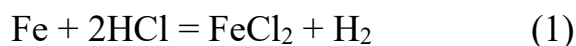
$$\Delta E^0 = E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = 0,34 - (-0,76) = +1,1 \text{ В} > 0$$

Значит, окислительно-восстановительная реакция действительно возможна.

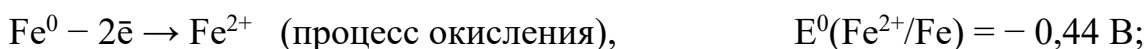
Из всех возможных ОВР наиболее вероятной будет та реакция, которой соответствует максимальное значение разности потенциалов используемых окислителя и восстановителя.

Пример 4. Почему при действии на Fe соляной кислотой получается Fe^{2+} , а не Fe^{3+} ?

Решение: Если существует возможность образования продуктов реакции с различной степенью окисления, можно воспользоваться расчетом ЭДС.

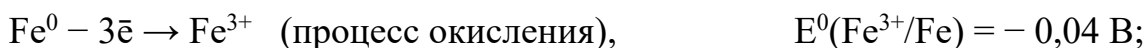


Для реакции (1):



$$\Delta E^0_1 = E^0(2\text{H}^+/\text{H}_2) - E^0(\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}) = 0 - (-0,44) = +0,44 \text{ В}$$

Для реакции (2):



$$\Delta E^0_2 = E^0(2\text{H}^+/\text{H}_2) - E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}) = 0 - (-0,04) = +0,04 \text{ В}$$

В обоих случаях $\Delta E^0 > 0$, т.е. обе реакции возможны, но $\Delta E^0_1 > \Delta E^0_2$ и, следовательно, первая реакция более выгодна, чем вторая. Таким образом, в данном случае реакция будет протекать с образованием FeCl_2 , а не FeCl_3 .

Пример 5. Возможны ли реакции: а) $3\text{Br}_2 + 6\text{FeCl}_2 = 2\text{FeBr}_3 + 4\text{FeCl}_3$;

б) $\text{Br}_2 + \text{FeCl}_2 = \text{FeBr}_2 + \text{Cl}_2$ при стандартных концентрациях веществ?

Решение: Найдем ЭДС для обеих реакций. Для реакции (а):



$$\Delta E^0_a = 1,08 - 0,77 = 0,31 \text{ В}$$

Для реакции (б):

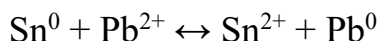


$$\Delta E^0_b = 1,08 - 1,36 = -0,27 \text{ В}$$

В результате $\Delta E^0_a > 0$, а $\Delta E^0_b < 0$, следовательно, может протекать только реакция (а).

Если необходимо определить направление протекания ОВР в условиях, отличных от стандартных, используют уравнение Нернста. Изменяя значения концентраций ионов в растворе, можно изменить направление протекания ОВР.

Пример 6. Определите направление протекания реакции



При следующих значениях концентраций: а) $c(\text{Pb}^{2+}) = 1$ моль/л; $c(\text{Sn}^{2+}) = 1$ моль/л; б) $c(\text{Pb}^{2+}) = 0,15$ моль/л; $c(\text{Sn}^{2+}) = 1,5$ моль/л.

Решение: 1) рассчитаем значения равновесных электродных потенциалов для случая «а» и определим направление реакции:

$$E(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^0) = E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^0) + (0,059/n) \cdot \lg(1/c(\text{Pb}^{2+})) = -0,13 + (0,059/2) \cdot \lg(1/1) = -0,13 \text{ В}$$

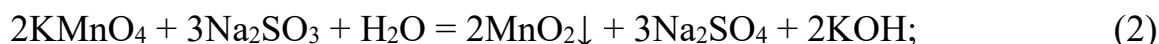
Аналогично считаем потенциал олова:

$$E(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^0) = -0,14 + (0,059/2) \cdot \lg(1/1) = -0,14 \text{ В}$$

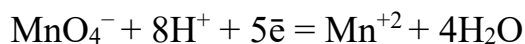
Так как значение электродного потенциала свинца больше, чем у олова, то ионы свинца будут являться окислителями по отношению к олову, и указанная реакция будет протекать слева направо.

На процессы, происходящие при окислительно-восстановительных реакциях, также оказывают влияние среда, температура.

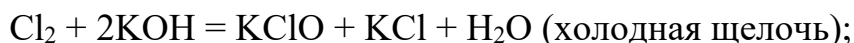
Влияние среды. Рассмотрим реакции:



Из сопоставления реакций (1) – (3) видно, что в кислой среде Mn^{+7} наиболее полно проявляет свои окислительные свойства, восстанавливаясь до Mn^{+2} , и наиболее слабо в щелочной среде. Чем больше концентрация ионов водорода, тем более сильным окислительными свойствами обладает окислитель. Таким образом, влияние среды определяется концентрацией ионов водорода. Это учитывается при записи окислительно-восстановительных потенциалов систем веществ, находящихся в равновесном состоянии

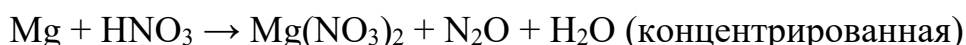


Влияние температуры. Рассмотрим реакции взаимодействия хлора с холодным и горячим раствором щелочи:



В холодной щелочи степень окисления хлора повышается от 0 до +1, а в горячей щелочи от 0 до +5. Следовательно, повышение температуры увеличивает степень окисления хлора.

Влияние концентрации. Рассмотрим реакции взаимодействия магния с разбавленной и концентрированной HNO_3 :



В случае разбавленной азотной кислоты степень окисления азота понижается больше (от +5 до -3), чем при применении концентрированной кислоты.

Задачи для самостоятельного решения

1. Что является лучшим восстановителем: а) Mn или Cr; б) Fe^{2+} или Sn^{2+} ; в) S^{-2} или I^- при условии окисления до свободных атомов?
2. Какой окислитель является более сильным: а) HClO или NaClO ; б) HClO или Cl_2 ; в) HClO или HBrO ; г) Cu^{2+} или Ag^+ ; д) PbO_2 или MnO_2 ?
3. В какой среде проявляются более сильные окислительные свойства: а) KMnO_4 ; б) O_2 ; в) H_2O_2 ? Ответ подтвердите цифрами.
4. Какой из окислителей – KMnO_4 , PbO_2 или $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ при стандартных условиях является наиболее эффективным по отношению к HCl при получении хлора? Проведите соответствующие расчеты, составьте уравнения реакций с участием указанных окислителей, расставьте коэффициенты.
5. Можно ли провести окисление Mn^{2+} до MnO_4^- действием Cl_2 , NO_3^- , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, IO_3^- ?
6. Будет ли азотистая кислота а) окисляться действием KMnO_4 в нейтральных и кислых средах, б) восстанавливаться ли до NO сернистой кислотой? Для возможных случаев написать уравнения реакций.
7. Могут ли (и в каком направлении) протекать реакции, если смешать растворы:
а) KCl , KNO_2 , H_2SO_4 ; б) KI , KNO_2 , H_2SO_4 ; в) HgCl_2 и KI ?
8. Могут ли одновременно существовать в растворе KIO_3 и KI ; HI и HClO ; KBr и KMnO_4 ?
9. Возможны ли реакции: а) $\text{Co} + 2\text{HCl} = \text{CoCl}_2 + \text{H}_2$; б) $2\text{Co} + 6\text{HCl} = \text{CoCl}_3 + 3\text{H}_2$.
10. Смешаны подкисленные растворы а) KMnO_4 и FeSO_4 ; б) KNO_3 и KMnO_4 ; в) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Между какими из этих веществ будет протекать реакция и чем это определяется?

11. В какую сторону пойдет реакция

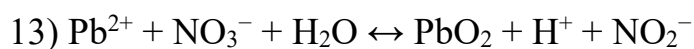
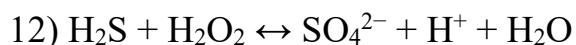
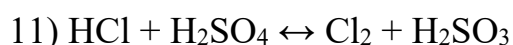
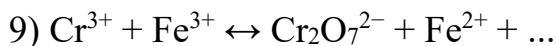
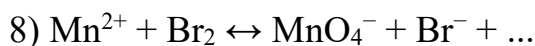
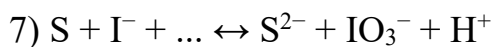
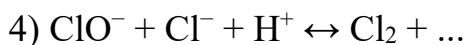
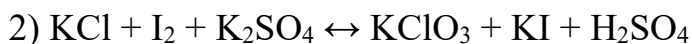
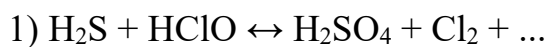


при концентрации веществ, равных 1 моль/л?

12. Возможна ли реакция $\text{Sn}^{2+} + \text{Hg}^{2+} = \text{Sn}^{4+} + \text{Hg}$ при стандартных концентрациях веществ?

13. Может ли: а) Hg восстановить ион Cu^{2+} из его соли; б) Cu восстановить Hg^{2+} до свободной ртути?

14. В приведенных схемах определите направление реакции и напишите ее полное уравнение.



15. Может ли KMnO_4 окислить в кислой среде Fe^{2+} до Fe^{3+} , восстанавливаясь при этом до Mn^{2+} ?

16. Можно ли окислить: а) Br^- до Br_2 ; б) S^{2-} до S^0 1 М серной кислотой, чтобы последняя восстановилась до SO_2 ?

17. Можно ли ион Cr^{3+} окислить в $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, действуя анионом NO_3^- , чтобы последний восстановился до NO ?

18. Можно ли окислить бромом в щелочной среде: а) $\text{Co}(\text{OH})_2$ в $\text{Co}(\text{OH})_3$; б) $\text{Ni}(\text{OH})_2$ в $\text{Ni}(\text{OH})_3$?

19. Можно ли восстановить $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ в FeSO_4 : а) раствором H_2SO_3 ; б) железными стружками?

20. Может ли какой-либо из ионов галогенов Cl^- , Br^- или I^- восстановить Fe^{3+} до Fe^{2+} ?

21. Будут ли окисляться кислородом в щелочной среде: а) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ в $\text{Fe}(\text{OH})_3$; б) $\text{Co}(\text{OH})_2$ в $\text{Co}(\text{OH})_3$; в) $\text{Ni}(\text{OH})_2$ в $\text{Ni}(\text{OH})_3$? Какой процесс идет более энергично?

22. Возможны ли при стандартных условиях следующие реакции:

а) $\text{NaCl} + \text{Br}_2 = 2\text{NaBr} + \text{Cl}_2$; б) $\text{NaClO} + \text{NaBr} = \text{NaBrO} + \text{NaCl}$?

23. Доказать возможность реакций: а) $2\text{KI} + \text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{KOH} + \text{O}_2$;

б) $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{HCl} + \text{O}_2$ при стандартных концентрациях веществ.

24. Могут ли в стандартных условиях протекать реакции:

а) $\text{Ag} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{разб.}) \rightarrow \text{Ag}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2$;

б) $\text{Fe} + \text{FeCl}_3 \rightarrow \text{FeCl}_2$;

в) $\text{Cu} + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{FeSO}_4$;

г) $\text{Hg} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{H}_2 + \text{HgS}$?

25. Какая из реакций наиболее вероятна в стандартных условиях:

а) $\text{SnCl}_4 + \text{Fe} \rightarrow \text{SnCl}_2 + \text{FeCl}_2$;

б) $\text{SnCl}_4 + 2\text{Fe} \rightarrow \text{Sn} + \text{FeCl}_2$.

26. В каком направлении протекают указанные реакции в стандартных условиях:

а) $\text{NO}_3^- + \text{Cr}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NO} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}^+$;

б) $\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$;

в) $\text{Co}^{2+} + \text{MnO}_4^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Co}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$.

27. Определить направление протекания реакции в системе

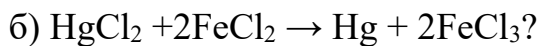
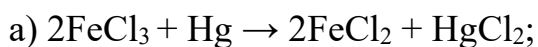


Если концентрации ионов равны:

$c(\text{Co}^{2+}) = 1 \cdot 10^{-1}$ моль/л; $c(\text{Co}^{3+}) = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л;

$c(\text{Pb}^{2+}) = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $c(\text{Pb}^{4+}) = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

28. В водном растворе $c(\text{Hg}^{2+}) = 0,01$ моль/л, $c(\text{Fe}^{3+}) = 0,01$ моль/л, $c(\text{Fe}^{2+}) = 0,001$ моль/л. Какая из реакций может протекать самопроизвольно:



29. Можно ли хлоридом железа (III) в растворе окислить сульфид натрия до серы; до сульфита натрия; до сульфата натрия? Приведите соответствующие расчеты. Составьте уравнение возможной реакции.

30. В водном растворе концентрация ионов ртути (II) и железа (III) равны 0,01 моль/л, а концентрация ионов железа (II) равна 0,001 моль/л. В каком направлении будет протекать процесс в системе, содержащей ионы в указанных концентрациях и избыток металлической ртути? $T = 298 \text{ K}$.

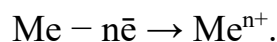
6.4. Окислительно-восстановительные свойства металлов и их соединений.

Общность химических свойств металлов обусловлена особенностями строения их атомов: сравнительно большими размерами атомов, значительной удаленностью внешних электронов от ядра и слабой связью с ним. В химическом отношении все металлы характеризуются сравнительной легкостью отдачи валентных электронов и способностью образовывать положительно заряженные ионы, проявляя при этом только положительную степень окисления.

Причина общности свойств металлов лежит в общности электронного строения их атомов и природы кристаллических решеток металлов. Металл можно рассматривать как совокупность системы положительно заряженных ионов, колеблющихся относительно их положения равновесия, и системы относительно свободных коллективизированных электронов, заполняющих решетку. При образовании кристалла атомные орбитали металла в результате перекрывания образуют молекулярные орбитали. При этом число молекулярных орбиталей равно числу атомных, из которых они образовались, и имеет в кристалле порядок числа Авогадро. Разность энергий между отдельными орбиталями становится очень малой, так что электроны могут

беспрепятственно переходить с одного энергетического уровня на соседний уровень. Этот тип связи характерен лишь для коллективов атомов или молекул (отдельные атомы и молекулы никакими металлическими свойствами не обладают).

Имея на внешнем электронном уровне небольшое количество валентных электронов, атомы металлов легко теряют их, проявляя при этом восстановительные свойства:



Для отрыва электрона от атома с превращением в положительно заряженный ион нужно затратить некоторую энергию, называемую энергией ионизации. Внешние электроны в атомах металлов находятся на значительном удалении от ядра и сравнительно слабо связаны с ним, поэтому атомы металлов характеризуются низкими значениями энергии ионизации по сравнению с другими элементами. Величина энергии ионизации может служить мерой «металличности» элемента: чем меньше энергия ионизации, тем легче оторвать электрон от невозбужденного атома, тем сильнее должны быть выражены металлические (восстановительные) свойства элемента.

В периодах при переходе от щелочного металла к инертному газу заряд ядра возрастает, а радиус атома уменьшается. Поэтому энергия ионизации постепенно увеличивается, а металлические свойства ослабевают.

В группах и подгруппах радиус атома возрастает с увеличением порядкового номера элемента. Кроме того, увеличение числа промежуточных электронных слоев, расположенных между ядром и внешними электронами, приводит к более сильному экранированию ядра.

Оба этих фактора приводят к ослаблению связи внешних электронов с ядром и уменьшению энергии ионизации, что свидетельствует об усилении металлических и, соответственно, восстановительных свойств.

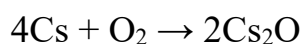
Химические свойства металлов весьма разнообразны, однако общим для всех металлов в свободном виде является то, что они хорошие восстановители. Этим обусловлена способность металлов вступать во взаимодействие с

различными окислителями, в качестве которых могут быть элементарные вещества с большой электроотрицательностью, ионы менее активных металлов, молекулы сложных веществ и др.

Как правило, металлы окисляются элементами, электроотрицательность которых выше, чем у металла. Однако на химическую активность металла оказывают влияние химическая активность самого элементарного окислителя, а также энергия диссоциации молекул элементарного окислителя. Так, несмотря на сравнительно большие значения энергии электроотрицательности у кислорода и азота, окисление металлов галогенами, обладающих малой величиной энергии диссоциации молекулы, часто происходит легче, чем кислородом или азотом. Окисление азотом происходит с большим трудом из-за значительной величины энергии диссоциации его молекулы.

Окислитель – кислород

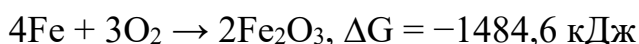
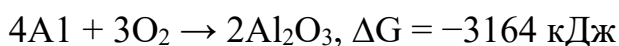
С кислородом взаимодействуют почти все металлы, причем щелочные и щелочноземельные окисляются очень активно, так что уже при обычной температуре рубидий и цезий самовозгораются.



где Cs (восстановитель) – $\bar{e} \rightarrow \text{Cs}^+$; процесс окисления;

O_2 (окислитель) + $4\bar{e} \rightarrow 2\text{O}^{2-}$; процесс восстановления.

Хотя процессы взаимодействия других металлов с кислородом протекают менее активно, их окисление практически всегда термодинамически выгодно (сопровождается уменьшением свободной энергии Гиббса, $\Delta G < 0$):



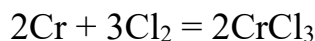
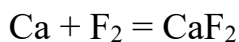
Окислитель – азот

При обычных температурах с азотом реагируют щелочные металлы, например, магний: 3Mg (восстановитель) + N_2 (окислитель) $\rightarrow \text{Mg}_3\text{N}_2$

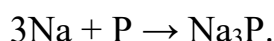
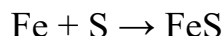
При высоких температурах нитриды образуют и другие металлы.

Окислители – галогены

Металлы, как правило, легко проявляют свои восстановительные свойства по отношению к таким сильным окислителям как галогены, например:

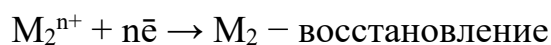
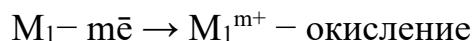
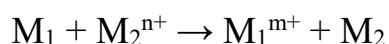


Аналогично металлы являются восстановителями во взаимодействии с окислителями-неметаллами – серой, фосфором и т.д.

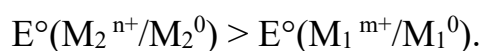


Восстановительные свойства металлов по отношению к окислителям – *катионам металлов*

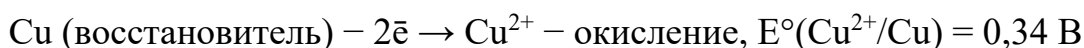
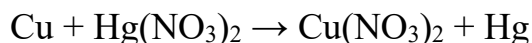
В общем виде такой тип взаимодействия можно представить следующим образом:



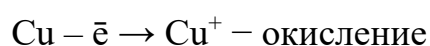
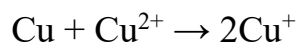
Для этой реакции $\Delta E^\circ = E^\circ(\text{M}_2/\text{M}_2^{n+}) - E^\circ(\text{M}_1/\text{M}_1^{m+})$ – так как самопроизвольному процессу соответствует $\Delta E^\circ > 0$, то должно выполняться соотношение:

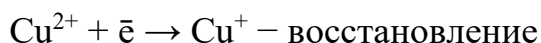


Это означает, что более активный металл M_1 (с меньшим электродным потенциалом) вытесняет (восстанавливает) менее активный металл M_2 (с большим электродным потенциалом) из водного раствора его соли. Например:

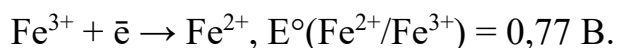
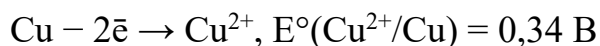
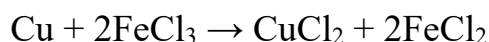


Однако, не всегда катионы металла, проявляя окислительные свойства, восстанавливаются до металла. Так в реакции



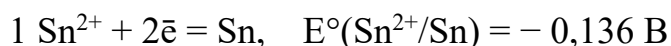
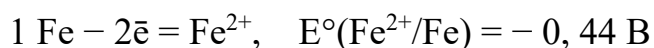


Cu^{2+} восстанавливается до другого катиона – Cu^+ . Аналогичные явления наблюдаются при взаимодействии меди с раствором хлорида железа (III)



В соответствии с электродными потенциалами катионы Fe^{3+} являются окислителями для меди и других металлов, чей электродный потенциал меньше + 0,77 В.

Пример 1. Возможна ли реакция $\text{Fe} + \text{SnCl}_2 = \text{Sn} + \text{FeCl}_2$ при стандартных концентрациях веществ?



– окислителем будут выступать ионы Sn^{2+} , так как стандартный потенциал олова больше, чем у железа.

ЭДС системы $\Delta E = E^\circ(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) - E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = - 0,136 - (- 0,44) = + 0,304$ В, то есть положительна, и реакция протекает самопроизвольно в прямом направлении.

Рассматривая конкретные случаи таких реакций, следует помнить, что в водных растворах солей в качестве окислителя могут выступать не только ионы металла, но ионы водорода воды. Поэтому взаимное вытеснение металлов из растворов их солей практически происходит лишь в случае металлов, расположенных в ряду потенциалов после магния. Щелочные и щелочноземельные металлы вступают во взаимодействие с молекулами воды и разлагают их, вытесняя водород.

