

Министерство образования и науки Российской Федерации

Тульский государственный университет

Кафедра химии

ХИМИЯ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

**для студентов–заочников инженерно-технических
специальностей вузов**

Тула 2007

Разработали: д.х.н. Аверьянов В.А., к.х.н. Карташова Т.Д., к.х.н.
Дмитриева Е.Д., к.х.н. Хлебникова С.Ф.

УДК:67

Д.х.н. Аверьянов В.А., к.х.н. Карташова Т.Д., к.х.н. Дмитриева Е.Д. , к.х.н. Хлебникова С.Ф.

Химия. Методические указания, рабочая программа и контрольные задания для студентов–заочников инженерно-технических специальностей вузов.

Пособие включает программу, методические указания, примеры решения типовых задач и контрольные задания по химии для студентов-заочников инженерно-технических специальностей вузов. Тематические разделы пособия выдержаны в строгом соответствии с содержанием программы курса химии для этих специальностей.

Пособие предназначено для самостоятельной работы студентов-заочников инженерно-технических специальностей вузов.

ПРОГРАММА ДИСЦИПЛИНЫ

Введение.

Химия как предмет естествознания. Связь химии с другими науками и объектами хозяйственной деятельности человека. Химические аспекты охраны окружающей среды.

Химическая реакция – основной объект изучения химии. Вещественная, энергетическая и кинетическая стороны химической реакции.

1. Строение вещества.

1.1. Строение атома и систематика химических элементов.

Квантово-механические представления о строении атомов. Волновое уравнение. Орбиталь. Квантовые числа. Электронные формулы. Принципы заполнения многоэлектронных атомов и их реализация. Периодическая система Д.И.Менделеева и электронная структура атомов элементов. Периодические свойства элементов и образуемых ими соединений. Предсказательная сила периодического закона.

1.2. Химическая связь.

Химическая связь. Определение и характеристики химических связей. Основные виды связей. Ковалентная связь. Метод валентных связей. Обменный и донорно-акцепторный механизмы образования химических связей. Метод молекулярных орбиталей. σ - и π -Связи. Гибридизация. Пространственное строение молекул. Силы межмолекулярных взаимодействий. Водородная связь.

2. Общие закономерности химических процессов.

2.1. Вещественная сторона химических реакций.

Закон сохранения вещества. Закон эквивалентов. Стехиометрические уравнения.

2.2. Энергетическая сторона химических процессов. Химическое равновесие.

Энергетика химических процессов. Понятие о термодинамических потенциалах. Внутренняя энергия и энтальпия. Первый закон термодинамики. Тепловые эффекты химических реакций. Законы Гесса. Термохимические расчеты. Направленность химических реакций. Факторы, определяющие направленность химических реакций. Энергия Гиббса, ее изменение как критерий направленности химических реакций. Химическое равновесие. Принцип смещения равновесия. Факторы смещения равновесия. Константа равновесия и ее связь с термодинамическими потенциалами.

2.3. Кинетическая сторона химических реакций.

Химическая кинетика. Основное уравнение химической кинетики. Факторы скорости химических реакций: концентрация, давление, температура, катализ. Порядок реакций как показатель количественного влияния концентрации реагентов на их скорость. Методы определения порядков реакций. Константа скорости химической реакции. Уравнения Аррениуса и Вант-Гоффа. Энергия активации как мера количественного влияния температуры на скорость реакции. Гомогенный катализ. Гетерогенный катализ. Фактор адсорбции в гетерогенном катализе.

3. Растворы. Электрохимические процессы.

3.1. Растворы.

Дисперсные системы. Их классификация. Растворы. Типы растворов. Способы выражения концентрации растворов. Растворы электролитов и неэлектролитов. Водные растворы электролитов. Сильные и слабые электролиты. Равновесия в растворах электролитов. Электролитическая диссоциация воды. Водородный показатель. Ионные реакции в растворах. Гидролиз солей.

3.2. Окислительно-восстановительные процессы. Электрохимия.

Окислительно-восстановительные реакции. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций. Электрохимические процессы. Гальванические элементы. ЭДС гальванического элемента и ее измерение. Понятия об электродных потенциалах. Электродные потенциалы металлических, газовых и окислительно-восстановительных электродов. Уравнение Нернста. Оценка направленности окислительно-восстановительных реакций. Электролиз. Последовательность электродных процессов. Выход по току. Электролиз с нерастворимыми и растворимыми анодами. Практическое значение электролиза.

3.3. Коррозия и защита металлов и сплавов от коррозии.

Коррозия. Определение и классификация коррозионных процессов. Химическая коррозия. Электрохимическая коррозия. Оценка направленности коррозионного процесса. Методы защиты металлов от коррозии: легирование, электрохимическая защита, защитные покрытия. Изменение свойств коррозионной среды. Ингибиторы коррозии.

4. Специальные разделы химии.

4.1. Химия комплексных соединений.

Комплексные соединения. Их классификация и номенклатура. Строение комплексных соединений. Методы получения комплексных соединений и их химические свойства. Диссоциация комплексных соединений.

4.2. Химия металлов.

Металлы. Физические и химические свойства металлов. Методы получения металлов. Металлические сплавы и композиты. Химия s-металлов. Химия

некоторых р-металлов. Химия d-металлов IV-VIII групп периодической таблицы. Химия d-элементов I и II группы периодической таблицы.

4.3. Химия неметаллических элементов.

Неметаллы и полуметаллы. Зависимость свойств неметаллов от их положения в периодической таблице Д.И.Менделеева. Бор и его соединения. Элементы VI и VII групп и их соединения.

4.4. Элементы органической химии. Органические полимерные материалы.

Строение, классификация и свойства органических соединений. Углеводороды и их производные. Кремний-органические соединения. Состав и свойства органического топлива. Термохимия топлива. Твердое топливо и его переработка. Жидкое и газообразное топливо. Понятие о физико-химических процессах горения топлива. Химия смазочно-охлаждающих средств, применяемых при обработке металлов и сплавов. Физико-химические свойства и механизм воздействия рабочих сред гидравлических систем. Химия полимеров. Методы получения полимеров. Зависимость свойств полимеров от состава и структуры. Химия полимерных конструкционных материалов. Химия композиционных материалов. Полимерные покрытия и клеи. Химия полимерных диэлектриков. Химия полимерных проводников.

5. Химия и охрана окружающей среды.

Технический прогресс и экологические проблемы. Продукты горения топлива – загрязнители окружающей среды. Проблема парникового эффекта и кислотных дождей. Альтернативные источники энергии. Принципы создания малоотходных технологий. Загрязнители водного бассейна. Проблемы и методы очистки сточных вод. Создание замкнутых водооборотных систем. Твердые отходы, проблемы и методы их утилизации.

I. КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

Каждый студент в течение межсессионного периода (семестра) выполняет две письменные контрольные работы. Вариант заданий по этим контрольным работам соответствует двум последним цифрам студенческого билета. Например, если номер студенческого билета 73842, то ему соответствует вариант № 42. Варианты для первой и второй контрольных работ и соответствующие им задания представлены в конце данного пособия.

1.1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ХИМИИ И ЕДИНИЦЫ ИХ ИЗМЕРЕНИЯ

Количество вещества (ν) – это физическая величина, которая характеризует число структурных единиц (атомов, молекул, ионов, электронов, протонов, эквивалентов и др.) в определенной порции вещества.

Единица измерения количества вещества – моль.

Моль – количество вещества, содержащее столько же структурных единиц (молекул, атомов, ионов, электронов, эквивалентов и др.), сколько содержится атомов в 12 г изотопа углерода ^{12}C , то есть $6,02 \cdot 10^{23}$.

Это число ($6,02 \cdot 10^{23}$) называется **числом Авогадро**. Измеряется в моль^{-1} .

Необходимо указывать, к каким структурным единицам относится понятие моль, например, «моль молекул водорода», «моль атомов водорода», «моль ионов водорода», «моль эквивалентов» и др.

Молярная масса – масса 1 моль вещества. Единица измерения г/моль.

Например, $M(\text{H}_2\text{O}) = 18$ г/моль, $M(\text{NaOH}) = 40$ г/моль, $M(\text{HNO}_3) = 63$ г/моль.

Эквивалент – реальная или условная частица вещества, которая может замещать, присоединять, высвободить один ион водорода в кислотно-основных или ионообменных реакциях или один электрон в окислительно-восстановительных реакциях.

Молярная масса эквивалентов – физическая величина, измеряемая произведением молярной массы вещества на фактор эквивалентности.

Молярная масса эквивалентов – масса 1 моль эквивалентов, т.е. $6,02 \cdot 10^{23}$ эквивалентов. Обозначение $M(f_{\text{э.кв.}}X)$, $M(\frac{1}{z}X)$, $M_z(X)$. Единица измерения г/моль.

Фактор эквивалентности – число, обозначающее, какая доля реальной частицы вещества X эквивалентна одному иону водорода в данной кислотно-основной реакции или одному электрону в данной окислительно-восстановительной реакции.

Молярная масса – это абсолютная константа индивидуального вещества, молярная масса эквивалентов – константа вещества в конкретной реакции.

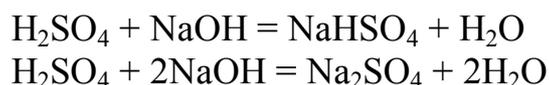
Фактор эквивалентности рассчитывается на основе стехиометрии данной реакции из равенства $f_{\text{э.кв.}}(X) = \frac{1}{z}$, где z -

- в *кислотно-основной реакции* - основность кислоты или кислотность основания; определяется числом ионов водорода или гидроксид-ионов, участвующих в данной конкретной реакции;
- в *окислительно-восстановительной реакции* – число электронов, которые отдает или присоединяет частица в данной окислительно-восстановительной реакции.

Ниже приведены формулы для вычисления молярных масс эквивалентов сложных веществ:

<i>Современные рекомендуемые обозначения физических величин, примеры их записи и расчета</i>	<i>Ранее используемые обозначения физических величин, примеры их записи и расчета</i>
$M(\frac{1}{z} \text{оксида}) = \frac{1}{z} \cdot M(\text{оксида})$ $M(\frac{1}{6} Al_2O_3) = \frac{1}{6} \cdot 102 = 17 \text{ (г/моль)}$	$M_3(\text{оксида}) = \frac{M(\text{оксида})}{\text{число атомов элемента} \cdot \text{вал. элемента}}$ $M_3(Al_2O_3) = \frac{M(\text{оксида})}{2 \cdot 3} = \frac{102}{6} = 17 \text{ (г/моль)}$
$M(\frac{1}{z} \text{кислоты}) = \frac{1}{z} \cdot M(\text{кислоты})$ $M(\frac{1}{2} H_2SeO_4) = \frac{1}{2} \cdot 145 = 72,5 \text{ (г/моль)}$	$M_3(\text{кислоты}) = \frac{M(\text{кислоты})}{\text{основность кислоты}}$ $M_3(H_2SeO_4) = \frac{M(\text{кислоты})}{2} = \frac{145}{2} = 72,5 \text{ (г/моль)}$
$M(\frac{1}{z} \text{основания}) = \frac{1}{z} \cdot M(\text{основания})$ $M(\frac{1}{2} Ca(OH)_2) = \frac{1}{2} \cdot 74 = 37 \text{ (г/моль)}$	$M_3(\text{основания}) = \frac{M(\text{основания})}{\text{кислотность основания}}$ $M_3(Ca(OH)_2) = \frac{M(\text{основания})}{2} = \frac{74}{2} = 37 \text{ (г/моль)}$
$M(\frac{1}{z} \text{соли}) = \frac{1}{z} \cdot M(\text{соли})$ $M(\frac{1}{6} Fe_2(SO_4)_3) = \frac{1}{6} \cdot 400 = 66,67 \text{ (г/моль)}$	$M_3(\text{соли}) = \frac{M(\text{соли})}{\text{число атомов Me} \cdot \text{валентность Me}}$ $M_3(Fe_2(SO_4)_3) = \frac{M(\text{соли})}{3 \cdot 2} = \frac{400}{6} = 66,67 \text{ (г/моль)}$

Молярная масса эквивалентов одного и того же вещества зависит от течения реакции:



В первом случае молярная масса эквивалентов H_2SO_4 равна ее молярной массе, во втором – половине молярной массы, так как в первом случае в реакции принимает участие один ион водорода (основность равна 1, $f_{\text{ЭКВ}} = \frac{1}{1}$), а во втором – два иона водорода (основность равна 2, $f_{\text{ЭКВ}} = \frac{1}{2}$).

$$M\left(\frac{1}{1}H_2SO_4\right) = 1 \cdot M(H_2SO_4) = 98 \quad (\text{г/моль}) \quad \text{или}$$

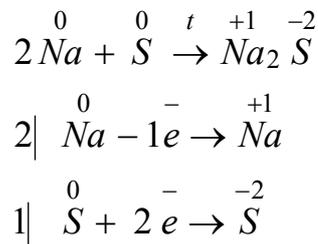
$$M_{\text{э}}(H_2SO_4) = \frac{M(H_2SO_4)}{1} = \frac{98}{1} = 98 (\text{г/моль})$$

$$M\left(\frac{1}{2}H_2SO_4\right) = \frac{1}{2} \cdot M(H_2SO_4) = 49 (\text{г/моль})$$

$$\text{или } M_{\text{э}}(H_2SO_4) = \frac{M(H_2SO_4)}{2} = \frac{98}{2} = 49 (\text{г/моль})$$

Для определения фактора эквивалентности и молярной массы эквивалента вещества в окислительно-восстановительной реакции необходимо написать уравнение реакции и электронный баланс реакции.

Например, для реакции взаимодействия натрия и серы запишем уравнение реакции и электронный баланс:



Каждый атом натрия отдает один электрон, а каждый атом серы принимает два электрона. Поэтому

$$f_{\text{экв}}(Na) = 1/1, f_{\text{экв}}(S) = 1/2.$$

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

$$M_{\text{экв}}(Na) = f_{\text{экв}}(Na) \cdot M(Na);$$

$$A_r(Na) = 23, \quad M(Na) = 23 \text{ г/моль}, \quad M_{\text{экв}}(Na) = (1/1) \cdot 23 = 23 (\text{г/моль});$$

$$M_{\text{экв}}(S) = f_{\text{экв}}(S) \cdot M(S);$$

$$A_r(S) = 32, \quad M(S) = 32 \text{ г/моль}, \quad M_{\text{экв}}(S) = (1/2) \cdot 32 = 16 (\text{г/моль}).$$

Закон эквивалентов.