Взаимодействие металлов с растворами кислот

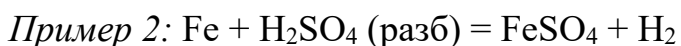
В растворах кислот окислителями могут быть либо ионы водорода H^+ , либо анионы кислоты. Взаимодействие металлов с кислотами следует рассматривать с учетом следующих факторов:

- 1) величины стандартного электродного потенциала;
- 2) окислительной способности кислотного остатка;
- 3) концентрации кислоты.

При взаимодействии металлов с разбавленными кислотами (за исключением разбавленной азотной кислоты) окислителем является ион водорода H^+ . К числу таких кислот, содержащих в качестве окислителя ион H^+ , относятся кислоты, не содержащие кислорода в анионе (бескислородные кислоты): HF, HCl, HBr, HI, H₂S, H₂Se, H₂Te или кислоты с устойчивыми анионами, имеющие низкие окислительно-восстановительные потенциалы (H₂CO₃, H₃BO₃, H₃PO₄ и др.), а также разбавленная серная кислота H₂SO₄.

Разбавленные кислоты, содержащие в качестве окислителя только ионы водорода H^+ , могут взаимодействовать с относительно сильными восстановителями. В таких кислотах растворяются только металлы, окислительно-восстановительный потенциал которых ниже потенциала водородного электрода $2H^+/H_2$, то есть с металлами, стоящими в ряду стандартных потенциалов левее водорода.

Реакция протекает с выделением водорода по рассмотренному ниже механизму.



$$E^\circ(2H^+/H_2) = 0 \text{ В}, \quad E^\circ(Fe^{2+}/Fe) = -0,44 \text{ В}.$$

$E^\circ(Me^{n+}/Me) < E^\circ(2H^+/H_2)$, реакция возможна и будет протекать в прямом направлении.

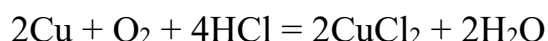
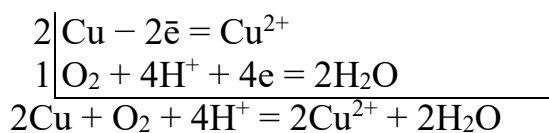
Избыток ионов водорода в кислотах препятствует образованию гидроксидов, поэтому большинство активных металлов хорошо растворяется в кислотах. Однако в ряде случаев при взаимодействии металлов с разбавленными кислотами на поверхности некоторых металлов образуются труднорастворимые в кислотах соединения, образующие защитные пленки из продуктов реакции, тормозящие реакцию (так называемая хлоридная и сульфатная пассивация). Например, свинец не растворяется в серной кислоте при ее концентрации ниже 80 %, так как образующаяся при взаимодействии

свинца с серной кислотой соль $PbSO_4$ нерастворима и создает на поверхности металла защитную пленку.

Для растворения в подобных кислотах малоактивных металлов, стоящих в ряду стандартных потенциалов после водорода, необходимо присутствие какого-либо другого окислителя, потенциал которого был бы выше потенциала данного металла в кислой среде.

Пример 3. Может ли медь растворяться в соляной кислоте в присутствии кислорода?

Решение: Потенциал меди $E^\circ(Cu^{2+}/Cu) = +0,34$ В, потенциал кислорода при $pH = 0$ $E^\circ(O_2/2H_2O) = +1,23$ В.

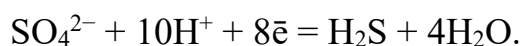
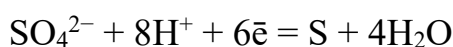
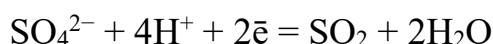


$\Delta E = E^\circ(O_2/2H_2O) - E^\circ(Cu^{2+}/Cu) = 1,23 - 0,34 = 0,89$ В > 0 , реакция возможна, и будет протекать в прямом направлении. Соляная кислота здесь играет роль среды, а сама в окислительном процессе не участвует.

Если в системе одновременно присутствуют два окислителя, то всегда выбирают окислитель с большим значением потенциала.

Взаимодействие металлов с концентрированной серной кислотой

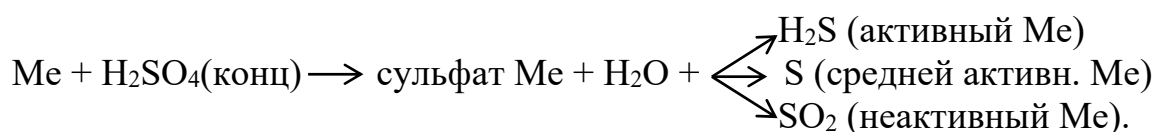
Окислительные свойства кислот, обусловленные анионом кислоты, проявляются более сложно, так как в большинстве случаев элемент, образующий анион кислоты, может восстанавливаться до разных степеней окисления. В концентрированной серной кислоте роль окислителя выполняет ион $-SO_4^{2-}$, восстановление которого может протекать по следующим реакциям:



Степень восстановления серы из иона – SO_4^{2-} зависит от природы восстановителя.

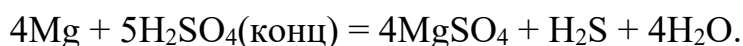
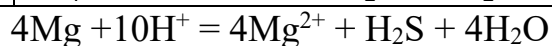
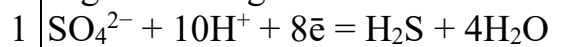
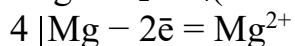
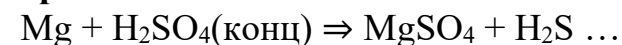
Продукты, в которые переходит сульфат-ион в концентрированной серной кислоте при реакции с металлами зависят от активности металлов: чем активнее металл (более отрицателен потенциал $E^\circ(\text{Me}^{n+}/\text{Me})$, тем глубже идет восстановление серы (+6) в сульфат-ионе. Металлы, стоящие в ряду стандартных потенциалов после водорода, взаимодействуют с концентрированной серной кислотой с образованием оксида серы (IV) SO_2 . При взаимодействии с более активными металлами, стоящими в ряду стандартных потенциалов до водорода, продуктами восстановления может быть смесь, состоящая из SO_2 , S, H_2S .

Поскольку в смеси преобладает какой-либо один из продуктов восстановления иона – SO_4^{2-} , то на основе экспериментальных данных можно условно принять следующую примерную схему взаимодействия концентрированной серной кислоты с металлами.



Однако не представляется возможным точное установление окислительно-восстановительного потенциала, при котором получается только оксид серы (IV), только сера или только сероводород. Во многом степень восстановления иона SO_4^{2-} будет зависеть от гранулометрического состава металла, температуры и других факторов. Водород практически не выделяется в концентрированной серной кислоте, так как окислителем выступает сульфат-ион в силу значительно большего его потенциала.

Пример составления окислительно-восстановительной реакции:

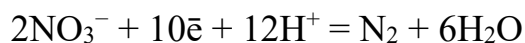


Взаимодействие металлов с азотной кислотой

Не совсем обычно действует на металлы азотная кислота. Даже разбавленные водные растворы азотной кислоты окисляют металлы без выделения водорода.

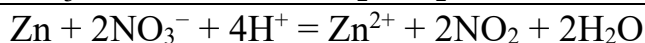
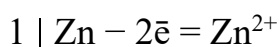
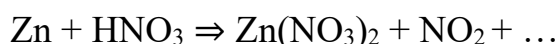
Как и в концентрированной серной кислоте, в азотной кислоте любой концентрации окислителем будет анион NO_3^- в силу значительно большего потенциала нитрат-иона по сравнению с потенциалом водородного электрода.

Восстановление нитрат-иона NO_3^- может протекать следующим образом:

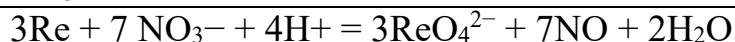
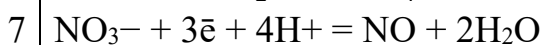
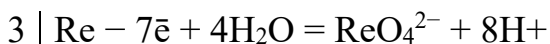


Степень восстановления нитрат-иона зависит как от концентрации кислоты, так и от окислительно-восстановительного потенциала металла. Чем выше концентрация кислоты, тем менее глубоко восстанавливается ион NO_3^- . В реакциях металлов с концентрированной азотной кислотой обычно выделяется диоксид азота NO_2 независимо от активности металла.

Пример:



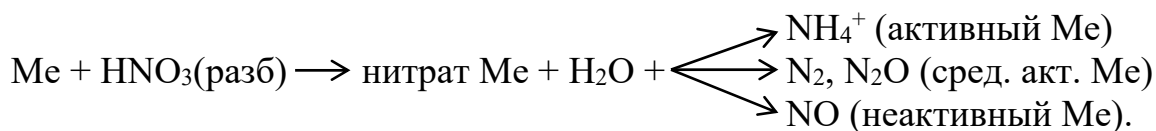
Элементы, для которых характерна высокая степень окисления, в результате взаимодействия с концентрированной азотной кислотой образуют кислоты. Азотная кислота при этом восстанавливается до NO .



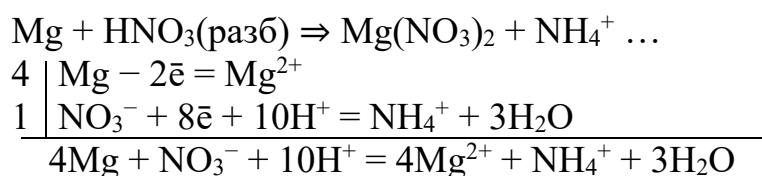


В разбавленной азотной кислоте при реакции с металлами продукты реакции зависят от активности металлов: чем активнее металл (более отрицателен потенциал $E^\circ(\text{Me}^{n+}/\text{Me})$, тем глубже идет восстановление азота (+5) в нитрат-ионе. При действии разбавленной азотной кислоты на металлы образуются вода, нитрат металла и, в зависимости от активности металла, NO, N_2O , N_2 , NH^+ .

На основе экспериментальных данных можно условно принять следующую примерную схему взаимодействия разбавленной азотной кислоты с металлами:



Пример составления окислительно-восстановительной реакции взаимодействия металла с разбавленной азотной кислотой:



Установить точно, до какой степени окисления происходит восстановление иона NO_3^- в разбавленной азотной кислоте при взаимодействии ее с металлами трудно. Чаще всего получается смесь указанных выше веществ, но чем больше активность металла, чем мелкодисперснее металл, чем разбавленнее кислота, тем глубже идет восстановление иона NO_3^- .

Необходимо иметь ввиду, что указанные в реакциях оксиды азота являются лишь преимущественными оксидами среди других продуктов восстановления иона NO_3^- . Восстанавливаясь, азотная кислота прежде всего образует низшие оксиды, которые ею же окисляются в высшие.

Действие смеси кислот на металлы

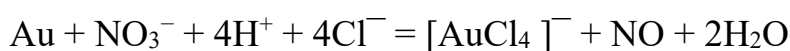
При действии на металлы смеси кислот, одна из которых является окислителем, а другая выступает в качестве лиганда, происходит растворение металлов с образованием комплексных соединений. В окислительно-восстановительных реакциях с участием комплексных соединений вследствие связывания иона комплексообразователя в комплексный ион (комплекс) происходит значительное уменьшение концентрации этого иона в растворе, что приводит, исходя из уравнения Нернста:

$$E_p(\text{Me}^{n+}/\text{Me}) = E^\circ(\text{Me}^{n+}/\text{Me}) + (0.0059/n) \cdot \lg [\text{Me}^{n+}],$$

к понижению его окислительно-восстановительного потенциала. Благодаря этому в смеси кислот становится возможным растворение таких благородных металлов, как золото, платина, ниобий, тантал и др., не растворяющихся в концентрированных кислотах окислителях.

Особенностью составления электронно-ионных уравнений с участием комплексных соединений является обязательное введение лиганда в эти уравнения.

Примером может служить растворение золота в царской водке (смеси азотной и соляной кислот):



Взаимодействие металлов с водой

Поскольку вода всегда содержит ионы гидроксония H_3O^+ , то она должна действовать на металлы как кислоты. Однако концентрация этих ионов и продолжительность их жизни в воде очень малы, поэтому взаимодействие металлов с водой отличается своеобразием. Кроме того, по отношению к металлам вода может являться окислителем и выступать в качестве лиганда в процессах комплексообразования.

Потенциал электродного процесса $2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2$ зависит от рН среды и определяется соотношением $E(2\text{H}^+/\text{H}_2) = E^\circ(2\text{H}^+/\text{H}_2) - 0,059\text{pH}$. В нейтральной среде при $\text{pH} = 7$, когда окислителем является вода, для реакции:

$2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ – потенциал водородного электрода будет равен:

$$E(2\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = -0,059 \cdot 7 = -0,41 \text{ В.}$$

Чтобы реакция с металлами протекала с водой необходимо выполнение обоих перечисленных выше условий:

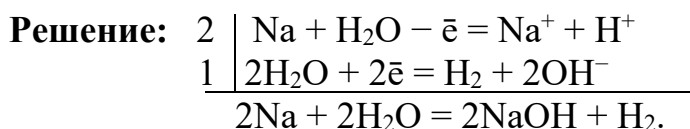
1. Потенциал металла в нейтральной среде должен быть меньше потенциала окислителя (воды):

$$E(\text{Me}^{n+}/\text{Me}) < E_{\text{окисл.}}$$

Теоретически водород из воды могут вытеснять только те металлы, потенциалы которых более отрицательны, чем $-0,414 \text{ В}$, т. е. стоящие в ряду напряжений до кадмия.

2. Продукты реакции взаимодействия металла со средой (могут быть, оксиды, гидроксиды) должны быть растворимы в реакционной среде.

Пример 4. Возможно ли взаимодействие натрия с водой?



$$\Delta E = E^\circ(2\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) - E^\circ(\text{Na}^+/\text{Na}) = -0,414 - (-0,2714) = +2,3 \text{ В}$$

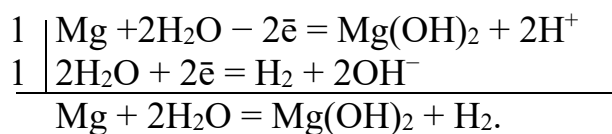
Расчет величины ЭДС системы с учетом рН среды показывает, что ЭДС больше нуля и данная реакция возможна.

Приведенный механизм взаимодействия характерен в основном для щелочных и щелочноземельных металлов. Причем, чем лучше растворимость в воде образующегося гидроксида, тем больше скорость реакции.

Водород из воды вытесняют наиболее активные металлы и лишь при условии образования растворимых гидроксидов. В случае образования малорастворимых соединений, а большинство гидроксидов металлов являются именно таковыми, они пассивируют поверхность металла, и

реакция, едва начавшись, тут же прекращается или протекает крайне медленно.

Например, магний – химически активный металл – при комнатной температуре не взаимодействует с водой (произведение растворимости (ПР) равно $1,1 \cdot 10^{-11}$). Магний вытесняет водород только из горячей воды.

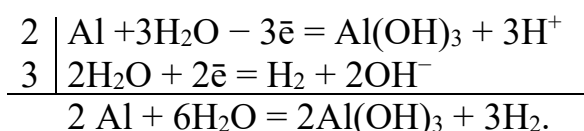


Металлы, расположенные в ряду напряжений между магнием и кадмием, при обычной температуре с водой не взаимодействуют и не вытесняют водород из воды.

Рассматривая взаимодействие металлов с водой, нельзя не учитывать, что большинство металлов имеют на своей поверхности прочную оксидную пленку, обладающую защитными функциями. Чаще всего именно она является причиной невозможности протекания реакции между достаточно активным металлом и водой.

Например, алюминий, судя по потенциалу $E^\circ(\text{Al}(\text{OH})_3/\text{Al}) = -1,88 \text{ В}$, должен энергично реагировать с водой, но этого не происходит из-за наличия на поверхности металла прочной, нерастворимой в воде оксидной пленки. Разрушение защитной пленки (например, путем образования амальгамы – образование сплавов со ртутью при взаимодействии металла с раствором нитрата ртути (I)) приводит к активному протеканию реакции между металлом и водой, хотя ПР гидроксида алюминия равно $1 \cdot 10^{-33}$.

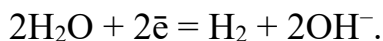
Алюминий энергично реагирует с водой с выделением водорода:



Явление глубокого торможения окисления металла, обусловленное наличием на его поверхности защитных оксидных или солевых пленок, называется *пассивацией*. В условиях атмосферного воздуха пассивирующие пленки образуются на хrome, никеле, алюминии, кадмии, цинке.

Взаимодействие металлов с водными растворами щелочей

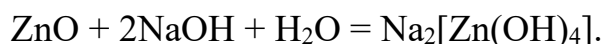
Как и в предыдущем случае, окислителем является вода по реакции:



В щелочной среде при концентрации ионов водорода $[\text{H}^+] = 10^{-14}$ моль/л потенциал водородного электрода $E^\circ(2\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = -0,059 \cdot 14 = -0,826$ В. Поэтому в растворах щелочей с выделением водорода растворяются металлы, потенциалы которых в щелочной среде отрицательнее $-0,826$ В.

В щелочной среде малоактивные металлы и металлы, оксиды которых амфотерны, существуют не в виде катионов, а преимущественно в форме малорастворимых гидроксидов и прочных гидроксокомплексов соответственно. Это приводит к резкому возрастанию восстановительной способности металла относительно его более сложной, чем свободный катион, окисленной формы, что выражается в понижении соответствующих значений электродных потенциалов. Например, $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) (\text{pH}=0) = -0,76$ В $> -0,83$ В, но $E^\circ(\text{Zn}(\text{OH})_2/\text{Zn}, 2\text{OH}^-) (\text{pH}=14) = -1,26$ В $< -0,83$ В, из чего следует, что цинк, практически не реагирующий с водой (лишь с ее перегретым паром), довольно активно взаимодействует с водным раствором щелочи. Этот процесс состоит из нескольких стадий:

1) Растворение в щелочном водном растворе защитного поверхностного слоя оксида цинка, обладающего амфотерными свойствами:



2) Процесс растворения металла в воде, являющийся окислительно-восстановительной реакцией в отличие от предыдущей и последующей стадий:



3) Растворение в водно-щелочном растворе малорастворимого в воде амфотерного гидроксида, образовавшегося при окислении металла водой:



Расчет величины ЭДС системы с учетом pH среды показывает, что ЭДС больше нуля и данная реакция возможна:

$$\Delta E = E^\circ(2\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) - E^\circ(\text{Zn}(\text{OH})_2/\text{Zn}, 2\text{OH}^-) = -0,83 - (-1,26) = +0,43 \text{ В}$$

Взаимодействие металлов со щелочами протекает тем легче, чем устойчивее образовавшиеся гидроксокомплексы. Анионы типа $[\text{Me}(\text{OH})_4]\text{X}^-$ наиболее устойчивы у Be, Zn, Sn, Al, Pb и других амфотерных металлов, поэтому указанные металлы легко растворимы в щелочах (Pb – при нагревании).

Такие металлы, как железо, кобальт, никель и др. имеют неустойчивые гидроксоанионы. Поэтому они взаимодействуют с растворами щелочей лишь в мелкоизмельченном состоянии и при длительном нагревании.

Однозначно утверждать, что возможность протекания реакций между металлом и растворами щелочей определяют только значения электродных потенциалов системы и ПР продуктов реакции нельзя. Рассматривая взаимодействие металлов со щелочами, необходимо учитывать, что это многофакторная система и для каждого конкретного случая необходим свой подход.

Взаимодействие металлов с водными растворами солей

Взаимодействие металлов с водными растворами солей представляет собой окислительно-восстановительный процесс. Самые активные щелочные и щелочноземельные металлы будут взаимодействовать в растворе любой соли прежде всего с водой как окислителем с образованием соответствующего гидроксида и молекулярного водорода. Металлы менее активные, для которых такая реакция в обычных условиях термодинамически невозможна или кинетически затруднена, будут окисляться или катионом растворенной соли, или (и) кислотой, возникающей в процессе гидролиза катиона соли, или водой в слабощелочном растворе соли, у которой гидролизуется анион. Такие реакции в принципе могут идти как порознь, так и совместно в зависимости как от близости их ЭДС (ΔE), так и от соответствующих кинетических факторов.

Взаимодействие металлов с катионом растворенной соли. Явление характерно для металлов, контактирующих с раствором соли малоактивного

металла, катион которого является достаточно сильным окислителем для растворяемого металла.

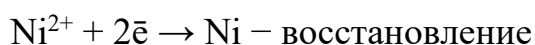
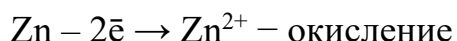
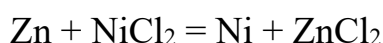
Взаимодействие металлов с катионом растворенной соли и кислотой - продуктом ее гидролиза. В случае солей, образованных катионами металлов средней активности (например, NiCl_2 или $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) более активные металлы не только вытесняют менее активные из растворов их солей, но и довольно заметно реагируют с кислотами, образующимися при их гидролизе. Взаимодействие металлов с гидролизными кислотами подчиняется общим закономерностям таких процессов, и в качестве продукта восстановления таких кислот может наблюдаться как выделение H_2 (для кислот с катионом - окислителем), так и пожелтение раствора при выделении NO_2 или отсутствие внешних изменений при образовании NH_4NO_3 (для азотной кислоты, у которой окислителем является ее анион).

Пример 5. Напишите уравнения химических реакций вытеснения цинком металла из раствора хлорида никеля (II), реакции гидролиза и взаимодействия цинка с продуктами гидролиза.

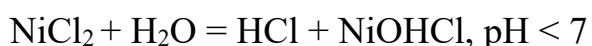
Решение: 1) $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ В}$; $E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,25 \text{ В}$

$$\Delta E = E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) - E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,25 - (-0,76) = 0,51 \text{ В} > 0,$$

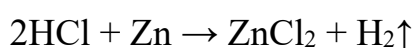
реакция возможна и будет протекать в прямом направлении.



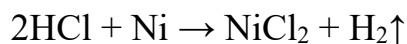
2) Хлорид никеля – соль, образованная сильной кислотой HCl и слабым основанием $\text{Ni}(\text{OH})_2$, следовательно, в воде эта соль будет подвергаться частичному гидролизу, давая кислую среду:



3) И цинк и никель находятся в ряду напряжения металлов левее водорода и могут реагировать с кислотой, но преимущественно идет та реакция ΔE которой больше.



$$\Delta E_1 = E_{\text{восс-я}} - E_{\text{ок-я}} = 0 - (-0,76) = 0,76 \text{ В} > 0$$



$$\Delta E_2 = E_{\text{восс-я}} - E_{\text{ок-я}} = 0 - (-0,25) = 0,25 \text{ В} > 0$$

Так как $\Delta E_1 > \Delta E_2$, то с образовавшейся в результате гидролиза кислоты будет растворяться цинк. Процесс гидролиза NiCl_2 является обратимым, поэтому HCl пополняется по мере расходования, за счет сдвига равновесия вправо.

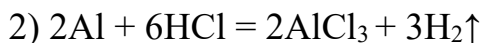
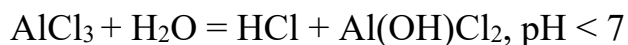
4) Итоговая реакция взаимодействия цинка с раствором хлорида никеля (II):



При взаимодействии солей, образованных катионами более активных металлов (по сравнению с растворимым металлом, например, AlCl_3 с цинком) или в случае одноименных металлов (например, AlCl_3 с алюминием) восстановление катиона соли не может произойти в принципе. Однако окисление металла кислотой, образующейся в процессе гидролиза данной соли, вполне возможно и действительно происходит.

Пример 6. Напишите уравнения всех реакций, протекающих при попадании металлического алюминия в водный раствор хлорида алюминия. Укажите последовательность процессов, рассчитайте ЭДС для окислительно-восстановительных реакций.

Решение: 1) Хлорид алюминия – соль, образованная сильной кислотой HCl и слабым основанием $\text{Al}(\text{OH})_3$, следовательно, в воде эта соль будет подвергаться частичному гидролизу, давая кислую среду:



$$\Delta E = E_{\text{восс-я}} - E_{\text{ок-я}} = 0 - (-1,66) = 1,66 \text{ В} > 0$$

Реакция не прекратится, пока не закончится металл



Взаимодействие металлов со щелочными растворами солей, содержащих гидролизующийся анион. С образованием щелочи гидролизуются анионы солей щелочных и щелочноземельных металлов,

образованных слабыми кислотами. Восстановление катионов этих солей металлом в принципе невозможно из-за их низкой окислительной способности. Однако вполне возможно окисление металлов (особенно образующих амфотерные оксиды и гидроксиды) водой в щелочных растворах таких солей.

Пример 7. Опишите с помощью уравнений химических реакций все взаимодействия в системе $\text{Al} + \text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$. Укажите последовательность процессов, для окислительно-восстановительных реакций рассчитайте ЭДС.

Решение: 1) Алюминий, как любой активный металл, имеет на поверхности оксидную пленку, следовательно, имеет место присутствия Al и Al_2O_3 .

2) Сульфид натрия – соль, образованная сильным основанием NaOH и слабой кислотой H_2S , следовательно, в воде эта соль будет подвергаться частичному гидролизу, давая щелочную среду:



3) Оксид алюминия – амфотерный оксид, поэтому он может взаимодействовать с сильными кислотами (в данном примере их нет), или с сильными основаниями (в данном примере NaOH).



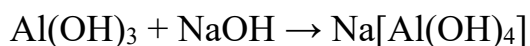
$$\Delta E = E^\circ(2\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) - E^\circ(\text{Al}(\text{OH})_3/\text{Al}, 4\text{OH}^-) = -0,83 - (-2,31) = 1,48 \text{ В} > 0,$$

следовательно, данная реакция может протекать самопроизвольно.



$$\Delta E = E_{\text{вос-я}} - E_{\text{ок-я}} = -0,83 - (-1,66) = +0,83 \text{ В} > 0$$

Гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$, является промежуточным продуктом, так как сразу после образования в щелочной среде вступает во взаимодействие с NaOH , образуя соль $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$:



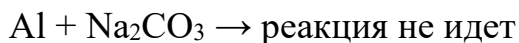
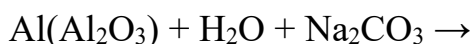
Процесс гидролиза Na_2S является обратимым, поэтому NaOH , израсходованный на растворение оксидной пленки, будет пополнен за счет сдвига равновесия вправо.

4) Итоговая реакция взаимодействия алюминия с водным раствором сульфида натрия запишется в виде:

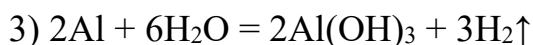
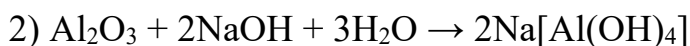
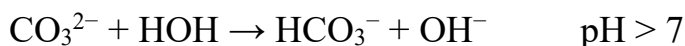
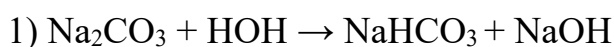


Пример 8. Напишите уравнения гидролиза соли и реакции процесса растворения алюминия (по стадиям) в растворе карбоната натрия.

Решение:



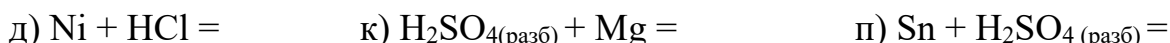
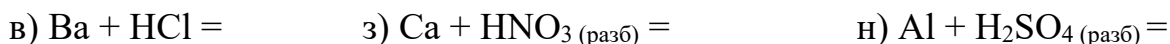
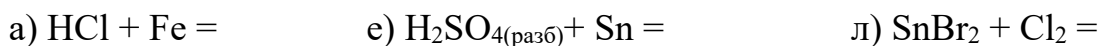
$$\Delta E = E_{\text{восс-я}} - E_{\text{ок-я}} = -2,71 - (-1,66) = -1,05 \text{ В} < 0$$



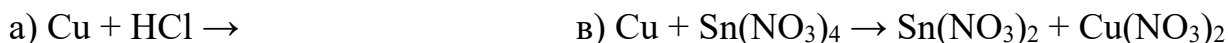
$$\Delta E = E_{\text{восс-я}} - E_{\text{ок-я}} = -0,83 - (-1,66) = +0,83 \text{ В} > 0$$

Задачи для самостоятельного решения

1. Написать уравнения, рассчитать ЭДС для стандартных условий:



2. На основании расчетов ЭДС оцените возможности протекания следующих взаимодействий:



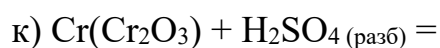
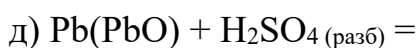
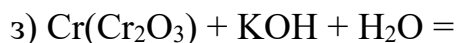
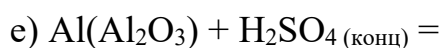
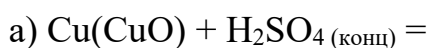
3. Запишите уравнения реакций, описывающих поведение цинка в щелочной, солянокислой, сернокислой и азотнокислой средах.

4. Объясните невозможность растворения ртути в водных растворах соляной и серной кислот. Ответы обоснуйте расчетом ЭДС.

5. Какова роль поверхностных оксидных пленок в химической устойчивости таких металлов как Al, Mg, Ti?

6. На основании расчетов ЭДС оцените возможность восстановления металлами водорода из азотнокислых растворов.

7. Опишите с помощью уравнений химических реакций все взаимодействия в системах:



Укажите последовательность процессов, для окислительно-восстановительных реакций рассчитайте ЭДС.

8. Напишите уравнения реакций взаимодействия натрия с водой, раствором щелочи, хлороводородной кислотой и концентрированной азотной кислотой. Если реакция не может протекать, укажите причину. Рассчитайте ЭДС для реакций, в которых окислителем является протон.

9. Напишите уравнения реакций взаимодействия металлов – натрия и свинца, с водой, щелочным раствором и хлороводородной кислотой. Если реакция не может протекать, укажите причину. Рассчитайте ЭДС для реакций, в которых окислителем является протон.

10. Напишите уравнения реакций взаимодействия бериллия и серебра – с водой, щелочным раствором и разбавленной азотной кислотой (с учетом наличия оксидной пленки на поверхности Be). Если реакция не может протекать, объяснить причину. Рассчитайте ЭДС для реакций, в которых окислителем является катион водорода.

11. Напишите уравнения реакций взаимодействия $\text{Al}(\text{Al}_2\text{O}_3)$ с водой, раствором щелочи, разбавленной серной и концентрированной азотной кислотами. Если реакция не может протекать, укажите причину. Рассчитайте ЭДС реакций, в которых окислителем является протон.

12. Напишите уравнения реакций взаимодействия кальция с водой, щелочным раствором, разбавленной серной и разбавленной азотной кислотами. Если реакция не может протекать, объясните причину. Рассчитайте ЭДС для реакций, в которых окислителем является катион водорода.

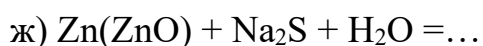
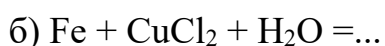
13. Напишите уравнения реакций взаимодействия марганца с водой, щелочным раствором, хлороводородной кислотой и разбавленной азотной кислотой. Если реакция не может протекать, укажите причину. Рассчитайте ЭДС для реакций, в которых окислителем является протон.

14. Напишите уравнения реакций взаимодействия металлов – алюминия и меди – с водой, щелочным раствором, разбавленной серной и концентрированной азотной кислотами. Если реакция не может протекать, объясните причину. Какова роль поверхностных оксидных пленок? Рассчитайте ЭДС для реакций, в которых окислителем является катион водорода.

15. Напишите уравнения реакций взаимодействия металлов – цинка и свинца – с водой, раствором щелочи, разбавленной серной и концентрированной азотной кислотами. Если реакция не может протекать, укажите причину. Рассчитайте ЭДС реакций, в которых окислителем является протон.

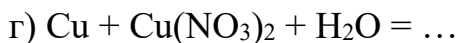
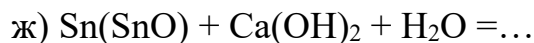
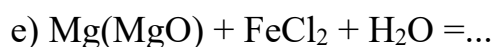
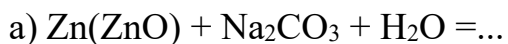
16. Напишите уравнения реакций взаимодействия металлов – натрия и серебра – с водой, раствором щелочи, разбавленной серной и концентрированной азотной кислотами. Если реакция не может протекать, укажите причину. Рассчитайте ЭДС реакций, в которых окислителем является протон.

17. Опишите с помощью уравнений химических реакций все взаимодействия в системах:



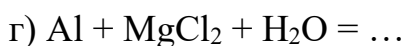
Укажите последовательность процессов, рассчитайте ЭДС всех окислительно-восстановительных реакций.

18. Опишите с помощью уравнений химических реакций все взаимодействия в системах:



Укажите последовательность процессов, рассчитайте ЭДС всех окислительно-восстановительных реакций.

19. Опишите с помощью уравнений химических реакций все взаимодействия в системах:



Укажите последовательность процессов, рассчитайте ЭДС всех окислительно-восстановительных реакций.

20. Опишите все возможные процессы, протекающие в растворе хлорида меди (II) при попадании в него кусочка железа. Укажите последовательность процессов, для окислительно-восстановительных реакций рассчитайте ЭДС.

21. Описать все возможные процессы, протекающие в растворе хлорида никеля (II) при попадании в него кусочка алюминия. Указать последовательность процессов, для окислительно-восстановительных реакций рассчитать ЭДС.

22. Опишите все возможные процессы, протекающие в растворе хлорида меди (II) при попадании в него кусочка никеля. Указать последовательность процессов, для окислительно-восстановительных реакций рассчитать ЭДС.

23. Опишите все возможные процессы, протекающие в растворе карбоната натрия при попадании в него кусочка алюминия. Важна последовательность

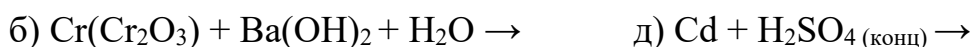
реакций, для окислительно-восстановительных процессов рассчитайте ЭДС, не забывая об оксидной пленке на поверхности алюминия.

24. Напишите уравнения всех реакций, протекающих при попадании металлического алюминия (с учетом оксидной пленки) в водный раствор сульфата калия при нагревании. Укажите последовательность процессов, рассчитайте ЭДС для окислительно-восстановительных реакций.

25. Опишите все возможные процессы, протекающие в растворе хлорида меди (II) при попадании в него кусочка бериллия. Укажите последовательность процессов, для окислительно-восстановительных реакций рассчитайте ЭДС.

26. Составьте уравнения всех химических процессов, протекающих при попадании магния в раствор хлорида двухвалентного никеля. Укажите последовательность процессов с учетом оксидной пленки на поверхности металла, для окислительно-восстановительных процессов рассчитайте ЭДС.

27. Написать уравнения реакций взаимодействия:



28. Написать уравнения, рассчитать ЭДС для стандартных условий:



29. Будут ли разрушаться: а) алюминий; б) железо в растворах солей: хлорида алюминия, сернокислой меди, сернокислого натрия, карбоната натрия? Ответ подтвердите уравнениями реакций.

Раздел 7. Электрохимические процессы

7.1. Электролиз

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

Катод (K^-) – это отрицательный электрод, на котором идет процесс восстановления катионов электролита. Материалом катода может быть уголь, металл (Me^0). Катод – восстановитель.

Анод (A^+) – это положительный электрод, на котором идет процесс окисления анионов электролита. Материалом катода может быть уголь и металлы (Pt, Au, Ag, Cu, Ni и др.). Анод – окислитель.

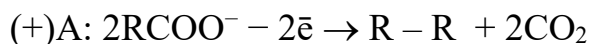
Под действием постоянного электрического тока катионы, достигнув катода, получают от него электроны и восстанавливаются, а анионы, достигнув анода, отдают ему электроны и окисляются.

Чем более положительным электродным потенциалом обладает металл, тем легче восстанавливаются его ионы на катоде. Из водных растворов на катоде практически могут восстанавливаться и катионы металлов, стоящие в ряду потенциалов впереди водорода вплоть до марганца (вследствие большой величины перенапряжения водорода). Если потенциал металла более электроотрицательный, чем потенциал марганца, то происходит восстановление молекул воды $2H_2O + 2\bar{e} = H_2 + 2OH^-$, а в кислой среде ионов водорода $2H^+ + 2\bar{e} = H_2$.

На аноде (в случае инертного анода: графит, уголь, платина, свинец) в первую очередь окисляются анионы с наибольшей величиной отрицательного электродного потенциала. Так, простые ионы окисляются в следующем порядке: S^{2-} , I^- , Br^- , Cl^- . Электродные потенциалы кислородсодержащих ионов (SO_4^{2-} , NO_3^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-}) и F^- значительно больше стандартного электродного потенциала окисления воды ($E^0 = + 1,23$ В); поэтому в водных растворах эти ионы не окисляются, а происходит окисление воды с

выделением кислорода. В случае щелочной среды происходит процесс $4\text{OH}^- - 4\bar{e} = \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, а в кислой и нейтральной $2\text{H}_2\text{O} - 4\bar{e} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$.

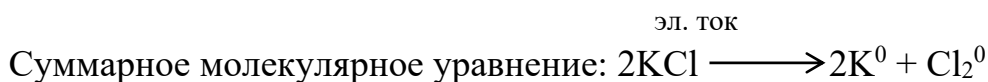
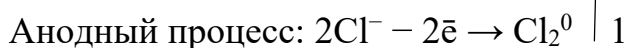
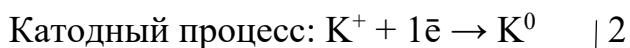
Исключение составляют анионы карбоновых кислот, окисление которых на аноде приводит к образованию углекислого газа и алканов:



При электролизе расплава кислородсодержащих солей на инертном аноде разряжается анион соли: $2\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{O}_2\uparrow + 2\text{SO}_2\uparrow + 4\bar{e}$.

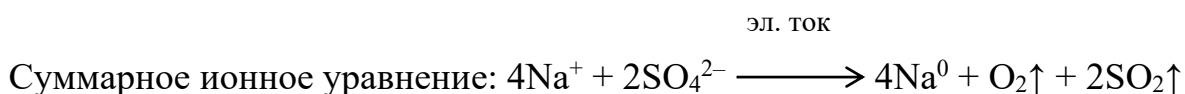
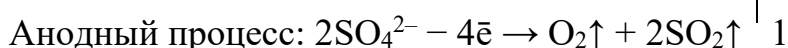
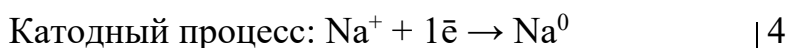
Пример 1. Составьте уравнения катодного и анодного процессов. Запишите уравнение реакции электролиза расплава хлорида калия.

Решение: В расплаве KCl диссоциирует на ионы: $\text{KCl} = \text{K}^+ + \text{Cl}^-$



Пример 2. Составьте уравнения катодного и анодного процессов. Запишите уравнение электролиза расплава сульфата натрия.

Решение: В расплаве Na_2SO_4 диссоциирует на ионы: $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 2\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-}$

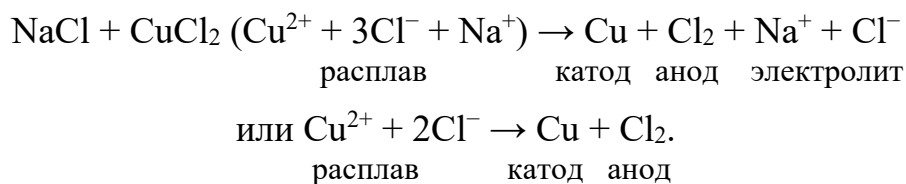


Пример 3. Составьте уравнения катодного и анодного процессов. Запишите уравнения электролиза расплава хлорида натрия и хлорида меди (II).

Решение: В расплаве находятся катионы Na^+ и Cu^{2+} , однако, восстанавливаться будут ионы Cu^{2+} : $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}$. Об этом свидетельствуют положение Na и Cu в Периодической системе и характеристика химических свойств этих элементов. Натрий – активный щелочной металл с низкой энергией

ионизации, значительно меньшей, чем энергия ионизации Cu до Cu²⁺. Следовательно, окисленное состояние для натрия более типично, чем для меди, и обратный процесс – восстановление катионов натрия до металла требует заметно больших энергетических затрат, чем восстановление катионов меди.

Анодный процесс – окисление Cl⁻: 2Cl⁻ – 2ē → Cl₂. Суммарная окислительно-восстановительная реакция при электролизе расплава



Для определения наиболее вероятных реакций при электролизе расплавов нельзя пользоваться рядом стандартных электродных потенциалов, так как это потенциалы окислительно-восстановительных процессов в водных растворах. Для расплавов существуют свои электродные потенциалы. В ряде случаев (наиболее очевидных) при определении последовательности электродных реакций при электролизе расплавов можно руководствоваться положением элементов в Периодической системе, сравнительной характеристикой химических свойств элементов и их ионов. Примером таких случаев и является рассмотренный электролиз расплава NaCl + CuCl₂.

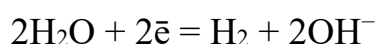
Электролиз водных растворов солей существенно отличается от электролиза расплавов. Во-первых, все ионы в водном растворе гидратированы, т. е. заметно отличаются от аналогичных ионов в расплаве. Во-вторых, в водном растворе, помимо самого вещества, присутствуют молекулы воды и ионы H⁺ и OH⁻ как продукты диссоциации молекул H₂O, поэтому при рассмотрении реакций на электродах необходимо учитывать возможность участия молекул H₂O в электролизе.

Если возможно протекание нескольких процессов на электродах, наиболее вероятным будет электролиз с наименьшим напряжением разложения. Напряжение разложения равно разности между равновесными потенциалами анодного и катодного процессов. Следовательно, наиболее

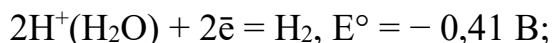
вероятным процессом на аноде будет реакция окисления, которой отвечает минимальный электродный потенциал; наиболее вероятным процессом восстановления на катоде – процесс с максимальным электродным потенциалом.

Пример 4. Запишите уравнения электролиза водного раствора сульфата натрия с инертным электродом. Составьте уравнения катодного и анодного процессов.

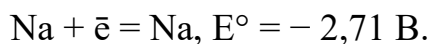
Решение: Электролит Na_2SO_4 состоит из следующих частиц, способных участвовать в электродных процессах при электролизе: катионы Na^+ , $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})$ анионы SO_4^{2-} и $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})$, а также молекулы H_2O . Необходимо учесть, что концентрация $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})$ и $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})$ мала, так как обусловлена слабой диссоциацией молекул H_2O . Восстанавливаться могут молекулы воды:



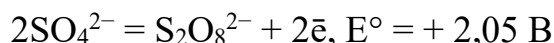
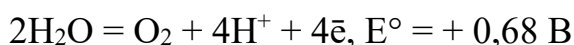
или катионы водорода, находящиеся в растворе за счет диссоциации H_2O ,



восстановление катионов натрия исключено из-за большого электроотрицательного потенциала

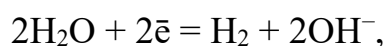


Из возможных процессов окисления:

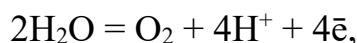


на аноде будет протекать реакция, которой отвечает меньший потенциал, т. е. окисление воды с выделением кислорода.