Закон эквивалентов дает количественное соотношение между массами вступающих во взаимодействие реагентов или связанных в химических соединениях элементов.

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_{\text{э}(1)}}{M_{\text{э}(2)}}$$

Из последнего соотношения следует:

$$\frac{m_1}{M_{\text{э}(1)}} = \frac{m_2}{M_{\text{э}(2)}}$$

т.е. **число моль эквивалентов вступающих в реакцию или образующихся в результате реакции веществ равны между собой:**

$$V_{\text{э}1} = V_{\text{э}2}$$

Количественным выражением закона эквивалентов для реакций, протекающих в растворах, является соотношение:

$$c_{\text{н}1} \cdot V_1 = c_{\text{н}2} \cdot V_2,$$

где $c_{\text{н}}$ – нормальная концентрация вещества (молярная концентрация эквивалента).

Раствор, содержащий в одном литре один моль эквивалентов растворенного вещества, называется **однонормальным** (1,0 н.), 0,1 моль эквивалентов – **децинормальным** (0,1 н.), 0,01 моль эквивалентов – **сантинормальным** (0,01 н.)

Примеры решения типовых задач.

Пример 1. Расчет количества вещества по числу структурных единиц.

Задача 1. *Какое количество вещества гидроксида меди (II) содержит $1,505 \cdot 10^{23}$ атомов водорода?*

Решение. Количество вещества гидроксид-ионов в гидроксиде меди (II), выраженное в *моль*, составляет:

$$\nu(\text{OH}) = \frac{N(\text{OH})}{N_A} = \frac{N(\text{H})}{N_A} = \frac{1,505 \cdot 10^{23}}{6,02 \cdot 10^{23}} = 0,25 \text{ (моль)}$$

В соответствие с формулой гидроксида меди (II) – $\text{Cu}(\text{OH})_2$, в одной молекуле этого соединения содержится два гидроксид-иона. Это означает, что

$$\nu(\text{Cu}(\text{OH})_2) = \frac{\nu(\text{OH}^-)}{2} = \frac{0,25}{2} = 0,125 \text{ (моль)}.$$

Пример 2. Расчет молярной массы эквивалента элемента по составу химического соединения на основе закона эквивалентов.

Задача 1. *Оксид металла содержит 28,57% кислорода. Определите молярную массу эквивалента металла.*

Решение. В соответствии с законом эквивалентов массы связанных между собой в химическом соединении металла $m(\text{Me})$ и кислорода $m(\text{O})$ пропорциональны молярным массам их эквивалентов

$$\frac{m_{\text{Me}}}{m_{\text{O}}} = \frac{M_{\text{э}(\text{Me})}}{M_{\text{э}(\text{O})}} \quad (1)$$

Полагая массу оксида равной 100 г, имеем $m(\text{O})=28,57$ г и $m(\text{Me})=71,43$ г. Поскольку молярная масса эквивалента кислорода $M_{\text{э}(\text{O})}=8$ г/моль, из выражения 1 находим молярную массу эквивалента металла:

$$M_{\text{э}(\text{Me})} = \frac{m_{\text{Me}}}{m_{\text{O}}} \cdot M_{\text{э}(\text{O})} = \frac{71,43}{28,57} \cdot 8 = 20 \text{ (г / моль)}$$

Пример 3. Расчет молярной массы эквивалента вещества по массе и объему участвующих в реакции веществ на основе закона эквивалентов.

Задача 1. 2,14 г металла вытесняют из кислоты 2 л водорода (н.у.). Вычислите молярную массу эквивалента металла.

Решение. Согласно закону эквивалентов количество вещества эквивалентов металла равно количеству вещества эквивалентов водорода

$$v_{\text{э}}(\text{Me}) = v_{\text{э}}(\text{H}_2) \quad (2)$$

$$v_{\text{э}}(\text{Me}) = \frac{m(\text{Me})}{M_{\text{э}}(\text{Me})}; \quad v_{\text{э}}(\text{H}_2) = \frac{V(\text{H}_2)}{V_{\text{э}}(\text{H}_2)}, \text{ где} \quad (3)$$

$V_{\text{э}}(\text{H}_2)$ – эквивалентный объем водорода, равный

$$V_{\text{э}}(\text{H}_2) = \frac{V_m}{2} = \frac{22,4}{2} = 11,2 \text{ (л/моль)};$$

V_m – молярный объем газа при н.у., равный 22,4 л/моль.

Тогда в соответствии с выражениями (2) и (3)

$$\frac{m(\text{Me})}{M_{\text{э}}(\text{Me})} = \frac{V(\text{H}_2)}{V_{\text{э}}(\text{H}_2)}, \text{ откуда}$$

$$M_{\text{э}}(\text{Me}) = m(\text{Me}) \cdot \frac{V_{\text{э}}(\text{H}_2)}{V(\text{H}_2)} = 2,14 \cdot \frac{11,2}{2} = 12 \text{ (г/моль)}.$$

Пример 4. Расчет молярной массы эквивалента элемента по соотношению масс реагента и продукта реакции на основе закона эквивалентов.

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

Решение. В соответствии с законом эквивалентов соотношение масс нитрата и гидроксида металла равно

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_{\text{э}(1)}}{M_{\text{э}(2)}} \quad (4)$$

Молярные массы эквивалентов нитрата и гидроксида металла равны

$$M_{\text{э}1} = M_{\text{э}}(\text{Me}) + M_{\text{э}}(\text{NO}_3^-) = M_{\text{э}}(\text{Me}) + 62$$

$$M_{\text{э}2} = M_{\text{э}}(\text{Me}) + M_{\text{э}}(\text{OH}) = M_{\text{э}}(\text{Me}) + 17$$

Подставляя эти выражения в уравнение (4) имеем

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_{\text{э}}(\text{Me}) + 62}{M_{\text{э}}(\text{Me}) + 17} \quad \text{или} \quad \frac{3,85}{1,60} = \frac{M_{\text{э}}(\text{Me}) + 62}{M_{\text{э}}(\text{Me}) + 17}.$$

Решая последнее уравнение относительно $M_{\text{э}}(\text{Me})$, имеем

$$M_{\text{э}}(\text{Me}) = 15 \text{ г/моль}.$$

Пример 5. Определение молекулярной массы газообразного вещества на основе его плотности.

Задача 1. Масса 1 л газа при н.у. равна 1,175 г. Вычислите молекулярную массу газа и массу одной молекулы газа.

Решение. Поскольку один моль газа при нормальных условиях занимает объем 22,4 л, его молярная масса равна

$$M(\text{газа}) = 1,175 \cdot 22,4 = 26,32 \text{ (г/моль)}.$$

Поскольку в 1 моль любого вещества содержится $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул, масса одной молекулы определяется по формуле

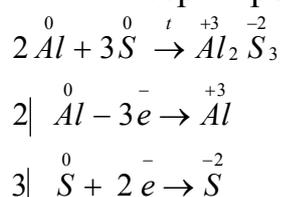
$$m = \frac{M}{N_A} = \frac{26,32}{6,02 \cdot 10^{23}} = 4,372 \cdot 10^{-23} \text{ (г)}.$$

Пример 6. Определение фактора эквивалентности и молярной массы эквивалента вещества в окислительно-восстановительной реакции.

Задача 1. При взаимодействии алюминия и серы образуется сульфид алюминия. Вычислите факторы эквивалентности и молярные массы эквивалентов алюминия и серы.

Решение. Фактор эквивалентности – это число, обозначающее, какая доля реальной частицы вещества эквивалентна одному иону водорода в кислотно-основной реакции или одному электрону в окислительно-восстановительной реакции.

Реакция взаимодействия алюминия и серы протекает согласно уравнению:



Каждый атом алюминия отдает три электрона, а каждый атом серы принимает два электрона. Поэтому

$$f_{\text{экв}}(Al) = 1/3, f_{\text{экв}}(S) = 1/2.$$

Молярная масса эквивалента вещества – это масса вещества, эквивалентная 1 моль ионов водорода в кислотно-основной реакции или 1 моль электронов в окислительно-восстановительной реакции. Молярная масса эквивалента равна произведению фактора эквивалентности на молярную массу вещества:

$$M_{\text{экв}}(Al) = f_{\text{экв}}(Al) \cdot M(Al);$$

$$A_r(Al) = 27; \quad M(Al) = 27 \text{ г/моль}; \quad M_{\text{экв}}(Al) = 1/3 \cdot 27 = 9 \text{ г/моль};$$

$$M_{\text{экв}}(S) = f_{\text{экв}}(S) \cdot M(S);$$

$$A_r(S) = 32; \quad M(S) = 32 \text{ г/моль}; \quad M_{\text{экв}}(S) = 1/2 \cdot 32 = 16 \text{ г/моль}.$$

1.2. СТРОЕНИЕ АТОМА. ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА. ПЕРИОДИЧНОСТЬ СВОЙСТВ ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ.

Между положением элемента в периодической системе и строением атома этого элемента существует взаимно-однозначное соответствие, т.е. координаты элемента в периодической системе определяют строение атома и наоборот, по строению атома можно определить его положение в периодической системе.

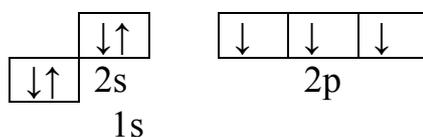
Для каждого элемента в периодической системе существует пять характеристик: порядковый номер **Z**, атомная масса **A**, номер периода, номер группы и подгруппа (главная или побочная). С точки зрения строения атома

порядковый номер показывает число протонов в ядре. Атомная масса даёт сумму масс всех частиц атома: протонов, нейтронов и электронов. Учитывая, что масса электрона мала по сравнению с массой протона и нейтрона округлённо можно определять атомную массу, как сумму масс протонов и нейтронов. Отсюда легко найти число нейтронов в ядре как разность атомной массы и числа протонов: $A - Z$. Атом электронейтрален, поэтому число электронов в электронной оболочке равно числу протонов в ядре, т.е. порядковому номеру элемента – Z .

Номер периода показывает число энергетических электронных уровней в атоме.

Номер группы показывает общее число «валентных» электронов, т.е. электронов, которые могут принимать участие в образовании химических связей. Положение элемента в подгруппе (главной или побочной) определяется распределением «валентных» электронов: если элемент расположен в главной подгруппе, то все его валентные электроны находятся на последнем энергетическом электронном уровне, а все предыдущие уровни заполнены. Если элемент расположен в побочной подгруппе, то все остальные валентные электроны находятся на предпоследнем энергетическом уровне.

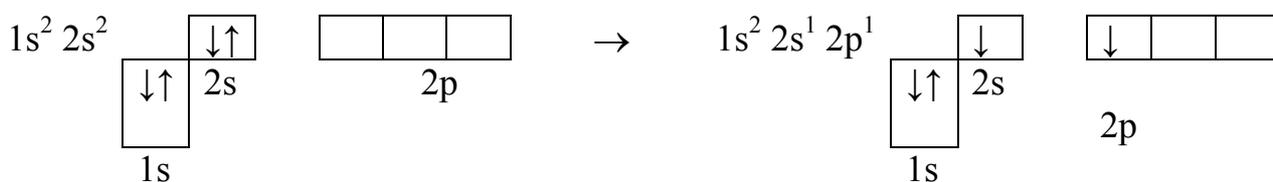
Существует форма записи энергетических состояний электронов в атоме, которая называется электронной формулой. В ней *главное квантовое число* обозначается цифрой (1, 2, 3, 4...), *орбитальное* – буквой (*s*-, *p*-, *d*-, *f*-), а число электронов на каждом подуровне показывается индексом вверху, например, электронная формула атома азота $1s^2 2s^2 2p^3$. Фактически электронная формула есть распределение электронов по двум квантовым числам. Если же требуется дать распределение электронов по четырём квантовым числам, используют запись по энергетическим ячейкам или атомным орбиталиям. Атомной орбиталью называется совокупность энергетических состояний электронов, характеризующихся определённым набором трёх квантовых чисел: главного, орбитального и магнитного n, ℓ, m . Например, для атома азота электронно-графическая формула имеет вид:



Основным или нормальным состоянием атома называется состояние, отвечающее минимальному запасу энергии, т.е. электроны занимают энергетические состояния с меньшей энергией. С небольшой затратой энергии (например, при воздействии светового излучения) электроны могут переходить в пределах одного энергетического уровня на более высокий энергетический подуровень. Атом переходит в «возбуждённое» состояние, например, для атома бериллия:

Основное
состояние

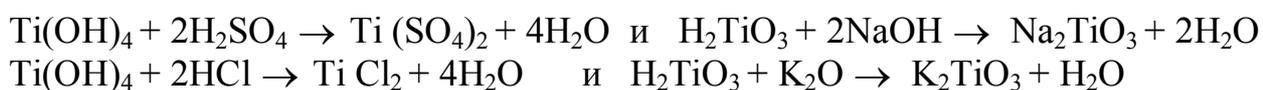
Возбуждённое состояние



Строение внешних электронных уровней определяет формы и свойства его соединений. Например, для атома № 22 Ti имеем электронную формулу $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$, это d – элемент.

Ti имеет всего четыре валентных электрона, поэтому высшая степень окисления +4.

Оксид, отвечающий этой степени окисления – TiO_2 , имеет амфотерный характер (с преобладанием основных свойств), поэтому соответствующий ему гидроксид может быть записан в двух формах: $Ti(OH)_4$ или H_2TiO_3 , соответственно он образует соли при взаимодействии и с кислотами и со щелочами:



Низшая степень окисления Ti (как у большинства d-элементов) +2. Оксид TiO имеет основной характер, гидроксид $Ti(OH)_2$ образует соли только с кислотами, например, $TiSO_4$ или $TiCl_2$.