Таким образом, при электролизе водного раствора Na_2SO_4 на катоде выделяется водород по реакции:

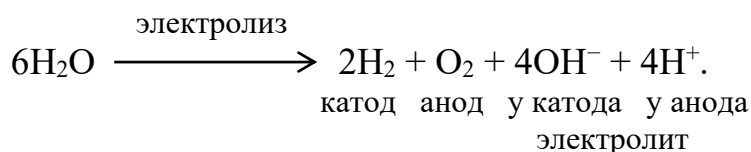


а на аноде — кислород:

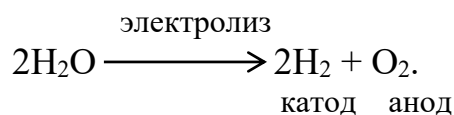


причем электролит около катода становится щелочным, а около анода кислотным. Чтобы получить суммарную окислительно-восстановительную

реакцию, сложим уравнения катодного и анодного процессов (умножив предварительно катодную реакцию на два):



Следует отметить, что подобное изменение среды в электролите у катода и анода может быть использовано для получения щелочей и кислот, если обеспечить не смешиваемость электролитов у обоих электродов. Если этого не обеспечить, то в результате диффузии ионы водорода и гидроксид-ион, соединяясь, образуют воду, и суммарный процесс при электролизе запишется в следующем виде:



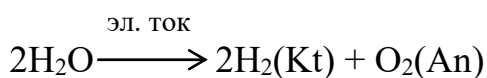
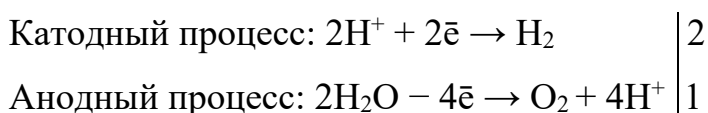
Подобно рассмотренному случаю протекает электролиз водных растворов солей щелочных и щелочноземельных металлов и кислородсодержащих кислот, например: сульфатов, карбонатов, фосфатов и т.д.

Пример 5. Составьте уравнения катодного и анодного процессов. Запишите уравнения электролиза раствора HCl.

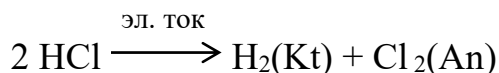
Решение: $\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$

На катоде будет восстанавливаться H^+ , а потому как в кислых условиях $E^0(\text{O}_2, 4\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}) = +1,23\text{В} < E^0(\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-) = + 1,36 \text{ В}$, то на аноде будет окисляться H_2O .

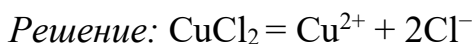
В разбавленном растворе кислоты на угольных электродах идут следующие процессы:



Однако в концентрированных растворах HCl с использованием платиновых электродов скорость окисления хлорид-ионов выше скорости окисления воды, а потенциал окисления воды (с учетом перенапряжения на аноде) превышает потенциал окисления хлорид-ионов, поэтому в этих условиях электролизу будет подвергаться сама хлороводородная кислота:



Пример 6. Составьте уравнения катодного и анодного процессов. Запишите уравнения электролиза раствора CuCl₂.

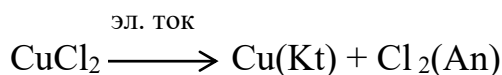
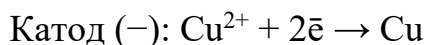


В подкисленном (для подавления гидролиза CuCl₂) растворе при pH < 7 возможны процессы на катоде:

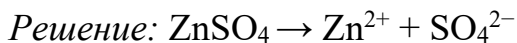
$$E^0(2\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ В} < E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = + 0,34 \text{ В}$$

на аноде:

$E^0(\text{O}_2, 4\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}) = +1,23 \text{ В} < E^0(\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-) = + 1,36 \text{ В}$, однако из-за большого перенапряжения на аноде выделяется хлор, а не кислород:



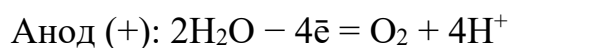
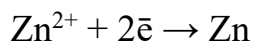
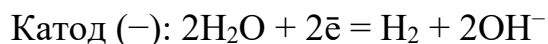
Пример 7. Составьте уравнения катодного и анодного процессов. Запишите уравнения электролиза раствора ZnSO₄.

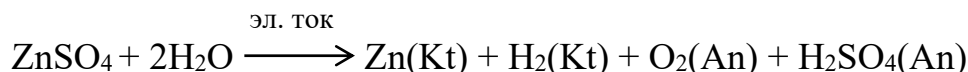
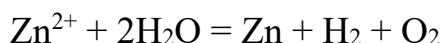


Соотношения электродных потенциалов при pH = 7

$$E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = - 0,76 \text{ В} < E^0(2\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2, 2\text{OH}^-) = - 0,41 \text{ В},$$

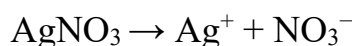
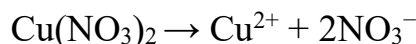
$E^0(\text{O}_2, 4\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}) = + 0,82 \text{ В} < E^0(\text{S}_2\text{O}_4^{2-}/2\text{SO}_4^{2-}) = + 2,01 \text{ В}$. Следовательно:



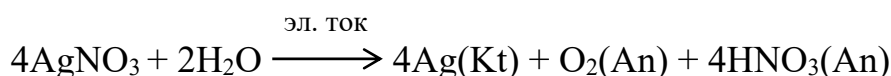
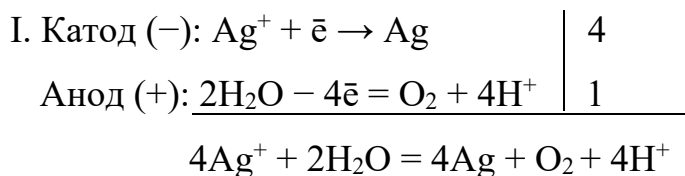


Пример 8. Составьте уравнения катодного и анодного процессов. Запишите уравнения электролиза смеси растворов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, AgNO_3 и HNO_3 .

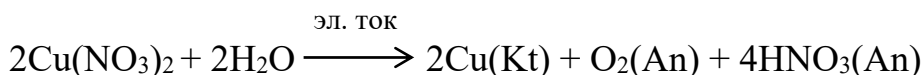
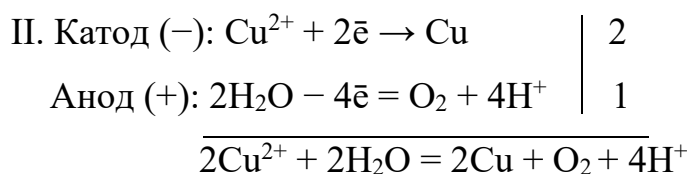
Решение: При электролизе водных растворов смеси электролитов число ионов конкурентов, способных участвовать в электродных процессах, возрастает:



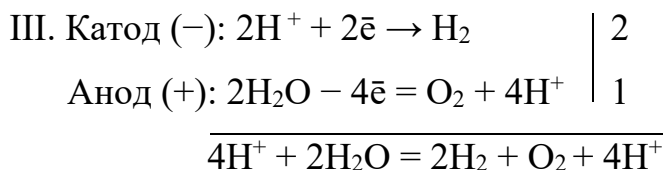
$E^0(2\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ В} < E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,34 \text{ В} < E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80 \text{ В} < E^0(\text{O}_2, 4\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}) = +1,23 \text{ В}$ в кислых условиях.



После выделения серебра до остаточной концентрации Ag^+ в растворе, соответствующей понижению $E(\text{Ag}^+/\text{Ag})$ до $+0,34 \text{ В}$, начнется восстановление Cu^{2+} :



После практически полного осаждения меди из электролита начнется восстановление катионов водорода:



эл. ток



В случае активного анода могут происходить следующие процессы:

- электрохимическое окисление воды с выделением кислорода;
- окисление аниона;
- электрохимическое окисление металла анода (анодное растворение металла).

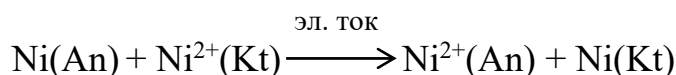
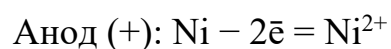
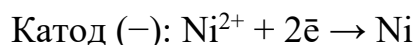
Из этих процессов преимущественно протекает энергетически более выгодный процесс. Если стандартный электродный потенциал металла меньше обеих других электрохимических систем, то будет наблюдаться анодное растворение металла.

Пример 9. Написать реакции, протекающие на электродах при электролизе раствора сульфата никеля с никелевым электродом.

Решение: $\text{NiSO}_4 \rightarrow \text{Ni}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$

При $\text{pH} = 7$ $E^0(2\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2, 2\text{OH}^-) = -0,41$ В, что $< E^0(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,25$ В и $< E^0(\text{O}_2, 4\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}) = +0,82$ В.

При электролизе нейтрального раствора NiSO_4 на катоде в основном происходит разряд ионов Ni^{2+} и выделение металла. На аноде происходит противоположный процесс – окисление металла, так как потенциал никеля намного меньше потенциала окисления воды, а тем более – потенциала окисления иона SO_4^{2-} .



Таким образом, электролиз сводится к растворению никелевого анода и переосаждению растворенного никеля в виде катионов Ni^{2+} на катоде, где они восстанавливаются до металла.

Законы Фарадея отражают количественную сторону процессов электролиза.

Первый закон Фарадея: масса веществ, образовавшихся на электродах, прямо пропорциональна силе тока и длительности электролиза, т. е.

$$m = kIt \text{ или } m = kq,$$

где m – масса образовавшегося на электроде вещества; k – константа; I – сила постоянного тока; t – время электролиза; $q = It$ – количество электричества.

Второй закон Фарадея: при прохождении через различные электролиты одного и того же количества электричества массы образовавшихся на электродах веществ прямо пропорциональны их эквивалентным массам. Второй закон позволил связать количество электричества с эквивалентной массой вещества, так что оба закона можно выразить единой формулой:

$$m = \frac{\Delta t}{F},$$

где Δ – эквивалентная масса вещества, выделившегося на электроде; F – число Фарадея. Число Фарадея получено на основании многочисленных опытов по электролизу различных веществ. Для обычных расчетов пользуются округленной величиной: $F = 96500$ Кл/моль.

Таким образом, массы выделившихся при электролизе веществ зависят от количества прошедшего электричества и эквивалентов этих веществ и не зависят от давления, температуры и концентрации электролита.

Выход по току η – отношение количества практически окисленного или восстановленного вещества (m_1) к количеству, теоретически вычисленному из законов Фарадея

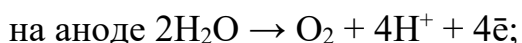
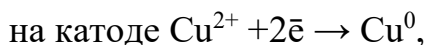
$$\eta = m_1 \cdot 96500 \cdot 100\% / \Delta t$$

Пример 10. Сколько граммов едкого кали образовалось у катода при электролизе раствора K_2SO_4 , если на аноде выделилось 11,2 л кислорода, измеренного при н.у.?

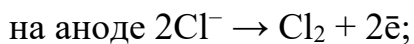
Решение: Объем моля эквивалентов кислорода (н.у.) равен $22,4/4 = 5,6$ л. Следовательно, 11,6 л кислорода составляет 2 моль эквивалентов. Столько же моль эквивалентов KOH, образовалось у катода $56,11 \cdot 2 = 112,22$ г (56,11 г – масса 1 моль эквивалентов KOH).

Пример 11. Через три электролизера, содержащих растворы CuSO_4 , концентрированную HCl и раствор KNO_3 , пропустили одинаковое количество электричества. Определить процессы на электродах в каждом электролизере и количества выделившихся веществ на электродах, если в первом электролизере на катоде получено 6,35 г меди.

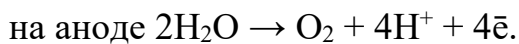
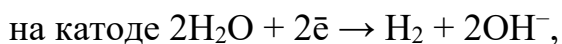
Решение: В электролизере с раствором CuSO_4 на электродах проходили следующие процессы:



в электролизере с концентрированной HCl :



в электролизере с KNO_3 :



При равном количестве пропущенного электричества массы выделившихся веществ пропорциональны их эквивалентным массам. На катоде из раствора CuSO_4 выделилась медь, массой 6,35 г, что составляет $6,35 : 31,7 = 0,2$ эквивалентных массы меди (экв. масса $\text{Cu} = 31,7$ г/моль). Следовательно, и других веществ выделилось по 0,2 экв. массы. Умножив 0,2 на эквивалентные массы каждого из веществ, получим: на аноде первого электролизера – 1,12 л O_2 ; во втором электролизере по 2,24 л H_2 и Cl_2 на катоде и аноде соответственно; в третьем электролизере 2,24 л H_2 на катоде и 1,12 л O_2 на аноде.

Пример 12. Раствор Na_2SO_4 , содержащий 0,0262 г нитрата ртути (I), необходимо очистить от иона Hg^+ в течение 10 минут. Какова сила тока, необходимого для осаждения всей ртути на катоде?

Решение: На основании законов Фарадея $m = \mathcal{E}I\tau/F$, находим:

$$I = m \cdot F / \mathcal{E}(\text{HgNO}_3) \cdot \tau = 0,0262 \cdot 96500 / 262 \cdot 600 = 0,016 \text{ A}$$

Задачи для самостоятельного решения

1. Чем отличаются процессы на электродах при электролизе раствора и расплава хлорида натрия? Ответ поясните схемами процессов на электродах.
2. Написать электродные процессы и суммарные реакции, происходящие при электролизе расплавов: 1) LiH; 2) NaOH с инертными электродами.
3. Магний и алюминий получают электролизом расплавов $MgCl_2$ и Al_2O_3 соответственно. Напишите электродные процессы и суммарные реакции, считая, что эти соединения диссоциируют в расплаве на ионы, состоящие из одного элемента.
4. Рассмотрите электродные процессы при электролизе расплава хлорида калия. Запишите суммарную окислительно-восстановительную реакцию, протекающую в этом случае.
5. Какие процессы на катоде и аноде протекают при электролизе расплава смеси KCl и AgCl? Чем вы руководствовались при определении катодного процесса в этом случае?
6. Составьте уравнения катодного и анодного процессов и уравнение электролиза: а) расплава гидроксида натрия; б) раствора гидроксида натрия; в) раствора серной кислоты.
7. Рассмотрите электродные процессы при электролизе водного раствора K_2SO_4 . Запишите суммарную окислительно-восстановительную реакцию, протекающую в этом случае. Назовите соли, у которых электролиз водных растворов проходит также.
8. Составьте уравнения катодного и анодного процессов и уравнение электролиза растворов: а) хлорида калия; б) хлорида меди (II); в) сульфата меди (II); г) сульфата натрия; д) ацетата калия.
9. Составьте уравнения катодного и анодного процессов и уравнение электролиза растворов: а) сульфида натрия; б) нитрата серебра; в) хлорида ртути (II); г) карбоната калия; д) пропионата калия.

10. Составьте уравнения катодного и анодного процессов и уравнение электролиза растворов: а) нитрата свинца (II); б) иодида бария; в) ортофосфата натрия; г) бромида олова (II); д) ацетата бария.
11. Составьте уравнения катодного и анодного процессов и уравнение электролиза растворов: а) хлорида никеля (II) (анод – никель); б) сульфата меди (II) (анод – медь).
12. Напишите электродные процессы и суммарные реакции, происходящие при электролизе водных растворов: а) NaOH; б) NiI₂; в) SnSO₄; г) K₂CO₃; д) K₂MnO₄; е) NaBr + ZnCl₂; ж) Hg(NO₃)₂ (графитовые электроды) з) AgNO₃ с примесью Cu(NO₃)₂ (серебряные электроды с примесью золота).
13. Какие процессы протекают на платиновых электродах при электролизе следующих растворов: а) CuSO₄, б) H₂SO₄, в) конц. раствора HCl, г) Pb(NO₃)₂.
14. Как и почему изменяет окраску лакмус в катодном и анодном пространстве при электролизе раствора Na₂SO₄?
15. Некоторый раствор содержит ионы Ni²⁺, Ag⁺, Bi³⁺, Pb²⁺ в одинаковой концентрации. В какой последовательности эти ионы будут восстанавливаться при электролизе, если напряжение будет достаточным для восстановления всех соответствующих металлов? Составьте уравнения соответствующих катодных процессов.
16. В какой последовательности и почему будут восстанавливаться катионы при электролизе раствора, содержащего Fe²⁺, Ag⁺, Cu²⁺, Pb²⁺. Составьте уравнения соответствующих катодных процессов.
17. Некоторый раствор содержит ионы I⁻, Cl⁻, S²⁻, Br⁻, SO₄²⁻ в одинаковой концентрации. В какой последовательности эти ионы будут окисляться при электролизе, если напряжение будет достаточным для окисления всех перечисленных ионов? Составьте уравнения соответствующих анодных процессов.
18. Напишите уравнения процессов, происходящих при электролизе раствора CuSO₄: а) с угольными электродами; б) с медными электродами.

19. Рассмотрите электродные процессы при электролизе AgNO_3 с растворимым анодом из серебра с примесью Au .
20. Сколько граммов RbOH образовалось у катода при электролизе раствора сульфата рубидия, если на катоде выделилось 1,12 л водорода (н.у.)?
21. При электролизе раствора сульфата меди (II) на аноде выделился кислород объемом 560 мл, измеренный при н.у. Сколько граммов меди выделилось на катоде?
22. Вычислите массу серебра, выделившегося на катоде при пропускании постоянного тока силой 6 А через раствор нитрата серебра в течение 20 минут.
23. Сколько времени потребуется для полного разложения 1 л воды электрическим током силой 5 А?
24. Напишите уравнения реакций, протекающих на графитовых электродах при электролизе: а) расплава хлорида магния; б) раствора хлорида магния. Сколько времени необходимо вести электролиз при силе тока 2 А, чтобы на катоде выделилось вещество массой 2,43 г (отдельно для реакции (а) и (б))?
25. Напишите уравнения реакций, протекающих на электродах при электролизе водного раствора сульфата кадмия: а) с графитовым анодом; б) с кадмиевым анодом. Если через раствор пропускать ток 134 А в течение 2 часов, то как изменится количество кадмия в растворе в обоих случаях, если выход по току кадмия на катоде равен 80%, а на аноде – 100%?
26. При электролизе растворов MgSO_4 и CuSO_4 в электролизерах, соединенных последовательно, на катоде одного из них выделился водород массой 0,2 г. Какие реакции протекали на электродах? Сколько граммов вещества выделилось на других электродах электролизеров?
27. При электролизе бромида меди (II) (нерастворимые электроды) на одном из электродов выделилась медь массой 0,635 г. Сколько граммов брома выделилось на другом электроде, если выход по току брома 90%. Составьте уравнения реакций, протекающих на электродах.
28. Ток последовательно проходит через ряд электролизеров с водными растворами: а) AgNO_3 ; б) NiSO_4 ; в) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$; г) FeCl_2 . Какие количества

металлов выделяются на катодах, если у анода последнего электролизера выделилось 5,6 л хлора при нормальных условиях?

29. Через раствор FeCl_2 пропускали ток силой 3 А в течение 10 мин, а через раствор FeCl_3 – ток силой 5 А в течение 6 мин. В каком случае больше выделится железа?

30. При пропускании тока силой 1,5 А в течение 5 мин через водный раствор хлорида металла (II) на катоде выделилось 0,1482 г только этого металла. Какой это металл?

31. Через раствор сульфата металла (II) пропустили 40 Кл электричества. При этом на катоде выделился металл массой 0,196 г. Выход металла по току на катоде 80%. Определите металл и составьте уравнения реакций, протекающих на электродах: а) для графитовых электродов; б) для металлических электродов.

32. Вычислите химический эквивалент металла, если за 10 минут электролиза при токе 5 А выделилось 1,517 г этого металла.

33. При прохождении тока силой 0,1 А в течение 2 ч через раствор CuSO_4 на катоде выделилось 0,75 г меди. Вычислите выход меди по току.

34. Рассчитайте выход по току кадмия, если при электролизе в течение 1 ч на катоде выделился кадмий массой 5,62 г, а ток был равен 5,36 А.

35. Для получения 1 м³ хлора (н.у.) при электролизе хлорида натрия пропущено через раствор 2423 А·ч электричества. Вычислите выход по току.

36. При рафинировании меди ток силой 50 А выделяет за 10 ч 550 г меди. Вычислите выход меди по току.

7.2. Химические источники электрической энергии

Химическими источниками электрической энергии (ХИЭЭ) называются устройства для прямого превращения энергии химической реакции в электрическую. В химических источниках тока самопроизвольно протекают окислительно-восстановительные реакции в условиях, когда исключается прямой контакт между окислителем и восстановителем. Процессы окисления

и восстановления оказываются пространственно разделенными и происходят в двойном электрическом слое у электродов.

Существуют три основных типа химических источников: гальванические элементы, топливные элементы и аккумуляторы.

К первичным ХИЭЭ относятся устройства, которые допускают лишь однократное использование заключенных в них активных материалов. Полностью разряженный первичный источник тока к дальнейшей работе не пригоден. К источникам этого типа относятся, например, сухие гальванические элементы.

Вторичными называют такие ХИЭЭ, работоспособность которых после разряда может быть восстановлена путем заряда, т. е. путем пропускания постоянного электрического тока через источник тока в направлении, противоположном току разряда. При заряде продукты разряда превращаются в первоначальные активные вещества. Таким образом, при заряде в аккумуляторе в виде химической энергии накапливается электрическая энергия от внешнего источника; при разряде она возвращается потребителю. Большинство аккумуляторов допускает проведение большого числа таких циклов “заряд – разряд” (сотни и тысячи), т. е. общая длительность их работы велика, хотя работа является прерывистой.

В топливных элементах в процессе работы непрерывно подводятся новые порции реагентов и одновременно удаляются продукты реакции. Поэтому эти элементы могут разряжаться в течение длительного времени.

7.2.1 Гальванические элементы

В гальванических элементах происходит преобразование химической энергии окислительно-восстановительного процесса в электрическую. Условием образования гальванического элемента является наличие раствора электролита и двух электродов с различными значениями электродных потенциалов, электрически связанных друг с другом.

В гальванических элементах отрицательным электродом служит более электроотрицательный металл; он отдает электроны положительному электроду. Таким образом, здесь происходит окисление (анодный процесс), поэтому отрицательный электрод в гальванических элементах (в отличие от процесса электролиза) называется анодом. При работе гальванического элемента анод разрушается.

На положительном электроде гальванического элемента (катоде) происходит восстановление ионов из раствора.

Энергетической характеристикой гальванических элементов является их ЭДС, равная алгебраической разности электродных потенциалов катода и анода. При отклонении от стандартных условий применяется формула Нернста:

$$E = E^{\circ} + (0,059/n) \cdot \lg a, \text{ где}$$

E° – стандартный электродный потенциал – потенциал данного электродного процесса при концентрациях (точнее, активностях) всех участвующих в нем веществ, равных единице, и температуре раствора, равной 25° С или 298 К; a – активная концентрация ионов.

Простейшим гальваническим элементом является элемента Даниэля-Якоби:

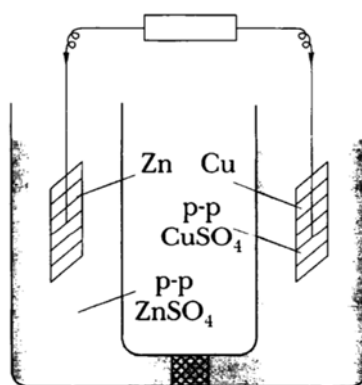
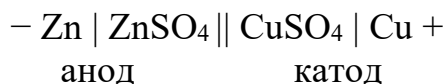
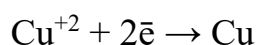


Рисунок 6. Схема элемента Даниэля-Якоби.

Схематически элемент можно изобразить так:

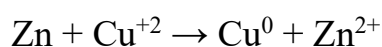


На катоде Cu^{+2} восстанавливаются до Cu :



На аноде окисляется цинк $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\bar{e}$

Суммарное уравнение окислительно-восстановительного процесса:



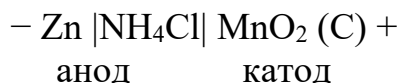
Потенциал этой реакции обеспечивает работу медно-цинкового гальванического элемента, ЭДС которого равна:

$E^\circ(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) - E^\circ(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = 0,34 - (-0,76) = 1,1 \text{ В}$, именно эта ЭДС (ΔE) и будет ΔE окислительно-восстановительной реакции.

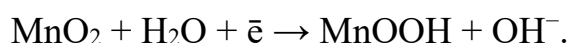
В настоящее время наиболее распространенным гальваническим элементом является “сухой” марганцово-цинковый элемент **Лекланше**.

В *марганцово-цинковом* элементе активными материалами, обеспечивающими токообразующую окислительно-восстановительную реакцию, являются диоксид марганца (MnO_2), цинк и хлорид аммония – NH_4Cl . Катодом (электрод, на котором протекает процесс восстановления) является MnO_2 с токоотводом из графита, так как двуокись марганца недостаточно хорошо проводит ток. MnO_2 находится в контакте с электролитом, основной компонент которого – влажный хлорид аммония (NH_4Cl). Анодом (электрод, на котором протекает процесс окисления) служит цинк, контактирующий с тем же загущенным NH_4Cl . Так как электролит очень вязкий, практически не текуч, то элемент называют “сухим”, хотя вода в нем, конечно, есть, и молекулы H_2O принимают непосредственное участие в электродных процессах.

Схематически элемент можно изобразить так:

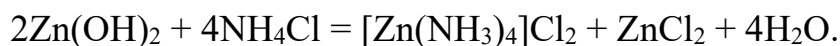


На катоде Mn^{+4}O_2 восстанавливается до Mn^{+3}OOH :



На аноде окисляется цинк $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\bar{e}$. Перешедшие в электролит катионы цинка образуют гидроксид $\text{Zn}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2$, который должен

бы препятствовать анодному процессу, но этого не происходит благодаря NH_4Cl



Суммарный анодный процесс можно описать уравнением:



Суммируя уравнения катодного и анодного процессов, получим уравнение токообразующей окислительно-восстановительной реакции в марганцово-цинковом элементе:

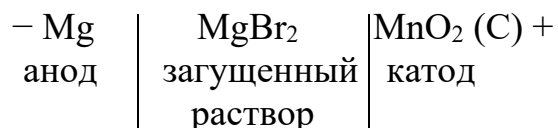


ЭДС элемента составляет 1,5–1,65 В, такие колебания обусловлены некоторым колебанием потенциалов электродов в зависимости от pH загущенного раствора NH_4Cl .

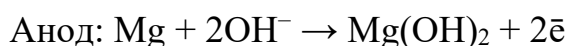
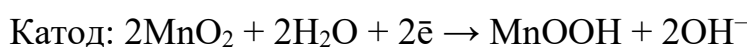
“Сухие” элементы (батарейки) изготавливают в форме стаканчиков с угольным токоотводом посередине, а цинковый стаканчик служит материалом анода. Известны плоские (галетные) батарейки. К числу достоинств “сухого” элемента Лекланше относятся способность работать в любом положении и невосприимчивость к сотрясениям и другим не очень сильным механическим воздействиям.

Из других используемых гальванических элементов следует отметить *марганцово-магниевый элемент*. Замена материала анода – цинка на магний позволила поднять ЭДС до 2,0 В, так как магний более активный металл и его электродный потенциал заметно отрицательнее цинка.

Этот элемент можно изобразить так:



При его разряде на электродах происходят следующие реакции:

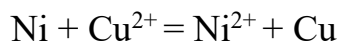


$2\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Mg} \rightarrow 2\text{MnOOH} + \text{Mg}(\text{OH})_2$ – суммарный токообразующий окислительно-восстановительный процесс.

Пример 1. Какие электродные реакции протекают в гальваническом элементе с электродами из никеля и меди, погруженными в растворы их солей стандартной концентрации? Вычислите ЭДС этого элемента.

Решение: $E^\circ(\text{Ni}/\text{Ni}^{2+}) = -0,25 \text{ В}$; $E^\circ(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) = 0,34 \text{ В}$

Электроны от никеля, как имеющего более отрицательный потенциал, идут к меди. При этом Ni (анод) окисляется: $\text{Ni} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Ni}^{2+}$ и ионы никеля переходят в раствор. На медном электроде (катод) происходит восстановление этими электронами ионов Cu^{2+} из раствора соли: $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}$. В целом, реакция выражается уравнением



$$\text{ЭДС} = E^\circ(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) - E^\circ(\text{Ni}/\text{Ni}^{2+}) = 0,34 - (-0,25) = 0,59 \text{ В.}$$

Пример 2. Составьте схему гальванического элемента, состоящего из цинкового и серебряного электродов, погруженных в 1 М растворы сульфата цинка и нитрата серебра соответственно. Запишите уравнения катодного и анодного процессов, протекающих в таком элементе. Определите ЭДС этого элемента.

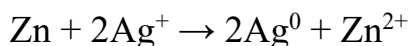
Решение: $E^\circ(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = -0,76 \text{ В}$; $E^\circ(\text{Ag}/\text{Ag}^+) = 0,80 \text{ В}$

Анодом будет цинк, так как у него более электроотрицательный потенциал.

На аноде окисляется цинк: $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\bar{e}$

На катоде Ag^+ восстанавливаются до Ag: $\text{Ag}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{Ag}$

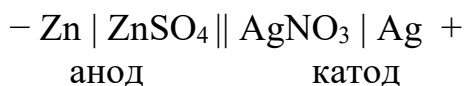
Суммарное уравнение окислительно-восстановительного процесса:



Потенциал этой реакции обеспечивает работу данного гальванического элемента, ЭДС которого равна:

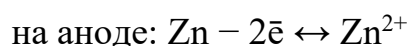
$$\text{ЭДС} = E^\circ(\text{Ag}/\text{Ag}^+) - E^\circ(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = 0,80 - (-0,76) = 1,56 \text{ В.}$$

Схематически элемент можно изобразить так:



Пример 3. Рассчитайте ЭДС элемента, в котором при 298 К установилось равновесие: $Zn + 2Ag^+ \leftrightarrow Zn^{2+} + 2Ag$, $C(Zn^{2+}) = 0,01$ моль/л, $C(Ag^+) = 10^{-3}$ моль/л. Напишите уравнения электродных реакций.

Решение: ЭДС элемента равна разности равновесных потенциалов положительного и отрицательного электродов. На основании стандартных электродов можно заключить, что положительным в элементе будет серебряный электрод, а отрицательным – цинковый. Реакции на электродах:



Потенциалы металлических электродов по уравнению Нернста равны

$$E(M^{n+}/M) = E^0(M^{n+}/M) + (2,3 \cdot R \cdot T / n \cdot F) \cdot \lg C(M^{n+})$$

Подставляя в уравнение значения E^0 , n , T и F , получаем

$$E(Zn^{2+}/Zn) = -0,76 + (0,059/2) \cdot \lg 10^{-2} = -0,82 \text{ В}$$

$$E(Ag^+/Ag) = 0,80 + (0,059/1) \cdot \lg 10^{-3} = 0,62 \text{ В}$$

$$\text{ЭДС} = E^0(Ag/Ag^+) - E^0(Zn/Zn^{2+}) = 0,62 - (-0,82) = 1,44 \text{ В.}$$

Пример 4. Вычислите ЭДС железо-серебряного гальванического элемента при активной концентрации ионов Fe^{2+} и Ag^+ , равной соответственно 0,1 и 0,01 моль/л.

Решение: Рассчитаем потенциалы, используя уравнение Нернста:

$$E(Fe/Fe^{2+}) = -0,44 + (0,059/2) \cdot \lg 10^{-1} = -0,47 \text{ В}$$

$$E(Ag/Ag^+) = 0,80 + 0,059 \cdot \lg 10^{-2} = 0,68 \text{ В}$$

$$\text{ЭДС} = E(Ag/Ag^+) - E(Fe/Fe^{2+}) = 0,68 - (-0,47) = 1,15 \text{ В.}$$

7.2.2. Топливные элементы

Топливные элементы – это химические источники, в которых активные материалы, обеспечивающие токообразующий процесс, вводятся извне по мере их расходования.

Появление первых топливных элементов – реализация идеи использования энергии окисления (сгорания) горючих веществ для непосредственного получения электроэнергии. Применение топливных элементов для этой цели позволяет получить к.п.д., близкий к 100 %, в то

время как сжигание топлива в современных теплоэлектростанциях, работающих по схеме: паровой котел–турбина–электрогенератор, дает к.п.д. не выше 20–40 %.

Принцип работы топливных элементов такой же, как и всех ХИЭЭ: электрический ток – результат осуществления на электродах окислительно-восстановительной реакции (процесса восстановления – на катоде и процесса окисления – на аноде).

Практически во всех топливных элементах электрохимические реакции протекают на поверхности индифферентных электродов. Таковыми являются графит, платина и другие металлы платиновой группы, серебро, никель (для некоторых процессов), спеченные оксидные электроды.

Пример 5. Рассмотрим электродные процессы в водородно-кислородном топливном элементе.

Решение: Электродными материалами в этом топливном элементе являются графит или специально приготовленный никель с развитой поверхностью и катализирующими добавками. Электролит – 30 % раствор КОН.

К аноду подается водород, и на нем при замыкании внешней цепи протекает процесс окисления: $2\text{H}_2 + 4\text{OH}^- \rightarrow 4\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e}$ – водородный электрод в щелочной среде.

Получаемые в результате анодного окисления электроны по внешней цепи поступают к катоду, на котором протекает процесс восстановления подаваемого кислорода: $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} \rightarrow 4\text{OH}^-$ – кислородный электрод. В электролите гидроксид-ионы переносятся от катода к аноду (внутренняя цепь).

Суммарная реакция в элементе: $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$, т. е. в этом топливном элементе осуществлен процесс сгорания водорода.

Пример 6. Рассмотрим электродные процессы в гидразин-кислородном элементе (электролит щелочной).

Решение: Анод: $\text{N}_2\text{H}_4 + 4\text{OH}^- \rightarrow \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e}$

Катод: $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} \rightarrow 4\text{OH}^-$

Суммарная реакция $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{O}_2 = \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ – окисление гидразина.

7.2.3. Аккумуляторы

Аккумулятор – это химический источник электрической энергии, в котором используется обратимость токообразующей окислительно-восстановительной реакции.

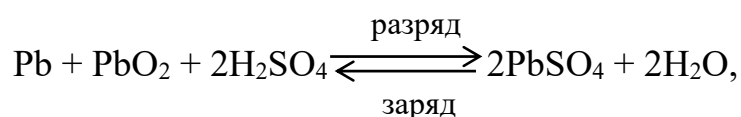
Свинцовый кислотный аккумулятор

Электрохимическая схема аккумулятора:



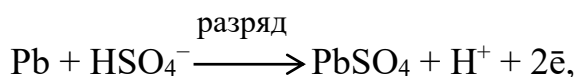
Используемый раствор H_2SO_4 имеет концентрацию 33–40 %, его плотность 1,25–1,30 г/мл.

Основные электрохимические процессы. Токообразующая реакция в свинцовом аккумуляторе выражается уравнением:

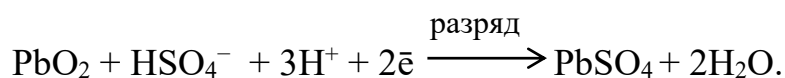


которое получено суммированием уравнений катодного и анодного процессов в режимах “разряд” и “заряд”.

В режиме “разряд” аккумулятор работает как гальванический элемент, обеспечивая протекание электрического тока во внешней цепи. На аноде (отрицательном электроде) протекают следующие процессы: $\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\bar{e}$, образующиеся катионы свинца связываются с анионами H_2SO_4 – в плохо растворимый сульфат свинца, который в виде твердой фазы осаждается на поверхности $\text{Pb}^{2+} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{H}^+$. Анодный процесс выражается уравнением:

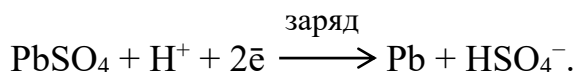


электроны во внешней цепи переходят к катоду. На катоде (положительном электроде) PbO_2 восстанавливается до иона Pb^{2+} , который с анионами HSO_4^- также образует на поверхности электрода PbSO_4 по реакции:



В режиме “заряд” под действием внешнего источника тока обеспечивается обратное разряду направление перемещения электронов, что

вызывает регенерацию активных веществ Pb и PbO₂ на электродах за счет реакций, обратных реакциям разряда.

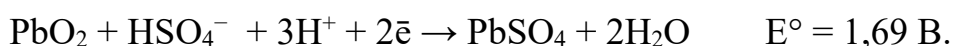
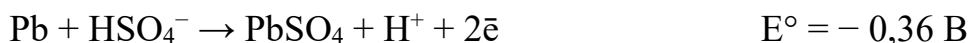


Это процесс восстановления Pb²⁺ до Pb, и электрод (Pb) PbSO₄ | H₂SO₄ выполняет при заряде функцию катода.



Это процесс окисления Pb²⁺ до Pb⁴⁺ и электрод (PbO₂) PbSO₄ | H₂SO₄ выполняет при заряде функцию анода.

ЭДС аккумулятора и напряжение разряда. Стандартные потенциалы для электродных реакций:



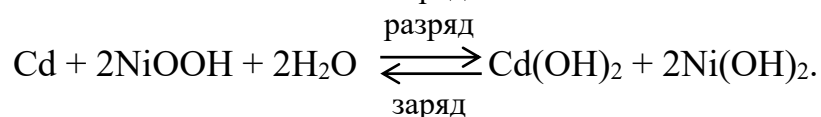
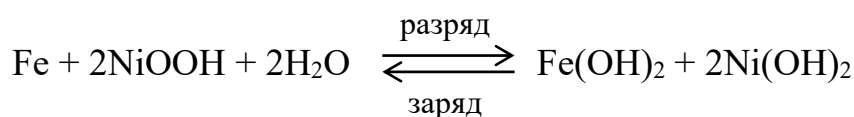
В соответствии с этими потенциалами ЭДС свинцового аккумулятора при указанной концентрации электролита составляет 2 В.

Так как в электрохимических процессах на электродах участвует серная кислота, то ЭДС свинцового аккумулятора существенно зависит от концентрации кислоты в растворе. При разряде расходуется H₂SO₄, поэтому о степени разряда аккумулятора судят по концентрации электролита, измеряя его плотность.

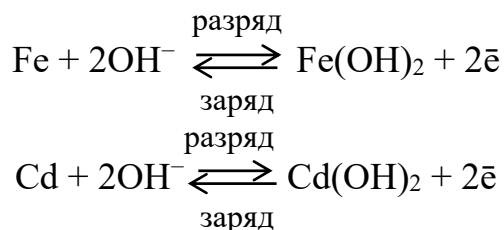
Щелочные железо-никелевые и кадмий-никелевые аккумуляторы

Электрохимические схемы железо-никелевого и кадмий-никелевого аккумуляторов можно представить в виде Fe | KOH | NiOOH и Cd | KOH | NiOOH. Основной компонент электролита – KOH (20–30 % раствор).

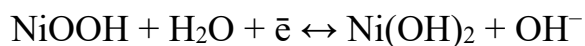
Основные электрохимические процессы. Токообразующие реакции в аккумуляторах выражаются следующими уравнениями:



Как видно из уравнений, электродные процессы в аккумуляторах подобны, и их различие обусловлено неодинаковыми материалами отрицательных электродов Fe и Cd. Основные реакции на них выражаются схемами:



На оксидно-никелевом положительном электроде в обоих аккумуляторах в режимах “разряд” и “заряд” проходит следующая реакция:



ЭДС аккумулятора и напряжение разряда. Э.д.с. щелочных аккумуляторов равна 1,4–1,3 В и мало меняется при изменении концентрации щелочи. При разряде эта величина уменьшается в зависимости от степени разряда.

Сравнительная характеристика кислотных и щелочных аккумуляторов

Основное преимущество щелочных аккумуляторов в том, что они лучше сохраняются при перерывах в работе и имеют большой срок службы. Кадмий-никелевая система позволяет изготавливать герметичные аккумуляторы, имеющие большие преимущества в эксплуатации.

Преимущество свинцовых кислотных аккумуляторов связано с тем, что у них ЭДС и напряжение выше. Характеристики кислотного аккумулятора позволяют использовать его в случаях, когда требуются большие токи, например, при запуске автомобильных двигателей. Главное применение щелочных аккумуляторов – питание электрокаров, погрузчиков, различных электровозов, средств радиосвязи, шахтерских светильников и т. д.

Задачи для самостоятельного решения

1. Составьте схемы двух гальванических элементов, в одном из которых железо являлось бы анодом, а в другом – катодом. Напишите уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС каждого элемента.

2. Составьте схемы двух гальванических элементов, в одном из которых кадмий является анодом, а в другом – катодом. Напишите уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС каждого элемента.
3. Гальванический элемент составлен из металлов Pb и Mg в растворах $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и MgCl_2 . Составьте схему, напишите уравнения электродных процессов элемента, вычислите ЭДС данного элемента.
4. Составьте схему, напишите уравнения электродных процессов элемента, состоящего из серебряной и свинцовой пластин, опущенных в раствор, содержащий собственные ионы с $C(\text{Ag}^+) = C(\text{Pb}^{2+}) = 1,0$ моль/л. Рассчитайте ЭДС этого элемента. Изменится ли ЭДС, если концентрация ионов уменьшится в 10 раз?
5. Составьте схему, напишите уравнения электродных процессов элемента, состоящего из медной и кадмиевой пластин, опущенных в раствор, содержащий собственные ионы с $C(\text{Cd}^{2+}) = C(\text{Cu}^{2+}) = 0,1$ моль/л. Рассчитайте ЭДС этого элемента. Изменится ли ЭДС, если концентрация ионов возрастет в 10 раз?
6. Составьте схему, напишите уравнения электродных процессов и суммарной реакции элемента, один из электродов – $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, а второй $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$, при концентрации всех ионов, равных 1,0 моль/л. Рассчитайте ЭДС этого элемента.
7. Изобразите схему гальванического элемента, состоящего из магниевого и марганцевого электродов, погруженных в 1 М растворы хлоридов. Запишите уравнения катодного и анодного процессов, протекающих в таком элементе. Определите ЭДС этого гальванического элемента.
8. Изобразите схему гальванического элемента, состоящего из алюминиевого и свинцового электродов, погруженных в 1 М растворы их нитратов. Запишите уравнения катодного и анодного процессов, протекающих в таком элементе. Определите ЭДС этого гальванического элемента.
9. Медная палочка, опущенная в раствор соляной кислоты, не выделяет из нее водород, но тотчас покрывается пузырьками водорода, если прикоснуться к

ней алюминиевой проволокой. Объясните это явление. Какой металл при этом разрушается?