Для характеристики любого элемента необходимо выполнить следующие действия:

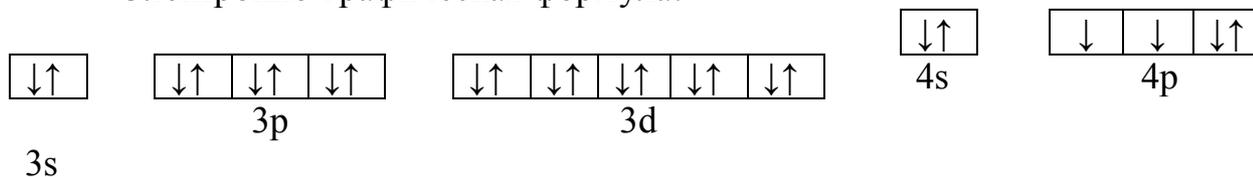
1. Определить состав атома, т.е. указать число протонов, нейтронов и электронов.
2. Дать электронную формулу атома и распределение электронов внешних энергетических уровней по атомным орбиталям.
3. Определить высшую и низшую степень окисления и привести формулы и названия соединений, отвечающих данным степеням окисления.

Например, элемент № 34 Se.

Состав атома: (34 p, 46 n) 34 e.

Электронная формула: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^4$ – это p-элемент.

Электронно-графическая формула:



Высшая степень окисления +6, оксид селена (VI) SeO_3 – кислотный, гидроксид H_2SeO_4 - селеновая кислота, соли: Na_2SeO_4 - селенат натрия, K_2SeO_4 - селенат калия.

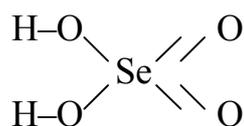
Низшая степень окисления -2, H_2S - селеноводород, K_2Se - селенид калия, Na_2Se - селенид натрия.

Свойства элементов, определяемые строением внешних электронных слоев атомов, закономерно изменяются по периодам и группам периодической системы. При этом сходство электронных структур порождает сходство свойств элементов–аналогов, но не тождественность этих свойств. Поэтому при переходе от одного элемента к другому в группах и подгруппах наблюдается не простое повторение свойств, а их более или менее ярко выраженное закономерное изменение. В частности, химическое поведение атомов элементов проявляется в их способности терять и приобретать электроны, т.е. в их способности к окислению и восстановлению. Количественной мерой способности атома *терять* электроны является *потенциал ионизации* ($E_{и}$), а мерой способности их *приобретать* – *сродство к электрону* ($E_{с}$). Характер изменения этих величин при переходе от одного периода к другому повторяется, причем в основе этих изменений лежит изменение электронной конфигурации атома. Так, завершённые электронные слои, соответствующие атомам инертных газов, обнаруживают повышенную устойчивость и повышенное значение потенциалов ионизации в пределах периода. В то же время наименьшими значениями потенциала ионизации обладают s–элементы первой группы (Li, Na, K, Rb, Cs).

Электроотрицательность является мерой способности атома данного элемента оттягивать на себя электроны по сравнению с атомами других элементов в соединении. Согласно одному из определений (Малликен), электроотрицательность атома χ может быть выражена как полусумма его энергии ионизации и сродства к электрону: $\chi = \frac{1}{2}(E_{и} + E_{с})$.

В периодах наблюдается общая тенденция роста электроотрицательности элемента, а в подгруппах – ее снижение. Наименьшими значениями электроотрицательности обладают s–элементы I группы, а наибольшими – p–элементы VII группы.

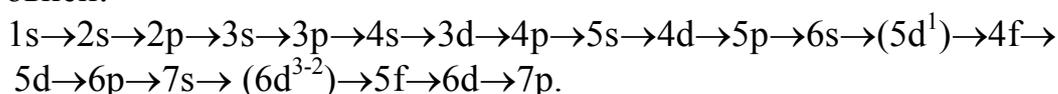
Электроотрицательность одного и того же элемента может меняться в зависимости от валентного состояния, гибридизации, степени окисления и пр. Электроотрицательность существенно влияет на характер изменения свойств соединений элементов. Так, например, серная кислота проявляет более сильные кислотные свойства, чем ее химический аналог – селеновая кислота, поскольку в последней центральный атом селена из-за меньшей по сравнению с атомом серы электроотрицательности не так сильно поляризует связи Н–О в кислоте, что и означает ослабление кислотности.



Другой пример: гидроксид хрома (II) и гидроксид хрома (VI). Гидроксид хрома (II), $\text{Cr}(\text{OH})_2$, проявляет основные свойства в отличие от гидроксида хрома (VI), H_2CrO_4 , поскольку степень окисления хрома +2 обуславливает слабость кулоновского взаимодействия Cr^{2+} с гидроксид-ионом и легкость отщепления этого иона, т.е. проявление основных свойств. В то же время

квантовое число (вместо него указывают соответствующее буквенное обозначение – s, p, d, f), x – число электронов в данном подуровне. В основе последовательности заполнения многоэлектронного атома лежит принцип наименьшей энергии, согласно которому в первую очередь заполняются орбитали с минимальным уровнем энергии. Реализация этого принципа осуществляется на основе правил Клечковского, и, согласно первому правилу, атомные орбитали заполняются электронами в порядке увеличения суммы $n+l$; согласно второму – при равенстве суммы $n+l$ для различных энергетических уровней в первую очередь заполняются орбитали, имеющие меньшее значение главного квантового числа n .

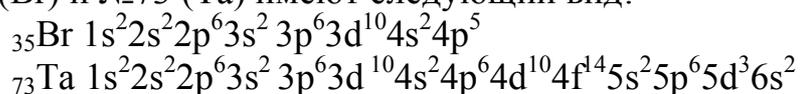
Приложение этих правил к многоэлектронному атому приводит к следующей последовательности заполнения его энергетических уровней и подуровней:



Положение элементов в периодической системе дает для него следующие характеристики: порядковый номер элемента, номер периода, номер группы, подгруппа (главная или побочная). Каждая из этих характеристик однозначно связана со строением атома элемента.

Порядковый номер элемента указывает на число электронов, номер периода показывает на число энергетических уровней. Номер группы для элементов главных подгрупп указывает на число электронов на внешнем энергетическом уровне и на высшую положительную степень окисления. Для элементов побочных подгрупп номер группы указывает только на высшую положительную степень окисления, число же электронов на внешнем энергетическом уровне может быть 1 или 2.

В связи с выше сказанным, электронные формулы для элементов №35 (Br) и №73 (Ta) имеют следующий вид:



Электронная структура атома может быть изображена также графическим образом с помощью энергетических, или квантовых ячеек, которые являются схематическим изображением атомных орбиталей (АО).

Каждая такая ячейка обозначается в виде прямоугольника, а электроны в этих ячейках обозначаются стрелками. В каждой квантовой ячейке может быть не более двух электронов с противоположными спинами:



Согласно правилу Хунда орбитали данного подуровня заполняются сначала по одному электрону с одинаковыми спинами, а затем по второму электрону с противоположными спинами.

Графическая схема для указанных элементов имеет следующий вид:

т.к. число электронов равно 50, следовательно, это олово. Оно находится в 5 периоде, четвертой группе, главной подгруппе.

Второй путь: этот элемент находится в 5 периоде, т.к. имеет строение внешнего энергетического уровня $5s^25p^2$. На внешнем энергетическом уровне находится 4 электрона, следовательно, он находится в IVA группе. Элемент, соответствующий этим координатам – олово.

Пример 3. Составление электронных формул атомов элементов на основе значений квантовых чисел электронов наружного слоя.

Задача 1. Напишите электронную формулу атома элемента и назовите его, если значение квантовых чисел элементов наружного электронного слоя следующие: $n=4, l=1, m_l=-1, m_s=+1/2$; $n=4, l=1, m_l=0, m_s=+1/2$; $n=4, l=1, m_l=1, m_s=+1/2$.

Решение. Состояние каждого электрона наружного энергетического уровня определяется следующим набором квантовых чисел:

№ электрона	Квантовые числа			
	n	l	m_l	m_s
1-й электрон	4	1	-1	+1/2
2-й электрон	4	1	0	+1/2
3-й электрон	4	1	+1	+1/2

Главное квантовое число равно четырем, следовательно, электроны находятся на 4-м энергетическом уровне. Орбитальное квантовое число определяет форму орбитали. Если $l=1$, то орбиталь называется р-орбиталью, следовательно, три электрона находятся на р-подуровне 4-го энергетического уровня. Магнитное квантовое число m_l (-1, 0, +1) определяет ориентацию орбитали в пространстве. На всех трех р-орбиталях (p_x, p_y, p_z) находится по одному электрону ($m_s=+1/2$). Наружный энергетический уровень атома этого элемента содержит пять электронов: $\dots 4s^24p^3$. Таковую электронную конфигурацию наружного энергетического уровня имеет атом мышьяка As, электронная формула которого следующая: $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^3$.

Пример 4. Составление электронных формул вещества на основе значения порядкового номера элемента.

Задача 1. Составьте электронные формулы атома элемента с порядковым номером 40. Приведите распределение электронов атома этого элемента по квантовым (энергетическим) ячейкам.

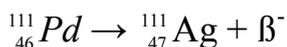
Решение. Элемент с порядковым номером 40 – цирконий Zr. Соответственно, на электронных уровнях и соответствующих им подуровнях (орбиталях) необходимо разместить 40 электронов.

В соответствии с правилами заполнения многоэлектронного атома начинаем размещение электронов на нем с самого низкого энергетического уровня, $n=1$. Ему соответствует единственное значение орбитального числа $l=0$, определяющего сферическую форму орбитали (s-подуровень). Магнитное

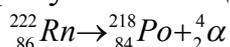
квантовое число, определяемое значением l ($-l, \dots, 0, \dots, +l$) также принимает для этого случая единственное значение $m_l=0$, что демонстрирует наличие единственной орбитали (s-орбитали) на этом подуровне. Согласно правилу Паули на одной орбитали (и соответственно, на s-подуровне) может быть размещено максимум два электрона со спиновыми квантовыми числами $m_s=+1/2$ и $m_s=-1/2$. Поскольку рассматриваемый уровень ($n=1$) и соответствующий ему s-подуровень после размещения на нем двух электронов исчерпан ($1s^2$), переходим к следующему энергетическому уровню $n=2$. Этому уровню соответствуют два подуровня, характеризующегося значениями $l=0$ и $l=1$. Как указывалось выше, значение $l=0$ определяет s-подуровень, на котором может быть размещено максимум два электрона $2s^2$. Следующий подуровень, определяемый значением $l=1$, называется p-подуровнем. Ему соответствует гантелеобразная форма орбитали (p-орбиталь). Для $l=1$ магнитное квантовое число принимает три значения $-1, 0$ и $+1$. Эти три значения определяют наличие на p-подуровне трех орбиталей, каждая из которых может принять максимум два электрона. Это означает, что на p-подуровне ($l=1$) можно разместить максимум шесть электронов ($2p^6$). Итак, на двух первых энергетических уровнях ($n=1, n=2$) мы расположим 10 электронов: $1s^2 2s^2 2p^6$. Переходим к следующему уровню, $n=3$. На этом уровне находятся три подуровня, которым соответствуют значения $l: 0, 1, 2$ ($l=0, 1, \dots, n-1$). 3s-подуровень ($l=0$) этого уровня как любой s-подуровень содержит максимум 2 электрона ($3s^2$). 3p-подуровень ($l=1$) – 6 электронов ($3p^6$). При дальнейшем заполнении многоэлектронного атома возникает дилемма: куда размещать следующие электроны – на 3d ($l=2$) или 4s ($l=0$) подуровень? Здесь мы руководствуемся первым правилом Клечковского, согласно которому в первую очередь заполняется подуровень, которому соответствует меньшее значение суммы $n+l$. Для 3d-подуровня эта сумма равна $3+2=5$, а для 4s она равна $4+0=4$. Поэтому заполняем 4s-подуровень $4s^2$. Далее необходимо решить дилемму, на каком подуровне размещать следующие электроны: 3d или 4p. Обоим этим подуровням соответствует одинаковое значение $n+l=5$. Здесь мы руководствуемся вторым правилом Клечковского, согласно которому при равенстве суммы $n+l$ в первую очередь заполняется подуровень, которому соответствует меньшее значение n . Поэтому заполняет 3d-подуровень. Любой d-подуровень ($l=2$) содержит 5 орбиталей, которым соответствует набор значений $m: -2, -1, 0, +1, +2$. Максимальное число электронов, размещенных на этом подуровне, равно $5 \cdot 2=10$ ($3d^{10}$). Таким образом, мы пришли к ситуации, когда полностью исчерпаны первые три уровня ($n=1, n=2, n=3$) и заполнен s-подуровень 4-го уровня: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$. При заполнении использовано 30 электронов, остается еще 10. Следующий подуровень, подлежащий заполнению, – 4p-подуровень (но не 5s – см. второе правило Клечковского). Ему соответствуют 3p-орбитали, на которых размещаем шесть электронов. Затем заполняем 5s-подуровень (два электрона) и приходим к ситуации $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 5s^2$. Остающиеся два электрона размещаем (руководствуясь первым правилом Клечковского) на 4d-подуровне и приходим



Решение. В случае *a* масса ядра сохраняется, но порядковый номер, а следовательно заряд ядра атома увеличивается на 1. Такая ситуация соответствует β -распаду, поскольку в силу закона сохранения заряда увеличение заряда ядра атома на 1 должно быть сбалансировано единичным отрицательным зарядом, носителем которого является электрон (β -частица). В то же время масса электрона пренебрежимо мала по сравнению с массой любого из нуклонов (протон или нейтрон), и β -распад не приводит к изменению ядра атома:



В случае *б* масса полученного в результате ядерной реакции атома полония больше массы исходного радона на 4 единицы, а заряд ядра в результате ядерной реакции снижается на 2. Такое различие в массе и заряде соответствует выбросу α -частицы:



Пример 7. Изменение свойств элементов в больших периодах периодической системы.

Задача 1. Каков характер изменения свойств элементов в четвертом периоде периодической системы?

Решение. Четвертый период содержит 18 элементов от К ($z=19$) до Кг ($z=36$). В атомах элементов третьего периода заполнены электронами только s - и p -орбитали третьего энергетического уровня, десять d -орбиталей остаются свободными. Но у атомов элементов четвертого периода начинает заполняться электронами $4s$ -орбиталь (при наличии свободных d -орбиталей), так как ядро экранируется плотным электронным слоем $3s^23p^6$. Заполнение d -оболочки третьего уровня начинается у Sc ($z=21$) и $3d^1$ и заканчивается у Cu ($z=29$) $3d^{10}$. Постепенное заполнение электронами d -орбиталей третьего уровня нарушается у атомов Cr и Cu, у которых происходит «провал» электрона в s -состоянии (s четвертого) внешнего энергетического уровня на предпоследний (третий). Десять элементов четвертого периода (Sc-Zn), в атомах которых застраивается d -оболочка третьего (предпоследнего) уровня, называют переходными. После цинка до криптона продолжается заполнение p -орбиталей четвертого энергетического уровня.