10. Никелевая и кадмиевая пластинки погружены в раствор H_2SO_4 . При соединении их проволокой у поверхности никелевой пластинки начинается выделение водорода. Можно ли отсюда заключить, какой из взятых металлов стоит впереди в ряду электродных потенциалов?

11. Железная и цинковая пластинки, погруженные каждая по отдельности в разбавленную серную кислоту, растворяются в ней с выделением водорода. Что изменится, если соединить их концы проволокой? Будут ли они обе растворяться? У поверхности, какой пластинки будет выделяться водород?

12. Где и почему будет происходить выделение водорода, если в раствор кислоты опустить пластинки никеля и свинца, находящиеся в контакте друг с другом?

13. Железная и серебряная пластинки опущены в растворы своих солей с активностью ионов Fe^{2+} и Ag^+ , равной 1 моль/л. Какие процессы произойдут, если концы пластинок соединить проволокой? Что будет анодом, что – катодом?

14. Вычислите ЭДС гальванического элемента, образованного стандартными электродами магния и меди. Как следует изменить концентрацию ионов Mg^{2+} и Cu^{2+} , чтобы увеличить ЭДС?

15. Напишите электродные реакции и определите ЭДС элемента, образованного электродом Fe/Fe^{2+} при концентрации ионов $\text{Fe}^{2+} = 0,1$ моль/л и электродом Ag/Ag^+ при концентрации ионов $\text{Ag}^+ = 0,01$ моль/л.

16. Вычислите ЭДС серебряно-цинкового гальванического элемента при концентрации ионов $\text{Ag}^+ = 0,01$ моль/л, а $\text{Zn}^{2+} = 0,1$ моль/л.

17. Вычислите ЭДС гальванического элемента, образованного электродами Mg/Mg^{2+} и Zn/Zn^{2+} при концентрации ионов $\text{Mg}^{2+} 0,1$ моль/л и $\text{Zn}^{2+} 2$ моль/л.

18. Определите ЭДС гальванического элемента



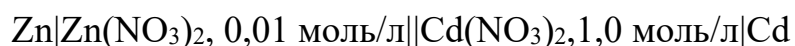
Указать анод и катод, написать уравнения электродных процессов.

19. Рассчитайте ЭДС гальванического элемента



и сравните ее с ЭДС элемента, образованного стандартными электродами тех же элементов.

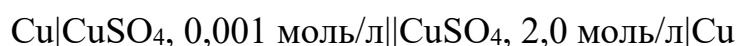
20. Рассчитайте ЭДС гальванического элемента



и сравните ее с ЭДС элемента, образованного стандартными электродами тех же элементов.

21. Определите ЭДС концентрационного гальванического элемента, материалом электродов которого является один и тот же металл, а электролитами – растворы дихлорида этого металла, различающиеся по концентрации на два порядка. Указать анод и катод, написать уравнения электродных процессов.

22. Вычислите ЭДС концентрационного гальванического элемента



23. Рассчитайте ЭДС элемента, в котором при 298 К установилось равновесие: $\text{Zn} + \text{Sn}^{2+} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Sn}$, $C(\text{Zn}^{2+}) = 10^{-4}$ моль/л, $C(\text{Sn}^{2+}) = 10^{-2}$ моль/л. Напишите уравнения электродных реакций.

24. Рассчитайте ЭДС элемента, в котором при 298 К установилось равновесие: $\text{Cd} + \text{Cu}^{2+} \leftrightarrow \text{Cd}^{2+} + \text{Cu}$, $C(\text{Cd}^{2+}) = 10^{-2}$ моль/л, $C(\text{Cu}^{2+}) = 10^{-3}$ моль/л. Напишите уравнения электродных реакций.

25. Рассчитайте ЭДС элемента, в котором при 298 К установилось равновесие: $\text{Fe} + 2\text{Ag}^+ \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{Ag}$, $C(\text{Fe}^{2+}) = 10^{-2}$ моль/л, $C(\text{Ag}^+) = 10^{-3}$ моль/л. Напишите уравнения электродных реакций.

26. Перечислите типы химических источников электрической энергии. В чем различие каждого из типов ХИЭЭ?

27. Рассмотрите работу гальванического элемента Даниэля–Якоби.

28. Охарактеризуйте электродные процессы в “сухом” гальваническом элементе Лекланше.

29. Пользуясь рядом стандартных электродных потенциалов, предложите гальванический элемент с максимально возможной ЭДС, укажите электродные процессы в этом элементе и суммарную окислительно-восстановительную реакцию.

30. Объясните работу водородно-кислородного топливного элемента.

31. Опишите электродные процессы и суммарную окислительно-восстановительную реакцию в режимах “заряд” и “разряд” в кислотном и щелочном аккумуляторах.

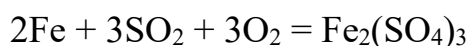
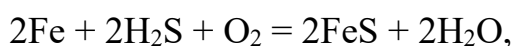
32. Дайте краткую сравнительную характеристику кислотному и щелочному аккумулятору.

7.3. Коррозия металлов

Коррозия – разрушение металла под воздействием окружающей среды.

Это самопроизвольный окислительно-восстановительный процесс, протекающий на границе раздела фаз. По механизму протекания коррозия подразделяется на *химическую* (протекает в средах, не проводящих электрический ток) и *электрохимическую* (протекает в средах, проводящих электрический ток).

Химическая коррозия представляет собой самопроизвольное разрушение металлов в среде окислительного газа (например, кислорода, галогенов) при повышенных температурах или в жидких неэлектролитах. Она имеет место также в процессах обработки металлов при высоких температурах. Сущность процессов коррозии этого вида сводится к окислительно-восстановительной реакции, осуществляемой непосредственным переходом электронов металла на окислитель. Примерами газовой коррозии могут быть:



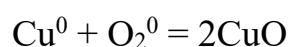
В последней реакции одновременно с железом восстановителем является и SO_2 .

Большинство металлов окисляется кислородом воздуха, образуя на поверхности оксидные пленки. Если пленка прочно связана с металлом и не имеет механических дефектов, то она пассивирует металл, затрудняя доступ воздуха к его поверхности. Например, на поверхности алюминия образуется сплошная пленка, которая защищает его от дальнейшего окисления. Такие защитные пленки имеются у хрома, цинка, никеля, тантала и других металлов, а у железа она пористая, легко отделяется от поверхности и не способна защитить металл от последующего разрушения.

Пример 1. Медная деталь разрушается в атмосфере кислорода при температуре 200⁰С. В чем заключается причина этого явления?

Решение: 1) Определяем характер среды: атмосфера кислорода (O₂) при высокой температуре (200⁰С) – это неэлектропроводящая среда. Следовательно, будет происходить химическая коррозия.

2) Запишем уравнение процесса, протекающего при химической коррозии медной детали:



Вывод: происходит окисление меди и на поверхности детали образуется оксидная пленка.

Основные причины электрохимической коррозии (ЭХК) – наличие в металле примесей других металлов и контакт металла с другими металлами, отличающимися по активности. Согласно теории ЭХК при соприкосновении металла с раствором электролита на его поверхности возникает множество гальванических микроэлементов. При этом анодами являются частицы основного металла, катодами – примеси, с большим значением электродного потенциала.

Одной из особенностей электрохимической коррозии является ее многостадийность. Рассмотрим процесс коррозионного разрушения металла на примере коррозионного гальванического элемента, возникающего при контакте железа и меди: Fe | электролит | Cu. Для того, чтобы понять, какой из

этих двух металлов будет подвергаться коррозии, необходимо сравнить значения их стандартных электродных потенциалов:

$$E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0) = -0,44 \text{ В}, E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0) = +0,34 \text{ В}.$$

$E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0) < E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0)$, следовательно, железо является более активным восстановителем: Fe – анод (А), Cu – катод (К).

На первой стадии происходит окисление более активного металла (анодный процесс) и переход образовавшихся ионов в раствор: $\text{Fe}^0 - 2\bar{e} = \text{Fe}^{2+}$

Вторая стадия – перенос электронов от анода к катоду, который при этом заряжается отрицательно, т.е. поляризуется.

На третьей стадии происходит процесс восстановления (катодный процесс), в котором участвует окислитель окружающей среды. Он “забирает” электроны у катода, т.е. снимает с него отрицательный заряд и, таким образом, *деполяризует* катод. Процесс отвода электронов с катода называется деполяризацией, а окислитель – деполяризатором.

Важнейшими окислителями, вызывающими ЭХК, являются ионы водорода и растворенный в воде молекулярный кислород. В связи с этим различают два вида электрохимической коррозии: с *водородной* и с *кислородной* деполяризацией.

Электрохимическая коррозия с водородной деполяризацией протекает в кислой среде. Коррозионному разрушению подвергаются металлы, удовлетворяющие условию: $E^0(\text{Me}^{n+}/\text{Me}^0) < E^0(2\text{H}^+/\text{H}_2\text{O})$ ($E^0(2\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}) = 0$).

Пример 2. Алюминий находится в контакте с цинком. Какой из этих металлов будет окисляться, если эта пара попадет в кислую среду, например, в среду соляной кислоты?

Решение: Из условия задачи следует, что металлы находятся в кислой среде – растворе HCl. Раствор HCl – электролит, т.е. электропроводящая среда, следовательно, будет протекать электрохимическая коррозия.

1) Составим схему коррозионной гальванической пары:



2) Укажем окислитель. Среда кислая, поэтому окислителем (деполяризатором) является ион водорода H^+ . Следовательно, в этой схеме будет протекать электрохимическая коррозия с водородной деполяризацией.

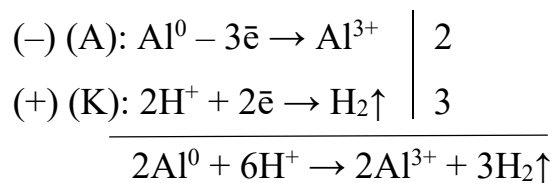
3) Определим, какой из металлов будет являться анодом, а какой – катодом. Для этого сравним значения стандартных электродных потенциалов алюминия и цинка: $E^0(Al^{3+}/Al^0) = -1,6 \text{ В} < E^0(Zn^{2+}/Zn^0) = -0,77 \text{ В}$,

Значит, алюминий – более активный металл, он является восстановителем и анодом, а цинк – катодом: Al – анод (А), Zn – катод (К).

4) Укажем направление движения электронов, учитывая, что электроны движутся от анода к катоду, а от катода – к окислителю окружающей среды:



5) Запишем электронные уравнения процессов, протекающих на электродах, и составим суммарное уравнение:



6) Составим молекулярное уравнение окислительно-восстановительной реакции, протекающей при коррозии: $2Al + 6HCl \rightarrow 2AlCl_3 + 3H_2\uparrow$

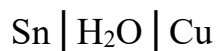
7) Запишем вывод: коррозии подвергается алюминий. Продуктом его коррозии является соль – хлорид алюминия. На цинковом катоде выделяется водород.

Электрохимическая коррозия с кислородной деполяризацией протекает в нейтральной (влажный воздух, морская вода, влажные почвы) или щелочной среде. Коррозионному разрушению подвергаются металлы, стандартный электродный потенциал, которых меньше стандартного электродного потенциала кислорода: $E^0(Me^{n+}/Me^0) < E^0(O_2/2H_2O)$ ($E^0(O_2/2H_2O) = 1,23 \text{ В}$).

Пример 3. Изделие из меди с оловянным покрытием находится во влажном воздухе. Какой из металлов будет корродировать при нарушении целостности покрытия? К какому типу покрытий относится в этом случае олово?

Решение: Изделие находится во влажном воздухе, который является электропроводящей средой, следовательно, будет протекать электрохимическая коррозия.

1) Составим схему коррозионного гальванического элемента:



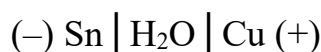
2) Укажем окислитель. Вода – это нейтральная среда, поэтому окислителем (деполяризатором) является кислород – O_2 . Следовательно, в этой схеме будет протекать электрохимическая коррозия с кислородной деполяризацией.

3) Определим, какой из металлов будет являться анодом, а какой – катодом. Для этого сравним значения стандартных электродных потенциалов олова и меди:

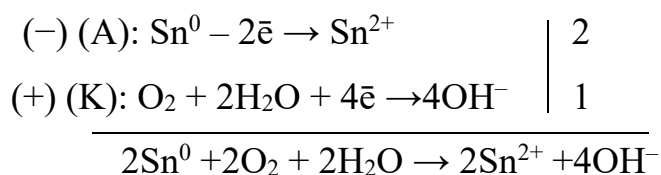
$$E^0(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^0) = -0,14 \text{ В} < E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0) = +0,34 \text{ В}.$$

Значит, олово – более активный металл, оно является восстановителем и анодом, а медь – катодом: Sn – анод (А), Cu – катод (К).

4) Укажем направление движения электронов, учитывая, что электроны движутся от анода к катоду, а от катода – к окислителю среды:



5) Запишем электронные уравнения процессов, протекающих на электродах, и составим суммарное уравнение. При написании уравнения катодного процесса следует учитывать, что процесс восстановления протекает в присутствии воды:



6) Составим молекулярное уравнение окислительно-восстановительной реакции, протекающей при коррозии: $2\text{Sn}^0 + 2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{Sn}(\text{OH})_2$

7) Запишем вывод: по отношению к меди олово является анодным покрытием, так как в этой паре олово выступает в роли анода. При нарушении целостности покрытия корродировать будет олово. Продуктом его коррозии является основание – гидроксид олова.

Коррозия за счет контакта металла с токопроводящими неметаллическими примесями. Электрохимическая коррозия возникает также, если в металле имеются включения неметаллов, оксидов, нитридов или карбидов. Например, сталь, наряду с кристаллами собственно железа, содержит кристаллы цементита Fe_3C , которые по отношению к железу выступают в роли катода в микрогальваническом элементе $Fe | \text{электролит} | Fe_3C$. Чугун легко ржавеет в присутствии влаги из-за образования в наружном слое микроэлементов из железа и графита (в ряду электродных потенциалов углерод стоит после железа). В этих случаях микровключения, как химически неактивные по сравнению с металлом образования, выполняют функцию пассивного электрода – катода, а металл – анода.

Схема такого микрогальванического элемента будет выглядеть так:

металл | электролит | неметаллические включения

В ходе работы такого элемента на электродах протекают следующие электрохимические реакции:

Металл (анод): $Me = Me^{n+} + n\bar{e}$.

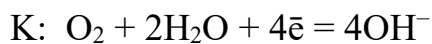
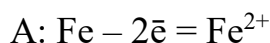
Неметаллические включения (катод): $2H_2O + O_2 + 4\bar{e} = 4OH^-$ в нейтральной среде, $2H^+ + 2\bar{e} = H_2$ в кислой среде.

Пример 4. Почему химически чистое железо является более стойким против коррозии, чем техническое железо? Составьте уравнения анодного и катодного процессов, происходящих при коррозии технического железа во влажном воздухе и в азотной кислоте.

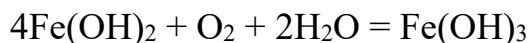
Решение: Техническое железо содержит примеси, которые, как правило, исполняют роль катода. Либо, если это углерод, который не передает в раствор положительно заряженных ионов и не имеет заградительного барьера от ионов водорода в кислой среде. Само железо будет служить анодом, и подвергаться разрушению. В химически чистом железе нет примесей, которые образовали бы гальваническую пару с железом, где бы оно окислялось.

При коррозии технического железа протекают следующие реакции:

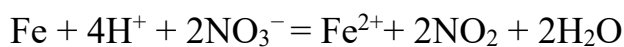
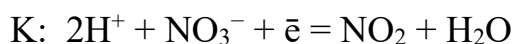
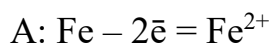
Во влажном воздухе:



Далее $\text{Fe}(\text{OH})_2$ переходит в $\text{Fe}(\text{OH})_3$



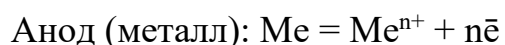
В азотной кислоте:



Разрушение металлов при неодинаковой аэрации. Коррозия металла возможна при неодинаковом доступе воздуха (аэрации) к его различным частям. Хорошо окисленный участок металла является электрохимически более пассивным (электродный потенциал его больше электродного потенциала, не окисленного участка). Дело в том, что процесс окисления металла протекает самопроизвольно, сопровождается уменьшением энергии Гиббса, что приводит к термодинамически более устойчивому состоянию. Это же справедливо и для других соединений металлов (сульфидов, карбидов и т. д.) Таким образом, окисленные участки выполняют функцию катода по отношению к металлу или плохо окисленному участку. В результате неравномерной аэрации возникает гальванический элемент:

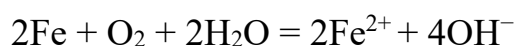
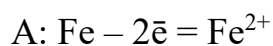
металл (анод) |электролит| хорошо окисленный участок металла (катод).

В этом элементе также происходит пространственное разделение окислительно-восстановительной реакции: окисление металла протекает на менее аэрируемых участках поверхности (анод), восстановление кислорода – на более аэрируемых (катод). Процессы, приводящие к электрохимическому разрушению металла, можно записать уравнениями:



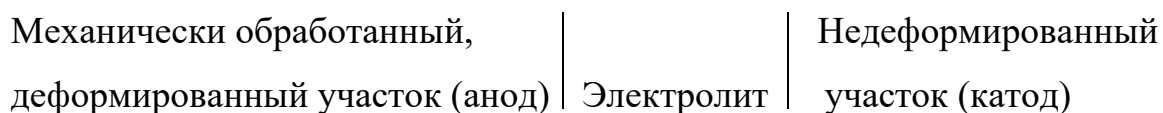
Пример 5. Если на стальной предмет нанести каплю воды, то коррозии подвергается средняя, а не внешняя часть смоченного металла. Чем это можно объяснить? Какой участок металла, находящийся под влиянием капли, является анодным, а какой катодным? Составьте электронные уравнения соответствующих процессов.

Решение: при нанесении на стальной предмет капли воды, наибольший доступ воздуха будет по краям капли, где протекает процесс восстановления кислорода. Т.е. края капли выступают в качестве катода. Для окисления железа остается центр капли, где доступ воздуха минимален. Здесь центр капли является анодом. В этом случае протекают следующие реакции:



Разрушение металлов при неодинаковой механической обработке.

Другой причиной возникновения гальванического элемента может быть неодинаковая механическая обработка различных участков одного и того же металла. При обточке, сверлении, волочении, штамповке и других видах механической обработки затраченная энергия частично превращается в тепловую, а частично идет на увеличение поверхностной энергии обработанного участка (явление наклепа). В результате обработанная часть детали по сравнению с необработанной обладает повышенным запасом энергии и большей химической активностью, а поэтому служит анодом следующего гальванического элемента:



В присутствии электролита деформированный участок будет разрушаться. Катодный процесс восстановления окислителя происходит на поверхности необработанной части детали.

Практически примерами разрушения металлов в результате неодинаковой механической обработки являются ржавление кровельного железа на крыше в местах стыка, где листы подвергались ударам и изгибу; коррозия металлических деталей в местах сверления и др.

Пример 6. Полированное или шероховатое железо более устойчиво против коррозии? Почему?

Решение: полированное железо более устойчиво против коррозии, чем шероховатое. Выпуклые места шероховатого железа более доступны воздействию кислорода, чем впадины, в результате образуется гальванический элемент:

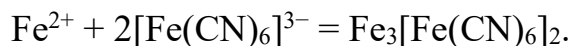
Впадина – плохо окисленный участок металла (анод)	Электролит	Выпуклость – хорошо окисленный участок металла (катод)
--	------------	---

Возникновение гальванического элемента вследствие неодинакового доступа кислорода воздуха можно объяснить ржавление кровельного железа, сложенного в пачки, внутри пачек, ржавление проволочных тросов внутри, а не снаружи. Помещение металлического предмета в нейтральный раствор электролита приводит к разрушению активных участков в нижних слоях электролита, где меньше содержание растворенного кислорода.

Пример 7. Если на железной пластинке сделать царапину и смочить пластинку раствором для коррозионных испытаний, то в месте царапины будут наблюдаться разрушение железа и образование синего окрашивания. Чем это можно объяснить? Какой участок металла, находящийся под раствором, является анодным, а какой катодным? Составьте электронные уравнения соответствующих процессов.

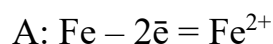
Решение: Этот случай коррозии объясняется образованием гальванического элемента при неодинаковой механической обработке. В состав раствора для коррозионных испытаний железных и стальных изделий входят: хлорид натрия, ферроцианид калия (красная кровяная соль) $K_3[Fe(CN)_6]$, фенолфталеин, желатин. Ферроцианид калия является реактивом для качественного определения в растворе ионов Fe^{2+} . При наличии в растворе

даже небольших количеств Fe^{2+} ферроцианид калия дает окрашивание раствора в синий цвет в результате взаимодействия:



Индикатор фенолфталеин позволяет определить подщелачивание раствора у катода в процессе восстановления кислорода в нейтральной среде.