В четвертом периоде между типичным металлом (К) и типичным неметаллом (Br) находятся 15 элементов (а не пять, как, например, в третьем периоде), из них 10 переходных элементов. Переходные элементы, в атомах которых заполняются d -оболочки предпоследнего уровня, меньше отличаются друг от друга по свойствам, чем элементы малых периодов. В больших периодах, в частности в четвертом, ослабление металлических свойств элементов происходит медленнее, чем в малых периодах (только в конце периода находятся неметаллы). В больших периодах большинство элементов – металлы.

Пример 8. Изменение свойств элементов в главных и побочных подгруппах периодической системы.

Задача 1. Как изменяются металлические свойства элементов в главных и побочных подгруппах периодической системы с увеличением заряда ядра атома элемента?

Решение. Главные подгруппы в группах периодической системы образуют s- и p-элементы, а побочные – d-элементы.

В главных подгруппах с увеличением заряда ядра атома элемента увеличивается радиус атома элемента, так как в этом направлении возрастает число электронных слоев в атоме элемента. Поэтому в главной подгруппе сверху вниз нарастают металлические (восстановительные) свойства элементов.

В побочных подгруппах при переходе от первого элемента ко второму происходит увеличение радиуса атома элемента, а при переходе от второго элемента к третьему даже некоторое уменьшение. Это объясняется f-(лантаноидным) сжатием. Поэтому в побочных подгруппах с увеличением заряда ядра уменьшаются металлические свойства (за исключением побочной подгруппы третьей группы).

Поэтому в пределах одной группы свойства элементов главной и побочных подгрупп различны. Различия в свойствах элементов главных и побочных подгрупп значительны для первой группы, затем оно ослабевает. Так, элементы главной и побочной подгрупп третьей группы сравнительно близки по свойствам. Затем это различие в свойствах вновь усиливается и делается очень существенным в седьмой группе, где элементы подгруппы Mn сильно отличаются от галогенов.

Пример 9. Прогнозирование изменения свойств соединений элементов на основе изменения электроотрицательности этих элементов.

Задача 1. Как изменится сила кислот в ряду $\text{HOCl} \rightarrow \text{HOBr} \rightarrow \text{HOI}$? Как изменяются окислительные свойства этих кислот?

Решение. Свойством, определяющим силу кислот указанного ряда, является электроотрицательность атомов галогенов. Чем больше электроотрицательность галогена, тем в большей степени стабилизирован анион кислоты $(\text{O}-\text{Hal})^-$, образующийся в результате акта отдачи протона, то есть реализации кислотности. Поскольку электроотрицательность атомов галогенов изменяется в ряду $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$, то кислотность кислот изменяется симбатно: $\text{HOCl} > \text{HOBr} > \text{HOI}$. В основе реализации окислительных свойств HOHal лежит также электроотрицательность, поскольку акту принятия электронов способствует способность атома притягивать электроны. Поэтому окислительные свойства этих кислот следуют ряду: $\text{HOCl} > \text{HOBr} > \text{HOI}$.

Пример 10. Прогнозирование изменения свойств соединений элементов на основе изменения радиусов этих элементов.

Задача 1. Как изменяются основные свойства и растворимость в воде гидроксидов щелочных металлов в ряду $\text{LiOH} \rightarrow \text{CsOH}$?

Решение. Основность гидроксидов – способность их к отщеплению гидроксид-аниона. Чем прочнее этот анион связан с катионом металла, тем меньшую основность проявляет гидроксид. Поскольку в ряду $\text{LiOH} \rightarrow \text{CsOH}$ радиус катиона увеличивается, расстояние между центрами зарядов катиона металла и гидроксид-аниона (кулоновский радиус) также увеличивается. Это приводит к ослаблению сил кулоновского притяжения между разноименно заряженными частицами и увеличению способности гидроксида к продуцированию гидроксид-аниона. Поэтому в ряду $\text{LiOH} \rightarrow \text{CsOH}$ основность возрастает.

В то же время с увеличением кулоновского радиуса, возрастает степень поляризации ионной пары «катион металла – гидроксид-анион», а следовательно, способность этой пары к гидратации и последующей диссоциации. Это приводит к увеличению растворимости гидроксидов в ряду $\text{LiOH} \rightarrow \text{CsOH}$.

1.3. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ.

Под *химической связью* понимается совокупность взаимодействий, обуславливающих устойчивое существование различных частиц: молекул, ионов, кристаллических и иных веществ.

К основным критериям наличия химических связей следует отнести:

а) снижение общей энергии многоатомных систем по сравнению с суммарной энергией изолированных частиц, из которых эта система образована;

б) перераспределение электронной плотности химически связанных частиц по сравнению с простым наложением электронных плотностей несвязанных атомов, приближение друг к другу на расстояние связи.

По своей природе химическая связь представляет собой взаимодействие между положительно заряженными ядрами и отрицательно заряженными электронами, а также электронов друг с другом.

Важными количественными характеристиками химической связи являются энергия и длина связи.

Энергия химической связи (D) – количество энергии, которое выделяется при образовании данной химической связи из атомов.

Для многоатомных молекул с одноптипными связями за энергию связи принимается среднее ее значение, рассчитанное делением энергии образования соединения из атомов на число связей. Так, поскольку энергия, поглощаемая в процессе $\text{H}_2\text{O} = 2\text{H} + \text{O}$ равна 924 кДж/моль, а в молекуле воды обе связи $\text{O} - \text{H}$ химически эквивалентны, то средняя энергия связи $D(\text{O}-\text{H}) = D_{\text{дисс.}}/2 = 924/2 = 462$ кДж/моль.

Важной характеристикой химической связи является ее длина l , равная расстоянию между ядрами в соединении. Она зависит от размеров электронных оболочек и степени их перекрывания. Для одноптипных видов связи имеется определенная корреляция между длиной и энергией связи: с уменьшением

длины связи обычно растет энергия связи и, соответственно, устойчивость молекул. Например, для молекул галогенводородов в ряду

$$l(\text{HF}) < l(\text{HCl}) < l(\text{HBr}) < l(\text{HI})$$

растет длина связи и уменьшается ее энергия

$$D(\text{H-F}) > D(\text{HCl}) > D(\text{HBr}) > D(\text{HI}).$$

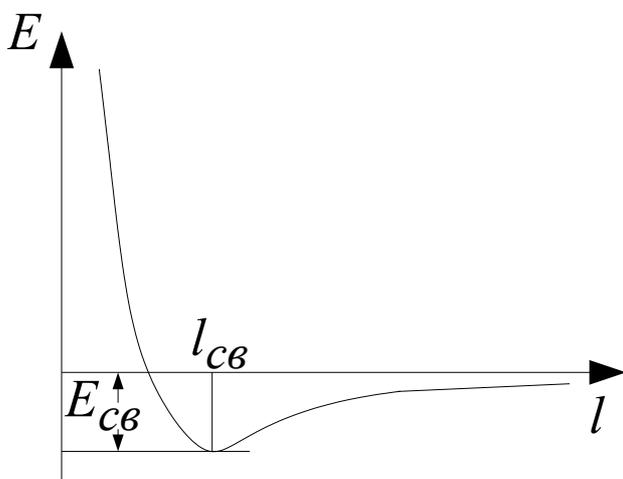
Основными видами химической связи являются ионная, ковалентная и металлическая.

Ионная связь представляет собой электростатическое взаимодействие отрицательно и положительно заряженных ионов в химическом соединении. Такая связь возникает в случае большого различия электроотрицательности атомов, участвующих в образовании связей. Подобная ситуация имеет место при образовании связей между катионами s-элементов (металлов) первой и второй групп периодической системы и анионами неметаллов VI и VII групп (LiF, CsCl, K₂O и др.). Высокое различие в электроотрицательности (ЭО) атомов обуславливает практически полный переход электронов от атомов с низкой ЭО к атомам с высокой ЭО и их ионизацию. В результате доминирующий вклад в энергию связывания вносит кулоновское взаимодействие между противоположно заряженными ионами.

Ковалентной является химическая связь, образованная путем обобществления пары электронов двумя атомами. При сближении двух атомов, например, атомов хлора, происходит перекрывание их орбиталей.



В результате электронная плотность между ядрами их атомов возрастает, и ядра притягиваются друг к другу. При чрезмерном сближении возрастает отталкивание ядер. Противоборство этих двух сил обуславливает энергетический минимум на потенциальной кривой взаимодействия атомов, равный энергии связи.



Этому минимуму соответствует оптимальное расстояние между ядрами, равное длине связи $l_{св}$.

Особенностями ковалентной химической связи являются ее *направленность* и *насыщаемость*. Так как атомные орбитали пространственно ориентированы, то их перекрывание происходит по определенным направлениям, что и обуславливает *направленность* ковалентной связи. Количественно направленность выражается в виде валентных углов между направлениями химической связи в молекулах. *Насыщаемость* ковалентной связи обусловлена ограничением числа электронов, участвующих в ее образовании.

Удобным параметром для описания размера атома, участвующего в образовании ковалентной связи, является ковалентный радиус $r_{\text{ков}}$. Его определяют для атома X как половину длины типичной простой гомоядерной связи X–X.

Если ковалентная связь образуется одинаковыми атомами, например Н–Н, О=О и др., то обобществленные электроны равномерно распределены между ними. Такая связь называется *ковалентной неполярной* связью. Если же один из атомов обладает большей электроотрицательностью по сравнению с другим, то электронная пара смещается в сторону более электроотрицательного атома. В этом случае возникает *ковалентная полярная* связь. При этом чем больше разница в электроотрицательности атомов, образующих связь, тем больше полярность связи. В результате смещения электронов от одного атома к другому на одном из них (более электроотрицательном) образуется частичный отрицательный заряд (δ^-), на другом – частичный положительный заряд (δ^+). В результате образуется диполь – нейтральная система с двумя одинаковыми по величине положительным и отрицательным зарядами, находящимися друг от друга на расстоянии l_D , называемым *длиной диполя*. Мерой полярности связи является электрический момент диполя $\mu_{\text{св.}}$, равный произведению эффективного заряда δ на длину диполя

$$\mu_{\text{св.}} = \delta \cdot l_D.$$

Полярную ковалентную связь с δ , приближающимся к 1, можно считать ионной связью. Однако даже у ионных соединений δ ниже единицы. Поэтому любая ионная связь имеет определенную долю ковалентности.

При описании распределения электронов в молекулах используют два основных метода расчета: *метод валентных связей (ВС)* и *метод молекулярных орбиталей (МО)*.

Метод валентных связей

Метод ВС основан на следующих основных положениях:

а) химическая связь между двумя атомами возникает как результат перекрывания АО с образованием электронных пар (обобщенных двух электронов);

б) атомы, образующие химическую связь, обмениваются между собой электронами, которые образуют связывающие пары. Энергия обмена электронами между атомами (энергия притяжения атомов) вносит свой вклад в

энергию химической связи. Дополнительный вклад в энергию связи дают кулоновские силы взаимодействия частиц;

в) в образовании химической связи участвуют электроны с антипараллельными спинами;

г) характеристики химической связи (энергия, длина, полярность и др.) определяется типом перекрывания АО.

Электронная структура молекулы значительно отличается от электронной структуры образующих ее атомов. Например, электронные орбитали в молекуле водорода не имеют сферической симметрии в отличие от АО атома водорода, так как электронная пара принадлежит двухцентровой молекулярной системе. В то же время эта связывающая электронная пара находится на более низком энергетическом уровне, чем неспаренные электроны атомов водорода.

В результате образования молекул из атомов изменения претерпевает лишь электронная структура внешних и предвнешних оболочек атомов. Поэтому в образовавшейся молекуле атомы с исходной электронной структурой не существуют. У атомов в молекуле сохраняются лишь электронные конфигурации внутренних электронных оболочек, не перекрывающихся при образовании связей.

Способность атома присоединять или замещать определенное число других атомов с образованием химических связей называется *валентностью*. Согласно методу ВС, каждый атом отдает на образование общей электронной пары (ковалентной связи) по одному неспаренному электрону. Количественной мерой валентности в обменном механизме метода ВС является число неспаренных электронов у атома в основном или возбужденном состоянии. К ним относятся неспаренные электроны внешних оболочек атомов *s*- и *p*-элементов, внешних и предвнешних оболочек *d*-элементов.

При образовании химической связи атом может переходить в возбужденное состояние в результате разъединения пары или пар электронов и переходе одного (или нескольких электронов, равных числу разъединенных пар) на свободную орбиталь той же оболочки. Например, электронная конфигурация кальция в основном состоянии записывается как $4s^2$. В соответствии с обменным механизмом метода ВС валентность его равна нулю, т.е. для $Ca (...4s^2)$ валентность $V=0$. У атома кальция в четвертой оболочке ($n=4$) имеются вакантные *p*-орбитали. При возбуждении атома происходит распаривание электронов и один из $4s$ -электронов переходит на свободную $4s$ -орбиталь. Валентность кальция в возбужденном состоянии равна двум, т.е. при распаривании валентность увеличивается на две единицы.