В месте царапины будет наблюдаться окисление железа, появление ионов железа и объясняет окрашивание раствора, т.е. царапина выступает в качестве анода. На механически не поврежденной пластинке протекает процесс восстановления кислорода, т.е. она выступает в качестве катода. В этом случае протекают следующие реакции:



Разрушение металлов при неодинаковой концентрации электролита. Различные концентрации электролита могут вызвать коррозию, создавая гальваническую пару даже на одном металле. Как известно, концентрация ионов в электролите влияет на величину электродного потенциала. Эта зависимость выражается формулой Нернста. С уменьшением концентрации ионов электродный потенциал становится более электроотрицательным.

Пример 8. В каком растворе сульфата железа с концентрацией 1,0 или 0,01 моль/л будет активнее протекать процесс коррозии?

Решение: если две железные пластины погрузить в растворы FeSO_4 разных концентраций (1,0 и 0,01 моль/л), то возникающие электродные потенциалы будут равны:

$$E_{1,0} = E^\circ = -0,440 \text{ В},$$

$$E_{0,01} = E^\circ + (0,059/2) \lg \text{Fe}^{2+} = -0,440 + (0,059/2) \lg 10^{-2} = -0,440 - 0,059 = -0,499 \text{ В}.$$

Из этих двух электродов можно составить концентрационный гальванический элемент $\text{Fe} | \text{FeSO}_4 (0,01\text{M}) || \text{FeSO}_4 (1\text{M}) | \text{Fe}$, результатом работы которого при замыкании пластин будет коррозия железа в более разбавленном растворе.

Защита металла от коррозии

Так как причиной электрохимической коррозии являются возникновение и работа гальванического элемента, то любое нарушение его функционирования будет являться защитой от коррозии.

Исключение контакта металла с атмосферой и электролитом. Это может быть достигнуто нанесением защитных покрытий:

- а) неметаллических – специальные лаки, краски, эмали;
- б) химических – покрытий, к которым относятся искусственно создаваемые поверхностные пленки различного состава (оксидные, фосфатные, нитридные и др.);
- в) металлических – покрытий, полученных электрохимическим осаждением на защищаемой детали тонкого слоя другого металла, более стойкого в условиях эксплуатации, чем защищаемый металл (хромирование, никелирование, цинкование, лужение и т. д.). *Анодное покрытие* – покрытие основного металла более активным металлом, т.е. $E^0_{\text{осн. Me}} > E^0_{\text{покр. Me}}$ (например, покрытие железа цинком). *Катодное покрытие* – покрытие основного металла менее активным, т.е. $E^0_{\text{осн. Me}} < E^0_{\text{покр. Me}}$ (например, покрытие железа никелем).

Пример 9. Рассмотрим защитную роль цинка в оцинкованном железе.

Решение: Защитная роль сплошного, неповрежденного цинкового покрытия связана с образованием плотного оксидного слоя цинка, защищающего цинк и находящееся под ним железо от дальнейшего ржавления. В случае нарушения (например, механического) цинкового покрытия возникает гальванический элемент $\text{Zn} | \text{электролит} | \text{Fe}$, в котором цинк является анодом и разрушается по реакции $\text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2\bar{e}$, а на железе, как на более пассивном металле, протекает катодный процесс, например, в случае нейтрального электролита,

восстановление растворенного кислорода $O_2 + 2H_2O + 4\bar{e} = 4OH^-$. Таким образом, цинковое покрытие даже после частичного разрушения продолжает выполнять роль защиты.

Пример 10. В чем состоит защитная роль олова в луженом железе?

Решение: Так как собственный защитный слой не предохраняет железо от последующего разрушения, то покрытие его оловом, образующим плотную сплошную оксидную пленку, обеспечивает защиту железа от контакта с воздухом и электролитом. При частичном нарушении оловянного покрытия возникает гальванический элемент $Fe|электролит|Sn$, в котором железо, как более активный металл ($E^0(Fe^{2+}/Fe) = -0,44$ В), является анодом и разрушается электрохимически согласно реакции: $Fe = Fe^{2+} + 2\bar{e}$. На олове ($E^0(Sn^{2+}/Sn) = -0,14$ В) – катоде протекает процесс восстановления, например, $O_2 + 2H_2O + 4\bar{e} = 4OH^-$. Следовательно, при повреждении оловянного катодного покрытия возникающий гальванический элемент усиливает разрушение железа.

Электрохимические методы защиты. Эти методы основаны на создании гальванического элемента, в котором роль катода выполняет защищаемый металл. Так, если к стальной конструкции присоединить кусок активного металла, например, магния, то в условиях появления электролита (конденсации влаги) стальная конструкция будет выполнять функцию катода, а магний (протектор) – анода. Такая защита получила название протекторной.

Протекторная защита – один из видов электрохимической защиты – заключается в том, что к защищаемому сооружению присоединяют **пластины более активного металла**, который называется **протектором**. Протектор – металл с более отрицательным потенциалом – является анодом, а защищаемое сооружение – катодом. Соединение протектора и защищаемого сооружения проводником тока, приводит к разрушению протектора.

Пример 11. Приведите примеры двух металлов, пригодных для протекторной защиты никеля. Для обоих случаев напишите уравнение электрохимической коррозии в среде азотной кислоты.

Решение: Для протекторной защиты никеля подойдут, например, железо и цинк:

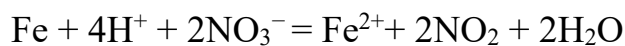
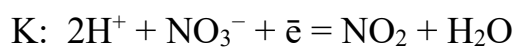
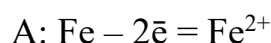
$$E^0(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,250 \text{ В}$$

$$E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,440 \text{ В}$$

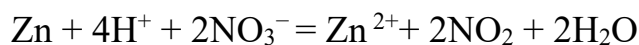
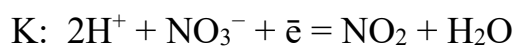
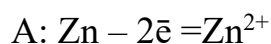
$$E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,763 \text{ В}$$

При электрохимической коррозии в среде азотной кислоты протекают следующие реакции:

Ni – Fe



Ni – Zn



Специальная обработка электролита или среды, в которой находится защищаемая конструкция. Вода, поступающая в котельные установки, подвергается деаэрации – удалению растворенного воздуха. Введение поверхностно-активных веществ-ингибиторов, их адсорбция на защищаемой детали резко замедляет процесс коррозии.

Задачи для самостоятельного решения

1. Следующие пары металлов подвергаются электрохимической коррозии. Указать анод и катод, написать уравнения электродных процессов и суммарную реакцию для нейтральной (щелочной) и кислой сред:

а) Al|Cu; б) Sn|Fe; в) Fe|Zn; г) Mg|Fe; д) Al|Sn.

2. В каком случае цинк корродирует быстрее: в контакте с никелем, железом или с висмутом? Ответ поясните. Напишите для всех случаев уравнение электрохимической коррозии в серной кислоте.

3. Деталь сделана из сплава, в состав которого входит магний и марганец. Какой из компонентов сплава будет разрушаться при электрохимической коррозии? Ответ подтвердите уравнениями анодного и катодного процесса коррозии: а) в кислой среде; б) в кислой среде, насыщенной кислородом.
4. Сплав содержит железо и никель. Какой из названных компонентов будет разрушаться при атмосферной коррозии? Приведите уравнение анодного и катодного процессов.
5. Составить уравнение электродных реакций, протекающих при коррозии с кислородной и водородной деполяризацией пары: Ве и Sn. Привести уравнение реакции образования вторичных продуктов коррозии.
6. В раствор хлороводородной (соляной) кислоты опустили железную пластинку и железную пластинку, частично покрытую никелем. В каком случае процесс коррозии железа протекает интенсивно? Составьте схемы коррозионных гальванических элементов и напишите электронные уравнения электродных процессов. Рассчитайте ЭДС гальванических элементов.
7. В раствор соляной кислоты поместили две цинковые пластинки, одна из которых частично покрыта никелем. В каком случае процесс коррозии цинка происходит интенсивнее? Ответ мотивируйте, составив уравнения соответствующих процессов.
8. Склепаны два металла. Укажите, какой из металлов подвергается коррозии: а) Mn – Al; б) Sn – Bi.
9. Укажите продукт коррозии при контакте: а) Zn – Ni в нейтральной среде; б) Zn – Ni в кислой среде (HCl).
10. Медь не вытесняет водород из разбавленных кислот. Почему? Однако, если к медной пластинке, опущенной в кислоту, прикоснуться цинковой, то на меди начинается бурное выделение водорода. Объясните это явление, составьте уравнения анодного и катодного процессов. Напишите уравнение протекающей химической реакции.
11. Объясните, почему в атмосферных условиях цинк корродирует, а золото нет. Объяснение подтвердите расчетами.

12. В поверхностном слое железной отливки имеются вкрапления углерода. Как это скажется на коррозионной устойчивости изделия? Опишите процесс электрохимической коррозии во влажном воздухе (при $\text{pH} < 7$), укажите анод и катод, напишите уравнения анодных и катодных процессов.
13. Почему железо, загрязненное карбидами железа, разрушается в кислой среде быстрее, чем чистое железо?
14. Магний корродирует в растворе хлорида натрия при контакте раствора с воздухом. Напишите уравнения реакций анодного и катодного процессов.
15. Как протекает атмосферная коррозия луженого железа и луженой меди при нарушении покрытия? Составьте уравнения анодного и катодного процессов.
16. На гладкую пластинку поместили каплю водного раствора ферроцианида калия. В каком месте и почему появится окрашивание в синий цвет?
17. В состав раствора для коррозионных испытаний железных и стальных изделий входят: 1) раствор нейтрального хлорида; 2) красная кровяная соль $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; 3) фенолфталеин; 4) желатин. Объясните необходимость каждого из компонентов.
18. В пробирку с раствором для коррозионных испытаний опущен гвоздь. Где и какое появляется окрашивание? Напишите уравнения происходящих процессов.
19. В раствор разбавленной серной кислоты поместили две длинные металлические полоски, изготовленные из серебра и никеля, так, чтобы их части, находящиеся над поверхностью раствора не соприкасались. На поверхности одной из них, находящейся под слоем раствора, с течением времени будут появляться пузырьки газа. На какой из двух? Что изменится, если верхние части этих пластинок соединить? Почему?
20. В высокий мерный цилиндр, заполненный соленой водой ($\text{pH} = 7$), поместили отрезок железной трубки. Верхняя часть раствора в большей степени обогащена атмосферным кислородом по сравнению с нижней. В какой части – в верхней или нижней – железная трубка будет подвергаться

- повышенной коррозии из-за неравномерной аэрации коррозионного раствора? Укажите схему процесса, анодную и катодную области.
21. В стакан с раствором соляной кислоты опустили две проволочки – серебряную и алюминиевую, так, чтобы их верхние части находились над поверхностью раствора и не соприкасались между собой. Через некоторое время одна из них начнет растворяться, что можно определить по появлению пузырьков газа. Что изменится, если верхние части этих проволочек скрутить между собой, а нижние оставить в кислоте? Подтвердите ваш ответ уравнениями реакций.
22. В лимон воткнули две проволочки – серебряную и цинковую, соединили их проволокой между собой и подключили вольтметр. Покажет ли вольтметр какое-либо значение ЭДС? Если покажет, поясните схемами анодного и катодного процессов; если нет – объясните почему.
23. В лимон воткнули две проволочки – серебряную и никелевую, соединили их проволокой между собой и подключили вольтметр. Покажет ли вольтметр какое-либо значение ЭДС? Если покажет, поясните схемами анодного и катодного процессов; если нет – объясните почему.
24. В высокий мерный цилиндр, заполненный соленой водой ($\text{pH} = 7$), опустили железный прут. Верхняя часть раствора обогащена атмосферным кислородом по сравнению с нижней. В какой части – в верхней или нижней – железный прут будет подвергаться повышенной коррозии из-за неравномерной аэрации коррозионного раствора? Укажите схему процесса, анодную и катодную области.
25. В стальной плите сделаны отверстия путем холодного сверления. Где и почему наблюдается ржавление?
26. Как будет протекать коррозия железного болта с накрученной на него никелевой гайкой в морской (соленой) воде с учетом величины $\text{pH} \approx 7$? Укажите анод и катод, напишите анодные и катодные процессы. Что можно предпринять для замедления коррозии?

27. Изделие из железа с алюминиевыми заклепками попало в морскую воду. Опишите начавшийся процесс коррозии, укажите анод и катод, напишите уравнения анодных и катодных процессов при условии, что значение рН морской воды близко к семи. Имеет ли смысл использовать в таких условиях алюминиевые заклепки для железных изделий? Почему?
28. Изделие из железа с медными заклепками попало в морскую воду. Опишите начавшийся процесс коррозии, укажите анод и катод, напишите уравнения анодных и катодных процессов при условии, что значение рН морской воды близко к семи. Как Вы думаете, насколько эффективно такое соединение, как долго оно будет существовать и почему?
29. В поверхностном слое изделия из железа имеются вкрапления никеля. Как это скажется на коррозионной устойчивости изделия? Опишите процесс электрохимической коррозии в растворе электролита при $\text{pH} \approx 7$ (например, в морской воде). Укажите анод и катод, напишите уравнения анодных и катодных процессов. Что изменится, если коррозионная среда будет иметь кислотный характер ($\text{pH} < 7$)?
30. Известно, что в текущей воде из-за постоянного перемешивания атмосферный кислород растворяется лучше, чем в стоячей. В этой связи, какой борт пришвартованного к стенке корабля – омываемый течением или тот, что ближе к стенке (в стоячей воде), будет больше подвергаться коррозии? Опишите процесс коррозии железного корпуса корабля, вызванный неравномерной аэрацией коррозионной среды ($\text{pH} \approx 7$), укажите анод и катод, напишите уравнения анодных и катодных процессов.
31. Железная труба находится в сырой земле, причем один участок трубы в глине, другой - в песке. Какая часть трубы будет подвергаться повышенной коррозии из-за неравномерной аэрации – часть, находящаяся в глине или часть в песке? Следует учесть, что насыщение влаги (коррозионного раствора) атмосферным кислородом в песке выше, чем в глине, а $\text{pH} \approx 7$. Укажите схему процесса, анодную и катодную области.

32. На поверхности кровельной жести – железа, обе поверхности которого покрыты толстым слоем цинка (методом окунания), имеются глубокие царапины, обнажающие участки железа. Как это скажется на коррозионной устойчивости кровельной жести? Опишите процесс электрохимической коррозии при условии «кислотного дождя» ($\text{pH} < 7$), укажите анод и катод, напишите уравнения анодных и катодных процессов.

33. Биметаллическая монета достоинством 10 рублей, центральная часть которой выполнена из сплава никеля, а края – из сплава меди (считаем за чистые никель и медь) попала в морскую воду, значение pH которой близко к семи. Опишите начавшийся процесс коррозии, укажите анод и катод, напишите уравнения анодных и катодных процессов.

34. Биметаллическая монета, достоинством 2 евро, центральная часть которой выполнена из сплава меди, а края – из сплава никеля (считаем за чистые никель и медь) попала в морскую воду ($\text{pH} \approx 7$). Опишите начавшийся процесс коррозии, укажите анод и катод, напишите уравнения анодных и катодных процессов. Что изменится, если pH среды будет меньше семи?

35. Объясните, почему запрещается скручивать электрические провода, изготовленные из различных металлов, если место соединения может оказаться в коррозионной среде (на примере соединения медного и алюминиевого проводов). Опишите процесс электрохимической коррозии места их соединения во влажном воздухе после «кислотного» дождя (при $\text{pH} < 7$), укажите анод и катод, напишите уравнения анодных и катодных процессов.

36. Известно, что гребные винты кораблей и судов изготавливаются из сплавов меди (условно чистой меди), а гребные валы, на которых закрепляются винты – из сплавов железа (железа). Для того чтобы из-за коррозионных процессов с течением времени винты не слетали бы с валов и не терялись, к днищу кораблей вблизи гребного вала привариваются большие куски металлического цинка. Зачем это делается? Опишите коррозионные процессы (анодный и

катодный) при контакте меди и железа в соленой воде (при $\text{pH} \approx 7$). Что изменится, если к этой системе добавится металлический цинк?

37. Опишите процесс коррозии узлов подвески автомобиля, изготовленных из алюминия с железными вставками при их нахождении в соленой воде ($\text{pH} \approx 7$).

Что изменится с понижением pH коррозионного раствора до $\text{pH} < 7$?

38. Опишите процесс коррозии узлов подвески автомобиля, изготовленных из железа с алюминиевыми элементами конструкции при их нахождении в соленой воде ($\text{pH} \approx 7$). Что изменится с понижением pH коррозионного раствора до $\text{pH} < 7$? Ответ поясните соответствующими уравнениями реакций.

39. Во время ремонта пиратского корабля, его днище обили медными листами с использованием железных гвоздей. Корабль спустили на воду, и он отправился на промысел в теплых морях. Что произойдет с течением времени с отремонтированным днищем при условии, что водородный показатель соленой морской воды близок к семи? Ответ поясните уравнениями реакций.

40. При ремонте катера, корпус которого выполнен из алюминиевого сплава (считаем за чистый алюминий), использовали медные заклепки. Эксплуатировали катер на море. Опишите процесс электрохимической коррозии полученной конструкции при условии значения водородного показателя морской воды $\text{pH} \approx 7$. Укажите анод и катод, напишите уравнения анодных и катодных процессов. Что изменится, если водородный показатель среды уменьшится ($\text{pH} < 7$)? Имеет ли смысл проводить такой ремонт?

41. В чем сущность протекторной защиты металлов от коррозии? Приведите пример протекторной защиты в электролите, содержащем растворенный кислород. Составьте уравнения анодного и катодного процессов.

42. Приведите примеры двух металлов, пригодных для протекторной защиты железа. Для обоих случаев напишите уравнение электрохимической коррозии во влажной среде, насыщенной кислородом.

43. Изделие, изготовленное из свинца, эксплуатируется в нейтральном растворе хлорида калия. Какие металлы можно использовать в качестве

протектора? Приведите уравнения анодного и катодного процессов для одного из протекторов.

44. Какое покрытие металла называется анодным и какое катодным? Назовите металлы, которые можно использовать для анодного и катодного покрытия железа во влажном воздухе и в сильноокислой среде.

45. Какие металлы могут выполнять для стальных изделий роль катодных покрытий: Ni, Cr, Mn, Sn, Cu? Запишите схему коррозии никелированного железа и определите продукт коррозии во влажном воздухе?

46. Какие из нижеперечисленных металлов выполняют для свинца роль анодного покрытия: Pt, Al, Cu, Hg?

47. Какие из нижеперечисленных металлов выполняют для свинца роль катодного покрытия: Ti, Mn, Ag, Cr?

48. Железное изделие покрыли цинком. Какое это покрытие – анодное или катодное? Почему? Составьте уравнения анодного и катодного процессов коррозии этого изделия при нарушении целостности покрытия во влажном воздухе и в растворе соляной кислоты. Какие продукты коррозии образуются в первом и во втором случаях?

49. Железное изделие покрыли свинцом. Какое это покрытие – анодное или катодное? Почему? Составьте уравнения анодного и катодного процессов коррозии этого изделия при нарушении целостности покрытия во влажном воздухе и в растворе соляной кислоты. Какие продукты коррозии образуются в первом и во втором случаях?

50. Железное изделие покрыли никелем. Какое это покрытие – анодное или катодное? Составьте уравнения анодного и катодного процессов во влажном воздухе и в растворе соляной кислоты при нарушении целостности покрытия.

51. Приведите примеры катодных и анодных покрытий для кобальта. Составьте уравнения анодного и катодного процессов во влажном воздухе и в растворе соляной кислоты при нарушении целостности покрытия.

52. Какие коррозионные процессы протекают при контакте железного болта со свинцовой шайбой, которые находятся в сильно разбавленном растворе кислоты ($\text{pH} < 7$)?
53. Написать уравнение реакции электрохимической коррозии медного изделия, содержащего детали припаянные оловом, протекающей при его хранении во влажной атмосфере.
54. На окрашенной поверхности корпуса судна, имеющий дефекты в покрытии, коррозионный ток сосредоточен на поврежденных участках. Составьте схему развития коррозии.
55. Объясните, почему к стенкам паровых котлов иногда припаивают цинковые пластины. Напишите соответствующие электродные процессы.
56. Для предупреждения коррозии стенок паровых котлов используют метод электрозащиты: в котел помещают изолированный от его стенок электрод (кусочек железа), другим электродом служат стенки котла. Через эту систему пропускают слабый электрический ток. К какому полюсу подключают стенки котла, а к какому – вводимый электрод?

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Глинка Н. Л. Общая химия. – М.: Кнорус, 2023. – 752 с.
2. Коровин Н. В., Масленникова Г. Н. и др. Курс общей химии. – М.: Высш. шк., 1990. – 446 с.
3. Глинка Н. Л. Задачи и упражнения по общей химии: Учебное пособие для Вузов. – М.: Интеград-Пресс, 2005. – 240 с.
4. Сборник задач и упражнений по курсу «Общая и неорганическая химия». Под редакцией А.А.Мачулы. – Обнинск, ИАТЭ, 2002. – 154 с.
5. Блинов Л.Н., Курников Б.Д., Соколов И.А. Химия. Окислительно-восстановительные процессы: Учеб, пособие. СПб.: Изд-во Политехнического университета, 2005. – 64 с.