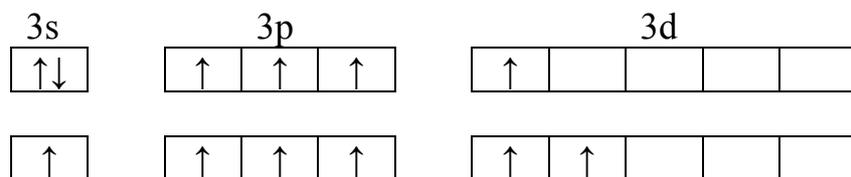


В отличие от кислорода и фтора, электронные пары которых не могут разъединяться, т.к. на втором уровне нет других вакантных орбиталей, электронные пары серы и хлора могут распариваться, т.к. на третьем уровне

есть вакантные 3d-орбитали. Соответственно сера, кроме валентности основного состояния I и II,



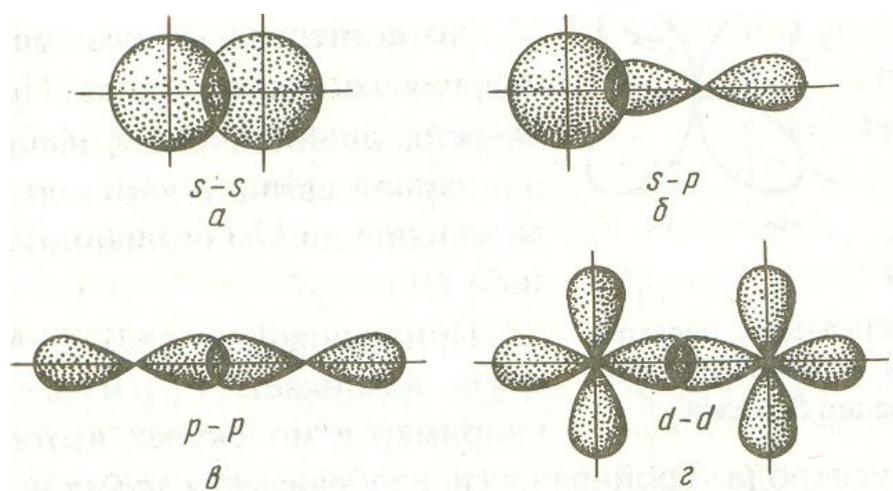
имеет еще валентности IV и VI в возбужденных состояниях:



Пространственная структура молекул.

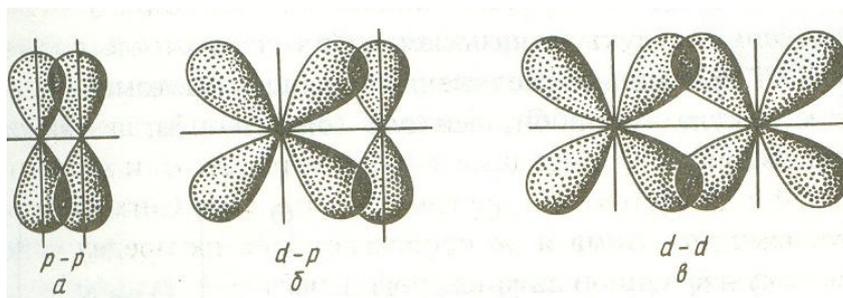
Как было показано ранее, ковалентная химическая связь характеризуется направленностью, что обусловлено определенными ориентациями АО в пространстве.

Связь, образованная перекрыванием АО по линии, соединяющей ядра соединяющихся атомов, называется σ -связью. Примерами образования σ -связей являются перекрывания s-орбиталей, s- и p-орбиталей, p-орбиталей, d-орбиталей, а также d- и s-орбиталей, d- и p-орбиталей и т.д. Некоторые из примеров σ -связей приведены ниже.



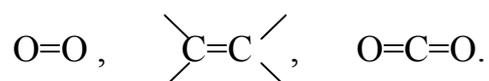
Можно видеть, что в случае σ -связей область максимальной электронной плотности находится на линии, соединяющей ядра атомов.

Связь, образованная перекрыванием АО по обе стороны от линии, соединяющей ядра атомов (боковое перекрывание), называется π -связью. π -связь может образоваться при перекрывании p-p, p-d, f-p, f-d и f-f-орбиталей. Ниже приведены примеры образования π -связей.

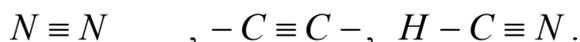


Поскольку при образовании π -связей степень перекрывания орбиталей невелика по сравнению с σ -связями, энергия этих связей существенно ниже.

При наложении π -связи на σ -связь образуется двойная связь, например, в молекулах кислорода, этилена, диоксида углерода:



При наложении двух π -связей на одну σ -связь возникает тройная связь, например, в молекулах азота, ацетилена, синильной кислоты:

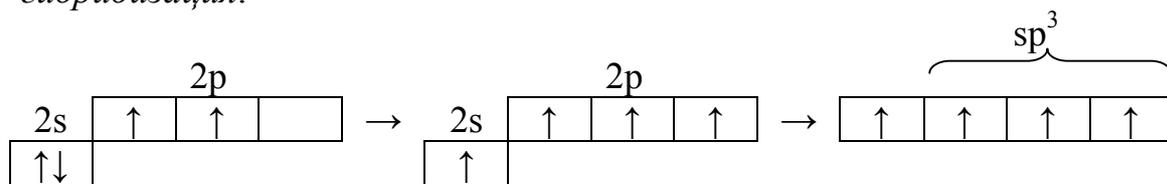


Чем выше кратность связи, тем больше ее энергия и тем меньше длина связи.

Некоторые формы соединений невозможно объяснить с точки зрения их образования из возбужденных или невозбужденных атомов. Так, в молекуле метана все связи C-H равноценны, что противоречит набору орбиталей у возбужденных и невозбужденных форм атома углерода. Последовательное обоснование этого и других фактов найдено в рамках концепции гибридизации АО.

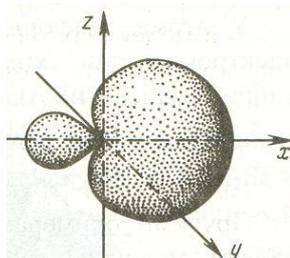
Гибридизация - это смешение различных по энергии и форме орбиталей атома, приводящие к образованию такого же количества одинаковых по энергии и форме гибридных орбиталей. Эквивалентность гибридных орбиталей обуславливает не только образование равноценных по энергии связей, но и одинаковые валентные углы между связями, образуемыми этими орбиталями. Следует подчеркнуть, что гибридные АО образуются у одного атома, имеющего разные орбитали, причем объектом гибридизации являются орбитали, имеющие близкие значения энергии.

В случае метана гибридизация является результатом смешения одной s- и трех p-орбиталей в возбужденном состоянии атома углерода, так называемая sp^3 -гибридизация.



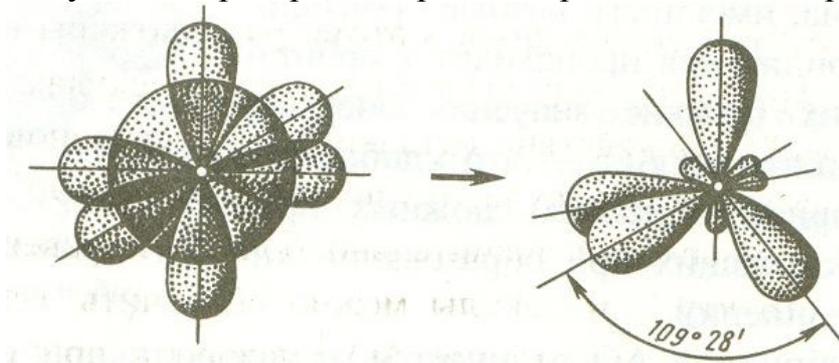
Образование гибридных орбиталей обуславливает энергетическую выгодность образующихся посредством этих орбиталей химических соединений. Это связано с двумя факторами.

Во-первых, гибридные орбитали ассиметричны, что обуславливает большую степень перекрывания при образовании ими химических связей и большую их прочность.

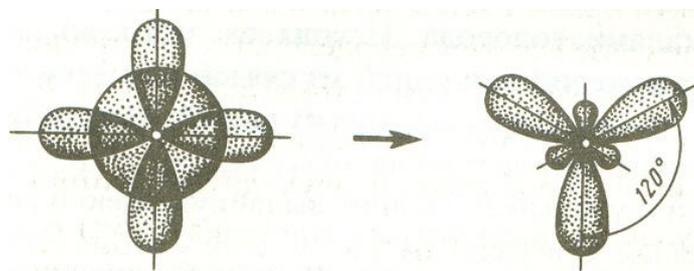


Во-вторых, валентные углы между гибридными орбиталями больше, чем негибридными, что обуславливает меньшую степень отталкивания между электронами связей, образуемых этими орбиталями, и делает молекулярные системы более стабильными.

При sp^3 -гибридизации продольные оси симметрии гибридных орбиталей находятся по отношению друг к другу под углом $109^\circ 28'$ – соответствующих их направлению к углам тетраэдра, центром которого является ядро атома.



Если объектами гибридизации является одна s и две p-орбитали, то такой тип гибридизации называется sp^2 -гибридизация, а углы между продольными осями этих орбиталей равны 120° и соответствуют минимальному отталкиванию между валентными электронами.



При смешении одной s- и одной p-орбитали имеет место sp -гибридизация. В этом случае валентный угол между гибридными орбиталями составляет 180° .



Наиболее широко в методе МО используется линейная комбинация АО (ЛКАО). При образовании МО из соответствующих АО должны соблюдаться следующие правила:

1. Число МО равно общему числу АО, из которых комбинируется МО.
2. Энергия одних МО оказывается выше, других – ниже энергии исходных АО. Средняя энергия МО, полученных из набора АО, приблизительно совпадает со средней энергией этих АО.
3. Электроны заполняют МО, как и АО, в порядке возрастания энергии, при этом соблюдается принцип Паули и правило Гунда.
4. Наиболее эффективно комбинируются между собой те АО, которые характеризуются соответствующими энергиями и соответствующей симметрией.
5. Как и методе ВС, прочность связи в методе МО пропорциональна степени перекрывания орбиталей.

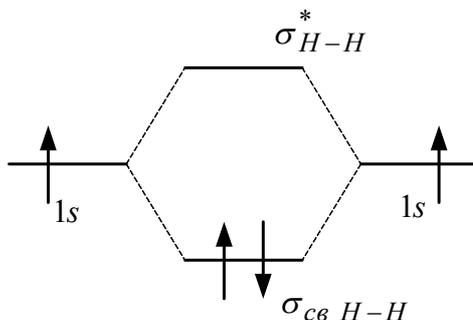
Если обозначить АО атомов А и В через ψ_A и ψ_B , а МО через ψ_{AB} , то согласно ЛКАО

$$\psi_{AB} = a \cdot \psi_A \pm b \cdot \psi_B,$$

где: ψ_{AB} – волновая функция электрона в молекуле (МО); а и b – коэффициенты, учитывающие долю каждой АО в образовании МО;

ψ_A и ψ_B – волновые функции электронов (АО) атомов А и В соответственно.

При знаке плюс получают связывающие МО, при знаке минус – разрыхляющие МО (обозначаемые знаком *). Образование МО молекулы водорода из s-АО атомов водорода можно представить следующей энергетической диаграммой.



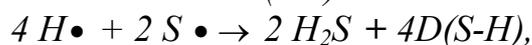
Можно видеть, что согласно вышеприведенным правилам заполнения МО, образующаяся молекула H_2 обладает минимумом энергии, что обуславливает ее стабильность.

Примеры решения типовых задач.

Пример 1. Расчет энергии связи.

Задача 1. Вычислите энергию связи H-S в молекуле H_2S по следующим данным: $2H_2(g) + S_2(g) = 2H_2S(g) - 40,30$ кДж; энергии связей $D(H-H)$ и $D(S-S)$ соответственно равны $-435,9$ кДж/моль и $-417,6$ кДж/моль.

Решение. Образование двух молекул H_2S можно представить как последовательный процесс разрыва связей $H-H$ в молекуле H_2 и связей $S-S$ в молекуле S_2 :



где $D(H-H)$, $D(S-S)$ и $D(S-H)$ – энергии образования связей $H-H$, $S-S$ и $S-H$ соответственно. Суммируя левые и правые части приведенных уравнений, приходим к термодинамическому уравнению



Тепловой эффект этой реакции равен

$$Q = -2D(H-H) - D(S-S) + 4D(S-H), \text{ откуда}$$

$$\frac{D(S-H)}{Q + 2D(H-H) + D(S-S)} = \frac{-40,30 + 2(-435,9) + 417,6}{4} = -332,43 \text{ (кДж / моль)}.$$

Пример 2. Вычисление длины связи.

Задача 1. Рассчитайте длину связи в молекуле HBr , если межъядерное расстояние в молекулах H_2 и Br_2 , равны $0,74 \cdot 10^{-10}$ и $2,28 \cdot 10^{-10}$ м соответственно.

Решение. Длина ковалентной связи между двумя разноименными атомами равна сумме их ковалентных радиусов

$$l(H-Br) = r(H) + r(Br).$$

В свою очередь, ковалентный радиус атома определяется как половина межъядерного расстояния в молекулах H_2 и Br_2 :

$$r(H) = \frac{l(H-H)}{2}; \quad r(Br) = \frac{l(Br-Br)}{2}.$$

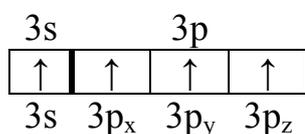
Таким образом,

$$l(H-Br) = \frac{l(H-H) + l(Br-Br)}{2} = \frac{(0,74 + 2,28) \cdot 10^{-10}}{2} = 1,51 \cdot 10^{-10} \text{ (м)}.$$

Пример 3. Определение вида гибридизации орбиталей и пространственной структуры молекулы.

Задача 1. Какой вид гибридизации электронных облаков имеет место в атоме кремния при образовании молекулы SiF_4 ? Какова пространственная структура этой молекулы?

Решение. В возбужденном состоянии структура внешнего энергетического уровня атома кремния следующая:



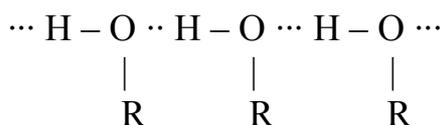
Можно видеть, что размещение принадлежащих атомам гелия четырех электронов не приводит к общему понижению энергии (формированию энергетического минимума), так как стабилизация, достигнутая при заполнении связывающей МО, теряется при заполнении разрыхляющей МО. Поэтому 2 атома гелия не могут удерживаться в молекулярной структуре He₂.

Пример 6. Оценка энергий МО межмолекулярных взаимодействий на основе температуры кипения соединений.

Задача 1. Объясните наблюдаемые различия в температурах кипения у следующей группы соединений с близкой молекулярной массой.

Соединение	T _{кип} , °C
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃	0
CH ₃ CH ₂ OCH ₃	11
CH ₃ CH ₂ CHO	49
CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	97

Решение. Н-бутан содержит в своей структуре атомы углерода в sp³-состоянии и атомы водорода, близкие по своей электроотрицательности и слабо поляризуемые. Это обуславливает слабость сил диполь-дипольного, индукционного и дисперсионного взаимодействий между молекулами и неустойчивость молекулярных ассоциатов. В метилэтиловом эфире появляются предпосылки для дисперсионных взаимодействий из-за более высокой неполяризуемости атома этого ряда по сравнению с углеродом. Из-за полярности связей С–О увеличивается по сравнению с н-бутаном сила диполь-дипольных и индукционных взаимодействий. Молекула пропионового альдегида характеризуется сильно полярной связью С=О из-за дополнительного смещения π-электронов к электроотрицательному атому кислорода. Это обуславливает возрастание по сравнению с метилэтиловым эфиром сил индукционного и диполь-дипольного взаимодействия и общее упрочнение межмолекулярных связей, что требует более высокой энергии для разрыва этих связей, т.е. более высокой температуры кипения. Наконец, в молекуле спирта появляются структурные предпосылки для образования более прочных по сравнению с Ван-дер-Ваальсовыми взаимодействиями водородных связей: наличие кислого водорода связи Н–О и электроотрицательного атома кислорода.



Разрыв таких связей в процессе испарения требует еще большей энергии, и, соответственно, более высокой температуры.

1.4. ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ.

Энергетическая сторона реакций изучается в разделах химии, называемых *термохимией* и *химической термодинамикой*.

Термодинамика на основе энергетических критериев – термодинамических потенциалов дает ответ на вопрос: осуществим ли принципиально тот или иной химический процесс в данных условиях или нет. Изменение термодинамических потенциалов, характеризующее данный процесс, является его движущей силой. Наиболее часто в качестве движущей силы используется изменение энергии Гиббса, или изобарно-изотермического потенциала ΔG , характеризующего переход процесса из начального в конечное состояние (реагентов, или исходных веществ, в продукты реакции) при постоянстве температуры и давления в системе:

$$\Delta G = G_2 - G_1 \quad (1)$$

Если $\Delta G < 0$, то процесс принципиально осуществим, если $\Delta G > 0$, то процесс невозможен. Чем меньше ΔG , тем сильнее стремление к протеканию процесса и тем дальше он от состояния равновесия, при котором $\Delta G = 0$.

Изменение энергии Гиббса является результатом вклада двух факторов: энтропийного и энтальпийного.

Энтропийный фактор, характеризующий изменение энтропии системы при переходе из начального в конечное состояние

$$\Delta S = S_2 - S_1 \quad (2)$$

отражает стремление системы перейти от более упорядоченного состояния к менее упорядоченному, т.е., от менее вероятного к более вероятному. Значение энтропии тем выше и тем вероятнее характеризуемое ею состояние, чем большим числом микросостояний может быть представлена система. Для неупорядоченной хаотичной системы таких микросостояний огромное множество, поскольку неупорядоченность предполагает огромное количество комбинаций взаимного расположения частиц. Поэтому такая система более вероятна и характеризуется большим положительным значением энтропии. Если же система упорядочена, высокоструктурирована, то находящиеся во взаимном расположении частицы обычно жестко связаны между собой силами химического или межмолекулярного взаимодействия, не имеют достаточно степеней свободы для движения друг относительно друга с образованием новых комбинаций взаимного расположения. Поэтому число микросостояний такой системы невелико, и последняя характеризуется низким значением энтропии. Исходя из изложенного, самопроизвольность процесса определяет положительное значение изменения энтропии: $S_2 > S_1$ и $\Delta S > 0$.

Энтальпийный фактор, характеризующий тенденцию перехода системы из более высокого энергетического состояния к менее высокому, выражается изменением энтальпии системы при переходе из одного состояния к другому:

$$\Delta H = H_2 - H_1 \quad (3)$$

Суммарный вклад обоих факторов отражается в выражении изменения изобарно-изотермического потенциала:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (4)$$

Поскольку самопроизвольность процесса определяется неравенством $\Delta G < 0$, можно видеть, что этому способствуют *положительное* изменение энтропии процесса $\Delta S > 0$ (переход системы из более упорядоченного к менее упорядоченному состоянию) и *отрицательное* изменение энтальпии процесса $\Delta H < 0$ (переход системы из более высокого энергетического состояния к менее высокому).

В общем случае значение ΔG определяется совместным вкладом обоих факторов. В этом плане можно выделить 4 случая.

1) $\Delta S > 0, \Delta H < 0$. В этом случае процесс осуществим при любой температуре.

2) $\Delta S < 0, \Delta H > 0$. В этом случае процесс термодинамически запрещен ($\Delta G > 0$) во всем диапазоне условий (самопроизвольно будет протекать обратный процесс).

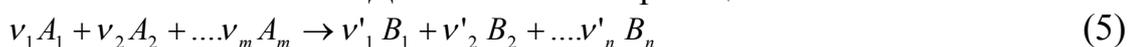
3) $\Delta S > 0, \Delta H > 0$. В этом случае самопроизвольность процесса определяется балансом двух факторов. Самопроизвольному процессу соответствует условие $|T\Delta S| > |\Delta H|$, которому отвечает диапазон температур $T > \frac{\Delta H}{\Delta S}$. Можно видеть, что такая ситуация реализуется в области высоких

температур, нижний предел которых определяется значением $T = \frac{\Delta H}{\Delta S}$.

4) $\Delta S < 0, \Delta H < 0$. Как и в предыдущем случае, самопроизвольность процесса определяется балансом энтропийного и энтальпийного факторов. В частности, в соответствии с требованием $\Delta G < 0$ самопроизвольный характер процесса определяется неравенством $|T\Delta S| < |\Delta H|$, которому отвечает диапазон температур $T < \frac{|\Delta H|}{|\Delta S|}$. Такая ситуация реализуется в области низких температур,

верхний предел которых определяется значением $T = \frac{\Delta H}{\Delta S}$.

Из положений (1), (2), (3)) следует, что значения ΔG , ΔS и ΔH определяются конечным и начальным состоянием системы. Это открывает возможность их определения на основе данных, характеризующих начальное и конечное состояния систем. Для химической реакции



изменение энтропии в стандартных условиях (298К, 101,3кПа) определяется равенством:

$$\Delta S_{x.p} = \sum_1^n \nu'_j S_{Bj}^0 - \sum_1^m \nu_i S_{Ai}^0 \quad (6)$$

где S_{Bj}^0 и S_{Ai}^0 – энтропии j-го и i-го реагента соответственно в стандартных условиях.

Значения энтропий различных простых и сложных веществ табулированы в соответствующих справочниках.

Энтальпия процесса (изменение Н) для реакции (5) определяется выражением:

$$\Delta H_{x.p.} = \sum_1^n v'_j \Delta H_{f B_j}^0 - \sum_1^m v_i \Delta H_{f A_i}^0 \quad (7)$$

где $\Delta H_{f B_j}^0$ и $\Delta H_{f A_i}^0$ – теплоты образования j-го продукта и i-го реагента из простых веществ в стандартных условиях.

Изменение изобарно-изотермического потенциала для реакции (5) определяется выражением:

$$\Delta G_{x.p.} = \sum_1^n v'_j \Delta G_{f B_j}^0 - \sum_1^m v_i \Delta G_{f A_i}^0 \quad (8)$$

где $\Delta G_{f B_j}^0$ и $\Delta G_{f A_i}^0$ – изменения изобарно-изотермических потенциалов при образовании продуктов реакции и реагентов из простых веществ в стандартных условиях.

Очевидно, что движущая сила процесса ($\Delta G_{x.p.}$) может быть рассчитана по формуле (8), если есть прямые данные по ΔG_{f}^0 . Если же такие данные отсутствуют, то сначала рассчитываются $\Delta S_{x.p.}$ и $\Delta H_{x.p.}$, а затем по уравнению (4) определяют $\Delta G_{x.p.}$.

Значения ΔH_f^0 и ΔG_f^0 различных сложных веществ приведены в соответствующих справочниках. ΔH_f^0 и ΔG_f^0 простых веществ равны нулю.

Раздел термодинамики, изучающий тепловые эффекты химических реакций и способы их расчета, называется *термохимией*.

Теплота химической реакции влияет на энергетическое состояние системы и может иметь важное значение при выборе условий протекания той или иной реакции. Как будет показано ниже, при постоянстве температуры и давления теплота реакции равна энтальпии процесса $Q_p = \Delta H$ и, таким образом, отражает вклад энергетического фактора в изменение изобарно-изотермического потенциала.

В соответствии с законом сохранения энергии (первый закон термодинамики) теплота, полученная системой, идет на изменение ее внутренней энергии ΔU и на совершение работы А:

$$Q = \Delta U + A \quad (9)$$

Как G и H, внутренняя энергия является функцией состояния системы, и поэтому ее изменение определяется конечным и начальным состоянием:

$$\Delta U = U_2 - U_1 \quad (10)$$

Теплота и работа не являются функциями состояния, так как они являются формами передачи энергии и связаны с процессом, а не с состоянием системы.

В химических реакциях А – работа против внешнего давления, т.е. в первом приближении $A = p\Delta V$, где ΔV – изменение объема системы $\Delta V = V_2 - V_1$.

Так как большинство химических реакций протекает при постоянном давлении, то для изобарно-изотермического процесса ($p = const$, $T = const$), теплота реакции будет равна

$$\begin{aligned}
 Q_p &= \Delta U + p\Delta V \\
 \text{или } Q_p &= U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1) \\
 \text{и } Q_p &= (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)
 \end{aligned}
 \tag{11}$$

Сумма $U + pV$ называется энтальпией процесса (H). Из выражения (11) следует, что теплота процесса в условиях постоянства температуры и давления приобретает свойства функции состояния, т.е. не зависит от пути, по которому протекает процесс, и равна изменению энтальпии системы

$$Q_p = \Delta H = H_2 - H_1$$

Таким образом, энтальпия является функцией состояния, поскольку ее изменение определяется только начальным и конечным состоянием системы. Нетрудно видеть, что теплота реакции в изохорно-изотермическом процессе ($V = const$, $T = const$), при котором $\Delta V = 0$, равна изменению внутренней энергии системы:

$$Q_V = \Delta U \tag{12}$$

Теплоты химических процессов, протекающих при $p, T = const$ и $V, T = const$, называются **тепловыми эффектами**.

Расчеты тепловых эффектов основаны на следствии из закона Гесса: тепловой эффект химической реакции равен разности между суммой теплот образования продуктов реакции и суммой теплот образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов перед формулами этих веществ в уравнении реакции.

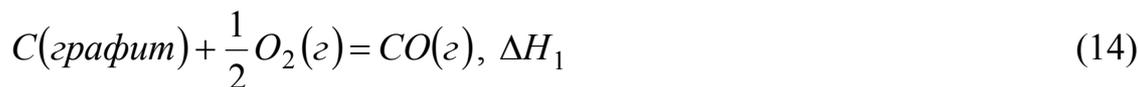
Количественно расчет тепловых эффектов химических реакций представляется формулой (7). Особенности расчетов по этому уравнению являются:

- в уравнении (7) значение ΔH_f^0 соответствует тому агрегатному состоянию, в котором реагент или продукт реакции входит в стехиометрическое уравнение (5);
- коэффициенты уравнения (7) могут быть дробными, если требуется определить тепловой эффект на моль одного из продуктов реакции или реагентов.

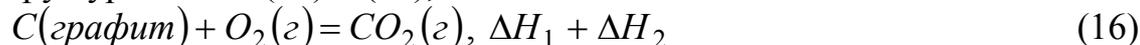
В соответствии с законом Гесса тепловой эффект сложного процесса равен сумме тепловых эффектов его стадий. Так, образование оксида углерода (IV) из графита и кислорода можно рассматривать как результат непосредственного взаимодействия простых веществ



или как результат процесса, протекающего через промежуточную стадию образования и сгорания оксида углерода (II)



Суммируя уравнения (14) и (15), имеем



Сопоставляя уравнение (13) и (16), имеем $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$.

Примеры решения типовых задач

Пример 1. Вычисление тепловых эффектов химических реакций по значениям теплот образования реагентов и продуктов реакции.

Задача 1. Рассчитайте тепловой эффект реакции $Fe_2O_3(к) + 3CO(z) = 2Fe(к) + 3CO_2(z)$, если значения теплот образования реагентов и продуктов составляют:

$$\Delta H_{f Fe_2O_3(к)}^0 = -821,3 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H_{f CO(z)}^0 = -110,5 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H_{f CO_2(z)}^0 = -393,51 \text{ кДж/моль}$$

Решение. В соответствии со следствием из закона Гесса

$$\begin{aligned} \Delta H_{x.p.} &= 3\Delta H_{f CO_2(z)}^0 - 3\Delta H_{f CO(z)}^0 - \Delta H_{f Fe_2O_3(к)}^0 = \\ &= 3(-393,51) - 3(-110,5) - (-821,3) = -27,5 \text{ кДж} \end{aligned}$$

$$\text{Ответ: } \Delta H_{x.p.} = -27,5 \text{ кДж}.$$

Пример 2. Вычисление изменения внутренней энергии.

Задача 1. Определите изменение внутренней энергии при испарении 46,8г бензола при 20°C. Теплота испарения бензола при этой температуре составляет 30,92 кДж/моль. Пары бензола подчиняются законам идеальных газов.

Решение. Изменение внутренней энергии и тепловой эффект процесса связаны между собой соотношением

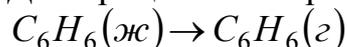
$$\Delta U = \Delta H - p\Delta V.$$

В соответствии с уравнением Менделеева-Клапейрона: $p\Delta V = \Delta nRT$, тогда

$$\Delta U = \Delta H - \Delta nRT,$$

где Δn – изменение числа моль газообразных веществ в результате процесса.