Приложение 1

Стандартные энтальпии образования $\Delta_f H^0_{298}$, энтропии S^0_{298} и энергии Гиббса $\Delta_f G^0_{298}$ образования некоторых веществ при 298 К

№	Вещество и состояние	$\Delta_f H^0_{298}$, кДж/моль	S^0_{298} , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	$\Delta_f G^0_{298}$, кДж/моль
1	Ag(кр)	0	42,7	0
2	Ag ₂ O(кр)	-31,1	121,0	-11,3
3	Al ₂ O ₃ (кр)	-1676,0	50,9	-1582,0
4	AlCl ₃ (кр)	-704,2	109,3	-628,6
5	Br ₂ (ж)	0	152,2	0
6	HBr (г)	-36,3	198,6	-53,3
7	C (графит)	0	5,7	0
8	C (алмаз)	1,83	2,37	2,8
9	CCl ₄ (ж)	-135,4	214,4	-64,6
10	CH ₄ (г)	-74,8	186,3	-50,8
11	C ₂ H ₂ (г)	226,0	200,8	208,5
12	C ₂ H ₄ (г)	52,3	219,3	68,3
13	C ₂ H ₆ (г)	-84,7	229,5	-33,0
14	C ₆ H ₆ (ж)	49,0	172,8	124,5
15	C ₂ H ₅ OH(ж)	-276,9	161,0	-174,2
16	CO(г)	-110,5	197,5	-137,1
17	CO ₂ (г)	-393,5	213,7	-394,4
18	CS ₂ (ж)	88,7	151,0	64,4
19	Ca(кр)	0	41,6	0
20	CaC ₂ (кр)	-60,0	70,0	-65
21	CaCO ₃ (кр)	-1206,8	91,7	-1128,4
22	CaO(кр)	-635,1	38,1	-603,5

23	Ca(OH) ₂ (кр)	-985,1	83,4	-897,1
24	Cl ₂ (г)	0	222,98	0
25	HCl (г)	-92,3	186,8	-95,3
26	Cr ₂ O ₃ (кр)	-1440,6	81,2	-1059,0
27	CuO(кр)	-162,0	42,6	-134,3
28	CuCl ₂ (кр)	-205,9	108,1	-161,7
29	Fe(кр)	0	27,2	0
30	FeO(кр)	-264,8	60,8	-244,0
31	Fe ₂ O ₃ (кр)	-822,2	87,4	740,3
32	H ₂ (г)	0	130,5	0
33	HI (г)	26,6	206,5	1,8
34	KI (кр.)	-327,7	106,1	-322,8
35	KMnO ₄ (кр.)	-833,9	171,7	-734,0
36	KNO ₃ (кр.)	-494,5	132,9	-394,6
37	KOH (кр.)	-424,7	78,9	-378,9
38	Mg (кр.)	0	32,7	0
39	MgO (кр.)	-601,5	27,1	-569,3
40	MgCO ₃ (кр.)	-1095,9	65,1	-1012,2
41	N ₂ (г)	0	191,5	0
42	NH ₃ (г)	-46,2	192,6	-16,7
43	NH ₄ Cl (кр.)	-314,2	95,8	-203,2
44	NO (г)	90,2	210,6	86,6
45	NO ₂ (г)	33,5	240,2	51,5
46	N ₂ O (г)	82,0	219,9	104,1
47	HNO ₃ (ж)	-173,0	156,2	-79,9
48	Na (кр)	0	51,4	0
49	NaCl (кр.)	-411,4	72,1	-384,4

50	NaOH (кр.)	-495,9	64,4	-379,8
51	O ₂ (г)	0	205,0	0
52	O ₃ (г)	142,3	238,8	162,7
53	H ₂ O (кр.)	-291,85	39,33	-
54	H ₂ O(г)	-241,8	188,7	228,6
55	H ₂ O(ж)	-285,8	70,1	237,3
56	H ₂ O ₂ (ж)	-187,8	109,5	-120,4
57	P ₂ O ₅ (кр.)	-1507,2	140,3	-1371,7
58	PH ₃ (г)	5,4	210,2	13,4
59	Pb (кр.)	0	64,8	0
60	PbO ₂ (кр.)	-276,6	71,9	-218
61	PbS (кр.)	-100	91,2	-99
62	S (к, монокл.)	0,377	32,6	0,188
63	S (к, ромб.)	0	31,9	0
64	SO ₃ (г)	-395,8	256,7	-371,2
65	H ₂ S(г)	-21,0	205,7	33,8
66	H ₂ SO ₄ (ж)	-814,2	156,9	-690,3
67	Zn (кр.)	0	41,6	0
68	ZnO (кр.)	-350,6	43,5	-320,7
69	Zn(OH) ₂ (кр.)	-645,4	77,0	-555,9
70	ZnS (кр.)	-205,4	57,7	-200,7

Приложение 2

Константы диссоциации некоторых электролитов в водных растворах при 25⁰С

Электролит	K ₁ или K ₂	K	pK = -lgK
Вода H ₂ O		1,0 · 10 ⁻¹⁴	14
Азотистая кислота HNO ₂	K ₁	6,2 · 10 ⁻⁴	3,21
Аммиака гидрат NH ₃ ·H ₂ O	K ₁	1,8 · 10 ⁻⁵	4,75
Ортоборная кислота H ₃ BO ₃	K ₁	5,8 · 10 ⁻¹⁰	9,24
Бромноватистая кислота HBrO	K ₁	2,1 · 10 ⁻⁹	8,68
Водорода пероксид H ₂ O ₂	K ₁	2,0 · 10 ⁻¹²	11,70
Кальция гидроксид Ca(OH) ₂	K ₂	4,3 · 10 ⁻²	1,37
Бария гидроксид Ba(OH) ₂	K ₂	2,29 · 10 ⁻¹	0,64
Бериллия гидроксид Be(OH) ₂	K ₂	5,0 · 10 ⁻¹¹	10,30
Лития гидроксид LiOH	K ₁	6,75 · 10 ⁻¹	0,17
Свинца гидроксид Pb(OH) ₂	K ₁	8,71 · 10 ⁻⁴	3,06
	K ₂	1,51 · 10 ⁻⁸	7,82
Гидроксид серебра AgOH	K ₁	5,3 · 10 ⁻³	2,30
Цинка гидроксид Zn(OH) ₂	K ₂	1,5 · 10 ⁻⁹	8,82
MgOH ⁺		10 ⁻³	
CuOH ⁺		3,4 · 10 ⁻⁷	
CrOH ²⁺		1 · 10 ⁻¹⁰	
AlOH ²⁺		1,38 · 10 ⁻⁹	
Al(OH) ₂ ⁺		1,0 · 10 ⁻¹⁸	
FeOH ²⁺		1,35 · 10 ⁻¹²	
Кремниевая кислота (мета) H ₂ SiO ₃	K ₁	2 · 10 ⁻³	
	K ₂	1 · 10 ⁻¹²	
Муравьиная кислота HCOOH	K ₁	1,8 · 10 ⁻⁴	3,75

Серная кислота H_2SO_4	K_2	$1,2 \cdot 10^{-2}$	1,92
Сернистая кислота H_2SO_3	K_1	$1,30 \cdot 10^{-2}$	1,87
	K_2	$6,80 \cdot 10^{-8}$	7,27
Сероводородная кислота H_2S	K_1	$1,00 \cdot 10^{-7}$	7,00
	K_2	$1,30 \cdot 10^{-13}$	12,89
Угольная кислота H_2CO_3	K_1	$4,50 \cdot 10^{-7}$	6,35
	K_2	$5,00 \cdot 10^{-11}$	7,82
Уксусная кислота CH_3COOH	K_1	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,75
Хлорноватистая кислота $HClO$	K_1	$3,2 \cdot 10^{-8}$	10,30
Ортофосфорная кислота H_3PO_3	K_1	$7,08 \cdot 10^{-3}$	2,15
	K_2	$6,17 \cdot 10^{-8}$	7,21
	K_3	$4,68 \cdot 10^{-13}$	12,33
Фтороводородная кислота HF	K_1	$6,50 \cdot 10^{-4}$	3,19
Хромовая кислота H_2CrO_4	K_1	$2,10 \cdot 10^{-1}$	0,67
	K_2	$3,20 \cdot 10^{-7}$	6,50
Циановодородная кислота HCN	K_1	$6,50 \cdot 10^{-10}$	9,19
Щавелевая кислота $HOOC-COOH$	K_1	$5,62 \cdot 10^{-2}$	1,25
	K_2	$5,89 \cdot 10^{-5}$	4,23

Приложение 3

Произведение растворимости труднорастворимых в воде веществ при 25°C

№	Вещество	ПР
1	Ag ₂ S	$1,6 \cdot 10^{-49}$
2	AgJ	$1,5 \cdot 10^{-6}$
3	AgBr	$7,7 \cdot 10^{-13}$
4	AgCl	$1,7 \cdot 10^{-10}$
5	Ag ₂ CO ₃	$5 \cdot 10^{-12}$
6	Ag ₂ CrO ₄	$1,29 \cdot 10^{-12}$
7	Ag ₂ SO ₄	$1,46 \cdot 10^{-5}$
8	AgCN	$1,4 \cdot 10^{-16}$
9	Al(OH) ₃	$1,0 \cdot 10^{-32}$
10	AlPO ₄	$5,75 \cdot 10^{-19}$
11	BaCO ₃	$5,13 \cdot 10^{-9}$
12	BaC ₂ O ₄	$1,1 \cdot 10^{-7}$
13	BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$
14	BaCrO ₄	$1,18 \cdot 10^{-10}$
15	Be(OH) ₂	$2,7 \cdot 10^{-10}$
16	CaCO ₃	$4,8 \cdot 10^{-9}$
17	CaC ₂ O ₄	$2,6 \cdot 10^{-9}$
18	CaF ₂	$3,2 \cdot 10^{-11}$
19	CaSO ₄	$9,1 \cdot 10^{-6}$
20	CdCO ₃	$2,5 \cdot 10^{-14}$
21	Cu(OH) ₂	$5,6 \cdot 10^{-20}$

22	$(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$	$1,7 \cdot 10^{-34}$
23	CuS	$6,3 \cdot 10^{-38}$
24	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	$6,31 \cdot 10^{-31}$
25	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$7,9 \cdot 10^{-16}$
26	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$3,2 \cdot 10^{-38}$
27	FeS	$5,1 \cdot 10^{-18}$
28	Hg_2I_2	$4,47 \cdot 10^{-29}$
29	HgS	$4 \cdot 10^{-53}$
30	Li_2CO_3	$4 \cdot 10^{-3}$
31	MgCO_3	$2,1 \cdot 10^{-5}$
32	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$1,1 \cdot 10^{-11}$
33	MnS	$2,5 \cdot 10^{-10}$
34	NiS	$2 \cdot 10^{-26}$
35	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	$3,2 \cdot 10^{-16}$
36	PbBr_2	$9 \cdot 10^{-6}$
37	PbCO_3	$1,5 \cdot 10^{-13}$
38	PbCl_2	$1,7 \cdot 10^{-5}$
39	PbCrO_4	$1,8 \cdot 10^{-14}$
40	PbF_2	$2,7 \cdot 10^{-8}$
41	PbI_2	$8 \cdot 10^{-9}$
42	PbS	$2,5 \cdot 10^{-27}$
43	$\text{Sb}(\text{OH})_3$	$4 \cdot 10^{-42}$
44	$\text{Sn}(\text{OH})_2$	$1,4 \cdot 10^{-28}$
45	$\text{Sn}(\text{OH})_4$	$1,0 \cdot 10^{-57}$
46	SrSO_4	$2,8 \cdot 10^{-7}$
47	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	$1,2 \cdot 10^{-17}$

Приложение 4

Константы нестойкости некоторых комплексных ионов

№	Комплексный ион	Кн
1	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$9 \cdot 10^{-8}$
2	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$4 \cdot 10^{-10}$
3	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$5 \cdot 10^{-14}$
4	$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$8 \cdot 10^{-8}$
5	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$8 \cdot 10^{-6}$
6	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$6 \cdot 10^{-36}$
7	$[\text{Fe}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$2 \cdot 10^{-4}$
8	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$2 \cdot 10^{-9}$
9	$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$1 \cdot 10^{-21}$
10	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$1 \cdot 10^{-27}$
11	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$1 \cdot 10^{-44}$
12	$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$	$5 \cdot 10^{-28}$
13	$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$	$4 \cdot 10^{-41}$
14	$[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$	$5 \cdot 10^{-3}$
15	$[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$	$1 \cdot 10^{-22}$
16	$[\text{PbI}_4]^{2-}$	$2 \cdot 10^{-5}$
17	$[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$	$1 \cdot 10^{-9}$
18	$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$	$2 \cdot 10^{-15}$

Приложение 5

Стандартные потенциалы E° некоторых окислительно-восстановительных систем по отношению к водородному электроду

№	У р а в н е н и е п о л у р е а к ц и и	$E^\circ, \text{В}$
1	$\text{Li}^+ + \bar{e} \leftrightarrow \text{Li}$	- 3.04
2	$\text{K}^+ + \bar{e} \leftrightarrow \text{K}$	- 2.93
3	$\text{Rb}^+ + \bar{e} \leftrightarrow \text{Rb}$	- 2.93
4	$\text{Cs}^+ + \bar{e} \leftrightarrow \text{Cs}$	- 2.92
5	$\text{Ba}^{2+} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Ba}$	- 2.90
6	$\text{Sr}^{2+} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Sr}$	- 2.89
7	$\text{Ca}^{2+} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Ca}$	- 2.87
8	$\text{Na}^+ + \bar{e} \leftrightarrow \text{Na}$	- 2.71
9	$\text{Mg}^{2+} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Mg}$	- 2.37
10	$\text{Be}^{2+} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Be}$	- 1.85
11	$\text{Al}^{3+} + 3\bar{e} \leftrightarrow \text{Al}$	- 1.66
12	$\text{Mn}^{2+} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Mn}$	- 1.18
13	$2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^- \text{ (pH} > 7, \text{ pH}=14)$	- 0.83
14	$\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Zn}$	- 0.76
15	$\text{Cr}^{2+} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Cr}$	- 0.74
16	$\text{Fe}^{2+} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Fe}$	- 0.44
17	$\text{Cr}^{3+} + 3\bar{e} \leftrightarrow \text{Cr}$	- 0.41
18	$2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^- \text{ (pH} \approx 7)$	- 0.41
19	$\text{Cd}^{2+} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Cd}$	- 0.40
20	$\text{Co}^{2+} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Co}$	- 0.28
21	$\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Ni}$	- 0.23
22	$\text{Sn}^{2+} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Sn}$	- 0.14
23	$\text{Pb}^{2+} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Pb}$	- 0.13
24	$\text{Fe}^{3+} + 3\bar{e} \leftrightarrow \text{Fe}$	- 0.04
25	$2\text{H}^+ + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{H}_2\uparrow \text{ (pH} < 7)$	0.00
26	$\text{Sn}^{4+} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Sn}^{2+}$	+ 0.15
27	$\text{Cu}^{2+} + \bar{e} \leftrightarrow \text{Cu}^+$	+ 0.16
28	$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Cu}$	+ 0.34
29	$\text{Cu}^+ + \bar{e} \leftrightarrow \text{Cu}$	+ 0.52
30	$\text{Fe}^{3+} + \bar{e} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$	+ 0.77
31	$\text{Ag}^+ + \bar{e} \leftrightarrow \text{Ag}$	+ 0.80
32	$\text{Hg}^{2+} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Hg}$	+ 0.85
33	$2\text{Hg}^{2+} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Hg}_2$	+ 0.97

34	$\text{Pd}^{2+} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Pd}$	+ 0.99
35	$\text{Pt}^{2+} + \bar{e} \leftrightarrow \text{Pt}$	+ 1.20
36	$\text{Tl}^{3+} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Tl}^+$	+ 1.25
37	$\text{Au}^{3+} + 3\bar{e} \leftrightarrow \text{Au}$	+ 1.50
38	$\text{Au}^+ + \bar{e} \leftrightarrow \text{Au}$	+ 1.68
39	$\text{Co}^{3+} + \bar{e} \leftrightarrow \text{Co}^{2+}$	+ 1.82
40	$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} \leftrightarrow [\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-} + 2\text{OH}^-$	-0.13
41	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{SO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$	
42	$\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e}$	+0.17
43	$\text{H}_2\text{S} \leftrightarrow \text{S}\downarrow + 2\text{H}^+ + 2\bar{e}$	+0.17
44	$\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8\bar{e} \leftrightarrow \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0.31
45	$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\bar{e} \leftrightarrow \text{S}\downarrow + 4\text{H}_2\text{O}$	+0.36
46	$\text{SO}_2\uparrow + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} \leftrightarrow \text{S}\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.45

47	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} \leftrightarrow 4\text{OH}^- \text{ (pH} > 7)$	+0.40
48	$\text{I}_2\downarrow + 2\bar{e} \leftrightarrow 2\text{I}^-$	+0.54
49	$\text{MnO}_4^- + \bar{e} \leftrightarrow \text{MnO}_4^{2-}$	+0.56
50	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} \leftrightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0.60
51	$\text{MnO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0.60
52	$\text{HNO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\bar{e} \leftrightarrow \text{NH}_3\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.76
53	$\text{NO}_3^- + 6\text{H}^+ + \bar{e} \leftrightarrow \text{NO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$	+0.76
54	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} \leftrightarrow 4\text{OH}^- \text{ (pH} \approx 7)$	+0.82
55	$\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8\bar{e} \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	+0.87
56	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\bar{e} \leftrightarrow \text{NO}\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.96
57	$\text{Br}_2 + 2\bar{e} \leftrightarrow 2\text{Br}^-$	+1.07
58	$2\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8\bar{e} \leftrightarrow \text{N}_2\text{O}\uparrow + 5\text{H}_2\text{O}$	+1.12
59	$2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\bar{e} \leftrightarrow \text{I}_2\downarrow + 6\text{H}_2\text{O}$	+1.19
60	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.23
61	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\bar{e} \leftrightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1.33
62	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\bar{e} \leftrightarrow 2\text{OH}^-$	+1.36
63	$\text{Cl}_2 + 2\bar{e} \leftrightarrow 2\text{Cl}^-$	+1.36
64	$\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+ + 8\bar{e} \leftrightarrow \text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	+1.38
65	$2\text{ClO}_4^- + 16\text{H}^+ + 14\bar{e} \leftrightarrow \text{Cl}_2\uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$	+1.39
66	$2\text{HIO} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \leftrightarrow \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.45
67	$2\text{ClO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\bar{e} \leftrightarrow \text{Cl}_2\uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$	+1.47
68	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\bar{e} \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1.51
69	$2\text{BrO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\bar{e} \leftrightarrow \text{Br}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+1.52

70	$2\text{HBrO} + 2\text{H}^+ + 2\bar{\text{e}} \leftrightarrow \text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.59
71	$2\text{HClO} + 2\text{H}^+ + 2\bar{\text{e}} \leftrightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.63
72	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\bar{\text{e}} \leftrightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.69
73	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\bar{\text{e}} \leftrightarrow 2\text{SO}_4^{2-}$	+2.01
74	$\text{F}_2 + 2\bar{\text{e}} \leftrightarrow 2\text{F}^-$	+2.87
75	$\text{F}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{\text{e}} \leftrightarrow 2\text{HF}$	+3.06

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Основные классы неорганических соединений	
1.1. Классификация неорганических соединений.....	2
1.2. Номенклатура неорганических соединений.....	4
1.3. Химические свойства.....	8
2. Основные законы химии. Стехиометрические расчеты	
2.1. Основные законы стехиометрии.....	24
2.2. Газовые законы.....	36
2.3. Концентрация растворов и сплавов.....	43
3. Строение вещества	
3.1. Строение атома. Периодический закон и периодическая система Д.И. Менделеева.....	72
3.2. Химическая связь.....	89
4. Закономерности химических реакций	
4.1. Основы химической термодинамики.....	108
4.2. Химическая кинетика. Скорость химических реакций.....	122
4.3. Химическое равновесие и его смещение.....	131
5. Реакции в растворах электролитов	
5.1. Электролитическая диссоциация. Слабые и сильные электролиты....	141
5.2. Ионное произведение воды. Водородный показатель среды.....	152
5.3. Гидролиз солей. Количественная оценка процесса гидролиза.....	155
5.4. Коррозия металлов в водных растворах гидролизующихся солей.....	162
5.5. Растворимость. Равновесие осадок – раствор.....	167
6. Окислительно-восстановительные реакции	
6.1. Реакции окисления-восстановления. Восстановители и окислители...	174
6.2. Составление уравнений ОВР методом полуреакций.....	177

6.3. Окислительно-восстановительный потенциал. Уравнение Нернста. ЭДС реакции.....	186
6.4. Окислительно-восстановительные свойства металлов и их соединений.....	197
7. Электрохимические процессы	
7.1. Электролиз.....	220
7.2. Химические источники электрической энергии.....	233
7.2.1. Гальванические элементы.....	234
7.2.2. Топливные элементы.....	239
7.2.3. Аккумуляторы.....	241
7.3. Коррозия металлов.....	247
Библиографический список.....	268
Приложение 1. Стандартные энтальпии образования, энтропии и энергии Гиббса образования некоторых веществ.....	269
Приложение 2. Константы диссоциации некоторых электролитов в водных растворах при 25 ⁰ С.....	272
Приложение 3. Произведение растворимости труднорастворимых в воде веществ при 25 ⁰ С.....	274
Приложение 4. Константы нестойкости некоторых комплексных ионов.....	276
Приложение 5. Стандартные потенциалы E ⁰ некоторых окислительно-восстановительных систем по отношению к водородному электроду.....	277
Оглавление.....	280