Для процесса испарения бензола



$\Delta n = 1 \text{ моль}$, теплота испарения бензола равна 30,92 кДж/моль, то есть, $\Delta H = 30,92 \text{ кДж}$. Тогда изменение внутренней энергии при испарении 1 моль бензола

$$\Delta U = 30,92 - 1 \cdot 8,314 \cdot 10^{-3} \cdot 293 = 28,48 \text{ кДж/моль}.$$

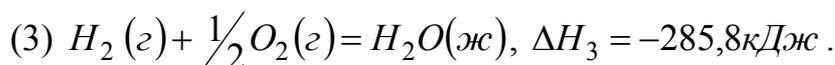
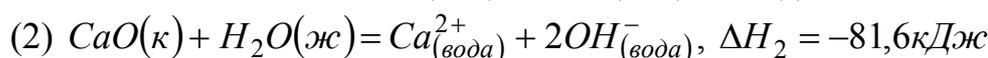
Число моль бензола составляет

$$v_{C_6H_6} = \frac{m_{C_6H_6}}{M_{C_6H_6}} = \frac{46,8}{78} = 0,6 \text{ моль}.$$

Тогда изменение внутренней энергии при испарении 48,6г бензола составляет $0,6 \cdot 28,48 = 17,09 \text{ кДж}$.

Пример 3. Определение теплового эффекта реакции на основе тепловых эффектов отдельных стадий процесса.

Задача 1. Даны три уравнения химических реакций:



Определите тепловой эффект реакции $\text{Ca}(к) + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CaO}(к)$.

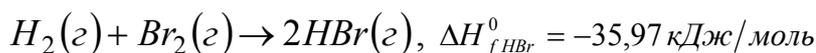
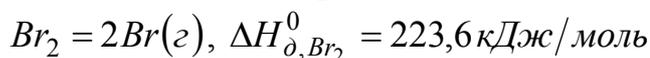
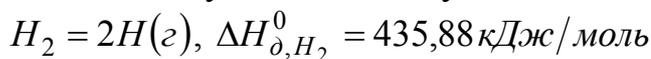
Решение. Любая сложная химическая реакция может быть представлена как алгебраическая сумма ее отдельных стадий. Нетрудно заметить, что реакция $\text{Ca}(к) + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CaO}(к)$ представляет собой результат комбинаций трех стадий (1) – (2) + (3). Тогда

$$\Delta H = \Delta H_1 - \Delta H_2 + \Delta H_3 = -456,1 + 81,6 - 285,8 = -660,3 \text{ кДж}.$$

Пример 4. Расчет тепловых эффектов на основе энергий химических связей. Оценка энергий химических связей на основе теплового эффекта химической реакции с учетом энергии других разрывающихся и образующихся в химической реакции связей.

Задача 1. Рассчитайте энергию химической связи в молекуле HBr , если известны тепловой эффект реакции $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$, $\Delta H = 35,97 \text{ кДж/моль}$ и энергии диссоциации молекул H_2 и Br_2 .

Решение. Предположим, что процесс протекает через стадии диссоциации реагентов и образование молекулы HBr . Этот процесс можно представить совокупностью следующих стадий:



В соответствии с законом Гесса

$$\Delta H_{f, \text{HBr}}^0 = \Delta H_{д, \text{H}_2}^0 + \Delta H_{д, \text{Br}_2}^0 - 2\Delta H_{д, \text{HBr}}^0$$

откуда: $-35,97 = 435,88 + 223,6 - 2x$

$$x = \frac{435,8 + 223,6 + 35,97}{2} = 365,71 \text{ кДж/моль}$$

Таким образом, энергия связи HBr $E_{H-Br} = 365,71 \text{ кДж/моль}$.

Пример 5. Определение знака изменения энтропии на основе структуры исходного и конечного состояний системы.

Задача 1. Как изменяется энтропия процесса таяния льда?

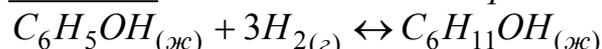
Решение. Изменение энтропии этого процесса характеризует величина

$$\Delta S = S_{жс} - S_{к}$$

Кристаллическое состояние характеризуется высокой упорядоченностью, обусловленной структурой кристаллической решетки, в которой атомы жестко связаны между собой и имеют ограниченное число степеней свободы. Такая структура может быть представлена малым числом микросостояний. В жидком состоянии молекулы имеют большую свободу движений относительно друг друга, что обуславливает образование значительно большего числа комбинаций взаимного расположения молекул (микросостояний). Поэтому такое состояние имеет большие значения S , чем кристаллическое состояние, т.е. $S_{жс} > S_{к}$. Это приводит к положительному изменению энтропии.

Пример 6. Определение знака изменения энтропии процесса на основе строения реагентов и продуктов реакции.

Задача 1. Как изменится энтропия процесса гидрирования фенола



Решение. Как и в предыдущем примере ΔS процесса определяется разностью энтропий конечного и исходного состояний

$$\Delta S = S_{C_6H_{11}OH_{(ж)}} - 3S_{H_{2(г)}} - S_{C_6H_5OH_{(ж)}} \quad (1)$$

Из двух структур $C_6H_{11}OH$ и C_6H_5OH первая является более высокоорганизованной, поскольку включает в себе большее количество химических связей и большее число структурных единиц (атомов). Поэтому $S_{C_6H_5OH} > S_{C_6H_{11}OH}$. Кроме того, второй реагент является газом, молекулы которого автономны и имеют бесчисленное множество микросостояний, поэтому $S_{H_{2(г)}} > 0$. Все это обуславливает в соответствии с (1) уменьшение энтропии при реализации процесса.

Пример 7. Выявление возможности протекания химической реакции по величине изменения энергии Гиббса.

Задача 1. В каком направлении будет протекать реакция $2SO_2(г) + O_2(г) \leftrightarrow 2SO_3(г)$ в стандартных условиях?

Решение. Изменение энергии Гиббса в данной реакции характеризуется равенством

$$\Delta G^0 = 2G_{fSO_3(г)}^0 - 2G_{fSO_2(г)}^0 = 2(-370,37) - 2(-300,37) = -140 \text{ кДж}$$

Поскольку $\Delta G^0 < 0$, то в стандартных условиях данная реакция может протекать в сторону образования SO_3 .

Пример 8. Вычисление изменение энергии Гиббса в химической реакции по значениям теплот образования и энтропий реагирующих веществ и продуктов реакции.

Задача 1. Вычислите изменение энергии Гиббса ΔG^0 для химической реакции $Fe_2O_3(\kappa) + 3CO(\varepsilon) = 2Fe(\kappa) + 3CO_2(\varepsilon)$. Возможно ли протекание этой реакции в стандартных условиях?

Решение. Воспользуемся для решения поставленных задач значениями теплот образования и энтропий реагентов и продуктов реакции:

$$\Delta H_{f Fe_2O_3(\kappa)}^0 = -821,32 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H_{f CO(\varepsilon)}^0 = -110,5 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H_{f CO_2(\varepsilon)}^0 = -393,51 \text{ кДж/моль}$$

$$S_{Fe_2O_3(\kappa)}^0 = 89,96 \text{ Дж/мольК}$$

$$S_{CO(\varepsilon)}^0 = 197,4 \text{ Дж/мольК}$$

$$S_{Fe(\kappa)}^0 = 27,15 \text{ Дж/мольК}$$

$$S_{CO_2(\varepsilon)}^0 = 213,6 \text{ Дж/мольК}$$

Изменение энергии Гиббса в химической реакции при температуре T можно рассчитать по уравнению

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

ΔH рассчитываем на основе следствия из закона Гесса (см. ур-е 7):

$$\begin{aligned} \Delta H_{x.p}^0 &= 3\Delta H_{f CO_2(\varepsilon)}^0 - \Delta H_{f Fe_2O_3(\kappa)}^0 - 3\Delta H_{f CO(\varepsilon)}^0 = 3(-393,51) - (-821,32) - 3(-110,5) = \\ &= -27,71 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Изменение энтропии в соответствии с уравнением (6) выражается равенством:

$$\begin{aligned} \Delta S_{x.p}^0 &= 2S_{Fe(\kappa)}^0 + 3S_{CO_2(\varepsilon)}^0 - S_{Fe_2O_3(\kappa)}^0 - 3S_{CO(\varepsilon)}^0 = 2 \cdot 27,15 + 3 \cdot 213,6 - 89,96 - 3 \cdot 197,4 = \\ &= 12,94 \text{ Дж/К}. \end{aligned}$$

Изменение энергии Гиббса в химической реакции равно

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - 298\Delta S^0 = -27,71 - 298 \cdot 12,94 \cdot 10^{-3} = -31,57 \text{ кДж}$$

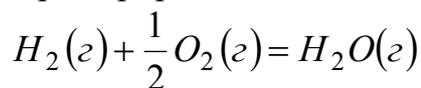
Из результатов расчета ($\Delta G^0 < 0$) следует, что в стандартных условиях реакция осуществима.

1.5. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И РАВНОВЕСИЕ

Кинетика – раздел химической науки, изучающий скорости химических реакций и факторы, влияющие на скорость реакций.

Термодинамика на основе значений ΔG или других критериев дает ответ на вопрос принципиальной осуществимости того или иного процесса. Но она не может ответить на вопрос, насколько быстро может быть осуществлен переход в термодинамически выгодном направлении. Если этот переход

характеризуется бесконечно большим временем, то такой процесс невыгодно осуществлять в данных условиях и необходимо использовать факторы, которые бы его интенсифицировали. Например, реакция окисления водорода



без каких-либо внешних воздействий не протекает в стандартных условиях, несмотря на его термодинамическую выгодность ($\Delta G \ll 0$). Внесение в такую систему катализатора, платиновой черни, приводит к мгновенному взаимодействию – взрыву. Этот результат можно проиллюстрировать нижеследующей энергетической диаграммой (рис.1).

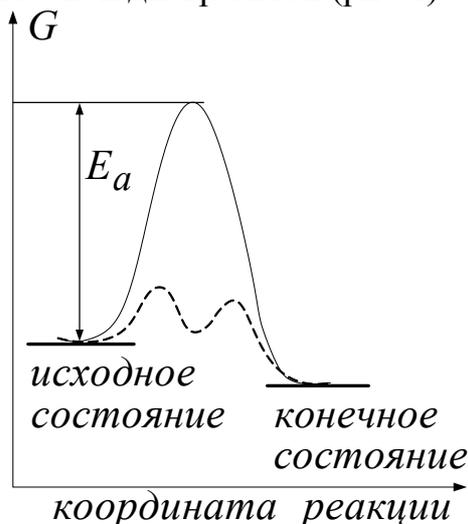
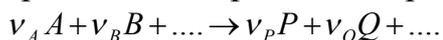


Рис.1 Энергетическая диаграмма реакции.

Можно видеть, что $\Delta G = G_{\text{кон.}} - G_{\text{нач.}}$ имеет отрицательное значение, обуславливающее осуществимость этого процесса. В то же время энергетический барьер E_A , который должна преодолеть реакция, достаточно высок. Такой барьер трудно преодолеть, что и выражается в бесконечно низкой скорости реакции. Если использовать в этом процессе катализатор, то с его помощью реакция начинает протекать по новому энергетическому руслу (пунктирная линия). Можно видеть, что барьеры, которые должна преодолевать система, проходя через это русло, существенно ниже, и ее собственного энергетического запаса хватает, чтобы с лихвой их преодолеть. Это находит свое выражение в резком ускорении реакции.

Уравнение скорости необратимой химической реакции



может быть выражено в следующей форме:

$$r = k[A]^\alpha [B]^\beta \dots \quad (1)$$

где :

k – константа скорости, определяемая как величина скорости при единичных концентрациях реагентов $[A] = 1$ моль/л, $[B] = 1$ моль/л и т.д.;

α, β – частные порядки реакции по соответствующим реагентам А, В и др., определяющие степень влияния этих реагентов на скорость реакции;

Сумма частных порядков реакции $\alpha + \beta + \dots$ называется *общим* порядком реакции.

Уравнение (1) в концентрированном виде включает в себя действие различных факторов. К таким факторам относятся:

- концентрация реагентов;
- давление;
- температура;
- катализатор.

Концентрация реагентов является фактором ускорения химических реакций, поскольку, как правило, порядки реакции имеют положительное значение. Физически это легко объяснимо: с ростом концентрации возрастает количество молекул реагентов в единице объема, а следовательно, вероятность их столкновений, приводящих к химическому взаимодействию.

Давление выступает в качестве фактора ускорения процесса, когда реагент является газом. Так, если мы имеем дело с реакцией газообразных реагентов, то к каждому из них применимы газовые законы $p_A \cdot V = \nu_A RT$.

Из последнего выражения следует, что

$$\frac{\nu_A}{V} = \frac{p_A}{RT} \quad (2)$$

Поскольку $\frac{\nu_A}{V}$ по определению концентрация реагента А, а p_A по закону

Дальтона линейно зависит от общего давления $p_A = \chi_A \cdot p$, то выражение (2) приобретает вид:

$$[A] = \frac{\chi_A \cdot p}{RT},$$

где: χ_A – мольная доля компонента А в газовой смеси. Значение $\frac{\chi_A}{RT}$

можно считать постоянной величиной и тогда

$$A = \gamma \cdot p,$$

$$\text{где } \gamma = \frac{\chi_A}{RT}.$$

Таким образом, увеличение давления приводит к росту концентрации газообразных реагентов и в этой связи выступает как фактор скорости процесса.

Если реакционная система представляет собой систему газ – жидкость, то увеличение парциального давления газообразного реагента в соответствии с законом Генри приводит к увеличению его растворимости в жидкой реакционной массе, где, как правило, протекает реакция. Таким образом, и в этом случае давление выступает в качестве фактора увеличения концентрации реагента и, соответственно, фактора скорости процесса.

Влияние температуры на скорость реакции связано с ее влиянием на константу скорости. Основное уравнение, иллюстрирующее это влияние – уравнение Аррениуса:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (3)$$

где:

A – предэкспоненциальный множитель;

E_A – энергия активации, имеющая смысл минимального избытка энергии, которым должна обладать реагирующая частица по сравнению с их средней энергией, чтобы прореагировать.

Ускоряющее действие температуры физически обосновывается увеличением с ростом температуры доли частиц, обладающих минимальным избытком энергии E_A , гарантирующим им преодоление энергетического барьера.

Другое, менее строгое выражение для температурного влияния на скорость химической реакции – уравнение Вант-Гоффа:

$$\frac{r_{T_2}}{r_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} \quad (4)$$

где:

r_{T_2} и r_{T_1} – скорости реакции при температуре T_2 и T_1 соответственно;

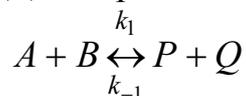
γ – коэффициент Вант-Гоффа, показывающий, во сколько раз увеличивается скорость реакции при повышении температуры на 10°C .

Действие катализатора как фактора ускорения процесса рассматривалось выше. Смысл ускоряющего действия катализатора – понижение энергетического барьера реакции (E_A).

Реакции, в которых по мере накопления продуктов реакции последние вступают во взаимодействие между собой с образованием исходных реагентов, называются *обратимыми*.

По мере протекания этих реакций система приближается к состоянию равновесия, в котором скорости прямой и обратной реакций равны. Если на систему в состоянии равновесия не действуют какие-либо внешние факторы, то это состояние остается неизменным бесконечно долгое время и характеризуется постоянством состава реакционной массы.

Для обратимой химической реакции



состояние равновесия определяется равенством скоростей прямой и обратной реакций

$$k_1[A][B] = k_{-1}[P][Q]$$

Из последнего выражения следует, что

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[P][Q]}{[A][B]} \quad (5)$$

Поскольку является константой, то правая часть уравнения (5) также будет постоянной величиной, отражающей неизменность состава реакционной

массы в состоянии равновесия. Величина $\frac{k_1}{k_{-1}} = K$ называется константой равновесия, характеризующей состояние системы в условиях равновесия.

В стандартных условиях для обратимой реакции имеет место соотношение

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (6)$$

Руководствуясь этим соотношением и рисунком 1, можно показать, что катализатор, ускоряя прямую и обратную реакции, лишь ускоряет достижение равновесия, не влияя на его положение. Действительно, и в каталитической и в некаталитической реакции ΔG^0 не меняется, а следовательно не меняется и K и, соответственно, состав системы в состоянии равновесия.

Принцип смещения равновесия (принцип Ле-Шателье) определяет направление смещения равновесия под действием различных факторов:

Если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, оказывается внешнее воздействие, то равновесие смещается в сторону процесса, ослабляющего это воздействие.

Примеры решения типовых задач.

Пример 1. Влияние концентрации реагента на скорость химической реакции.

Задача 1. Определите скорость реакции $A + B \rightarrow C$ по реагентам A и B , если при увеличении концентрации вещества A в 4 раза скорость реакции возрастает в 2 раза, а концентрации B в 4 раза – в 4 раза.

Решение. Скорость реакции можно выразить уравнением

$$r = k[A]^\alpha [B]^\beta \quad (7)$$

В условии варьирования концентрации A концентрация B постоянна. Тогда уравнение (7) приобретает вид

$$r = k^*[A]^\alpha \quad (8)$$

где $k^* = k[B]^\beta$.

При увеличении $[A]$ в 4 раза его новая концентрация составит $4[A]$. Тогда скорость реакции для этих разных концентраций в соответствии с уравнение (8) выразится уравнениями:

$$r_1 = k^*[A]^\alpha \quad (9)$$

$$r_2 = k^*[4A]^\alpha \quad (10)$$

Поделив почленно левые и правые части уравнений скорости (9) и (10), имеем

$$\frac{r_2}{r_1} = \frac{k^*[4A]^\alpha}{k^*[A]^\alpha} = 4^\alpha.$$

Так как $\frac{r_2}{r_1} = 2$, то $r = 4^\alpha$, откуда $\alpha = 0,5$.

Порядок по $[B]$ определяется в условиях постоянства концентрации $[A]$.
Тогда

$$r = k^*[B]^\beta, \text{ где } k^* = k[A]^\alpha.$$

При увеличении концентрации $[B]$ в 4 раза имеем соотношение скоростей реакции

$$\frac{r_2}{r_1} = \frac{k^*[4B]^\beta}{k^*[B]^\beta} = 4^\beta.$$

Так как $\frac{r_2}{r_1} = 4$, то $4 = 4^\beta$, откуда имеем $\beta = 1$.

Окончательный вид кинетического уравнения: $r = k[A]^{0.5}[B]$.

Пример 2. Выявление роли давления как фактора скорости реакции.

Задача 1. Во сколько раз увеличится скорость элементарной реакции $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$ при увеличении давления в системе в 3 раза?

Решение. Скорость этой реакции можно выразить уравнением

$$r = k[NO]^2[O_2]. \quad (11)$$

В соответствии с уравнением Менделеева-Клапейрона

$$[NO] = \frac{p_{NO}}{RT} = \frac{\chi_{NO} \cdot p}{RT} = \gamma \cdot p. \quad (12)$$

Аналогично

$$[O_2] = \delta \cdot p \quad (13)$$

Подставляя (12) и (13) в уравнение (11), имеем

$$r = k \cdot \gamma^2 p^2 \cdot \delta \cdot p = k^* \cdot p^3 \quad (14)$$

где $k^* = k \cdot \gamma^2 \cdot \delta$

При увеличении давления в 3 раза скорость реакции в соответствии с уравнением (14) составит

$$r = k^*(3P^3) = 27k^* \cdot p^3 \quad (15)$$

Сравнивая (14) и (15), видим, что скорость реакции при увеличении давления в 3 раза увеличивается в 27 раз.

Пример 3. Влияние температуры на скорость реакции.

Задача 1. Вычислите, во сколько раз увеличится скорость реакции при повышении температуры от 30°C до 70°C , если температурный коэффициент реакции равен 2?

Решение. В соответствии с уравнением Вант-Гоффа

$$\frac{r_{T_2}}{r_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} = 2^{\frac{70 - 30}{10}} = 2^4 = 16.$$

При повышении температуры на 40° скорость реакции увеличится в 16 раз.

Пример 4. Определение времени протекания реакции в зависимости от температуры.

Задача 1. При 393K реакция завершается за 10 минут. Сколько времени будет продолжаться реакция при 363K, если температурный коэффициент этой реакции равен 3?

Решение. В соответствии с уравнением Вант-Гоффа

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

Поскольку между скоростью реакции и временем ее протекания существует обратно пропорциональная зависимость, то

$$\frac{r_{T_2}}{r_{T_1}} = \frac{\tau_1}{\tau_2}$$

Подставляя в левую часть уравнения Вант-Гоффа вместо $\frac{r_{T_2}}{r_{T_1}}$ $\frac{\tau_1}{\tau_2}$ имеем

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}, \text{ откуда}$$

$$\tau_1 = \tau_2 \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} = 10 \cdot 3^{\frac{393 - 363}{10}} = 10 \cdot 3^3 = 270 \text{ мин} \approx 4,5 \text{ час.}$$

При температуре 363K реакция закончится за 4,5 часа.

Пример 5. Влияние температуры на константу скорости.

Задача 1. Во сколько раз увеличится скорость реакции при повышении температуры от 30° до 60°, если ее энергия активации составляет 80 кДж/моль?

Решение. Скорость реакции можно представить кинетическим уравнением

$$r = k[A]^\alpha[B]^\beta \dots$$

При сопоставлении скоростей реакции при разных температурах имеем

$$\frac{r_{T_2}}{r_{T_1}} = \frac{k_2 [A]^\alpha [B]^\beta \dots}{k_1 [A]^\alpha [B]^\beta \dots} = \frac{k_2}{k_1}.$$

В соответствии с уравнением Аррениуса

$$\frac{r_{T_2}}{r_{T_1}} = \frac{A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_2}}}{A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT_1}}} = e^{\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}.$$

Подставляя значения

$T_1 = 303K$, $T_2 = 333K$, $E = 80000 \text{ Дж / моль}$, $R = 8,314 \text{ Дж / моль} \cdot K$ в последнее выражение, имеем

$$\frac{r_{T_2}}{r_{T_1}} = e^{\frac{8000}{8,314} \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{333} \right)} = 17,9 \text{ раза}$$

Пример 6. Вычисление равновесных концентраций реагирующих веществ.

Задача 1. Реакция протекает по уравнению $A + B \leftrightarrow 2C$. Определите равновесные концентрации реагирующих веществ, если исходные концентрации веществ A и B соответственно равны: 4 и 6 моль/л, константа равновесия $K = 1$.

Решение. К моменту равновесия концентрации веществ A и B понизятся, а концентрация вещества C увеличится. На каждый моль вещества A и B образуется 2 моль вещества C . Поэтому если понижение концентрации вещества A и B обозначить через x моль, то увеличение концентрации вещества C будет $2x$ моль.

Тогда равновесные концентрации реагирующих веществ:

$$c_A = (4 - x) \text{ моль/л}; \quad c_B = (6 - x) \text{ моль/л}; \quad c_C = 2x \text{ моль/л}$$

В соответствии с выражением для константы равновесия

$$K = \frac{[C_C]^2}{[C_A] \cdot [C_B]} \quad \text{имеем} \quad 1 = \frac{[2x]^2}{[4-x] \cdot [6-x]}, \quad \text{откуда} \quad 3x^2 + 10x - 24 = 0.$$

Решение этого уравнения дает значение $x = 1,62$.

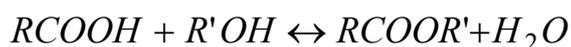
Отсюда равновесные концентрации реагирующих веществ равны:

$$c_A = 4 - 1,62 = 2,38 \text{ (моль/л)}; \quad c_B = 6 - 1,62 = 4,38 \text{ (моль/л)}; \quad c_C = 3,24 \text{ (моль/л)}.$$

Пример 7. Влияние изменения концентрации реагирующих веществ на смещение равновесия.

Задача 1. В результате протекания химической реакции $RCOOH(ж) + R'OH(ж) \leftrightarrow RCOOR'(ж) + H_2O(ж)$ установилось равновесие, которому соответствуют концентрации реагентов $[RCOOH] = 1 \text{ моль/л}$, $[R'OH] = 2 \text{ моль/л}$, $[RCOOR'] = 1,5 \text{ моль/л}$, $[H_2O] = 1,5 \text{ моль/л}$. Как изменится концентрации компонентов при резком снижении концентрации эфира до 0,5 моль/л?

Решение. Резкое снижение концентрации продукта реакции приводит к нарушению равновесия. В соответствии с принципом Ле-Шателье система стремится восполнить возникший дефицит концентрации эфира путем протекания процесса слева направо до нового состояния равновесия. Обозначим количество дополнительно образующегося эфира в результате вновь установившегося равновесия через x . Тогда новый состав равновесной смеси в соответствии со стехиометрией реакции будет выглядеть следующим образом:



$$1 - x \quad 2 - x \quad 0,5 + x \quad 1,5 + x$$

Константа равновесия в соответствии с результатами ранее установившегося равновесия

$$K = \frac{[RCOOR'] [H_2O]}{[RCOOH] [R'OH]} = \frac{1,5 \cdot 1,5}{1 \cdot 2} = 1,25.$$

Новое состояние равновесия характеризуется той же константой

$$K = \frac{[0,5 + x][1,5 + x]}{[1 - x][2 - x]}, \text{ откуда}$$

$$1,25(1 - x)(2 - x) = (0,5 + x)(1,5 + x)$$

$$x^2 - 20x + 5 = 0.$$

Это уравнение имеет два решения

$$x_1 = 19,747; \quad x_2 = 0,253.$$

Первое, как не имеющее физического смысла, отбрасываем и принимаем $x_2 = 0,253$. Новому состоянию равновесия соответствуют следующие концентрации компонентов

$$[RCOOH] = 1 - 0,253 = 0,747 \text{ моль / л}$$

$$[R'OH] = 2 - 0,253 = 1,747 \text{ моль / л}$$

$$[RCOOR'] = 0,5 + 0,253 = 0,753 \text{ моль / л}$$

$$[H_2O] = 1,5 + 0,253 = 1,753 \text{ моль / л}.$$

Пример 8. Влияние изменения температуры, давления и концентрации на смещение химического равновесия.

Задача 1. Реакция синтеза метанола протекает по уравнению $CO + 2H_2 \leftrightarrow CH_3OH$, $\Delta H = -110,8 \text{ кДж / моль}$.

Как надо изменить температуру, давление и концентрацию, чтобы сместить равновесие в сторону образования метанола.

Решение. А) Поскольку реакция экзотермическая, то на повышение температуры (нагревание) система в соответствии с принципом Ле-Шателье реагирует развитием процесса, который ослабляет это воздействие. Это процесс поглощения тепла, т.е. реакция, обратная синтезу метанола. Таким образом, при повышении температуры равновесие смещается в сторону исходных реагентов. Соответственно, чтобы сместить равновесие в сторону образования метанола, температуру необходимо понижать.

Б) На увеличение объема система в соответствии с принципом Ле-Шателье стремится ослабить это воздействие, принимая меньший объем. Поскольку уменьшение объема соответствует протеканию реакции в сторону образования метанола, то с повышением давления равновесие смещается в правую сторону. Поэтому для смещения равновесия в сторону образования метанола давление необходимо повышать.

В) Применение избытка одного из реагентов является фактором смещения равновесия в сторону образования метанола. Благодаря избытку реагента создается его сверхравновесная концентрация, и реакция протекает в направлении, обеспечивающем снижение этой концентрации, т.е. в сторону образования метанола.

1.6. РАСТВОРЫ

Растворы - это гомогенные системы переменного состава, состоящие из двух или более компонентов. Любой раствор состоит из *растворённого вещества* и *растворителя*.

Растворитель - это компонент, который в растворе находится в том же агрегатном состоянии, что и до растворения. Например, в водном растворе глюкозы *растворителем* является *вода*, а *глюкоза* - *растворённое вещество*.

Способы выражения концентрации растворов

Концентрация является важной характеристикой раствора: она определяет относительное содержание компонентов в растворе.

Используются различные способы выражения концентрации растворов.

Молярная концентрация - это количество вещества, содержащееся в одном литре раствора (моль/л):

$$c(X) = \frac{m(X)}{M(X) \cdot V(p-pa)} = \frac{n(X)}{V(p-pa)},$$

где: $n(X)$ - количество вещества X (моль);

$V(p-pa)$ - объём раствора (л).

Молярная концентрация эквивалента (нормальная концентрация) - это число молей эквивалентов вещества, содержащихся в одном литре раствора (моль/л):

$$c\left(\frac{1}{z}X\right) = \frac{n\left(\frac{1}{z}X\right)}{V(p-pa)},$$

где: $n\left(\frac{1}{z}X\right)$ - количество вещества эквивалентов (моль);

$\frac{1}{z}$ - фактор эквивалентности;

$V(p-pa)$ - объём раствора (л).

Моляльная концентрация - это количество вещества, содержащееся в одном килограмме растворителя (моль/кг):

$$b(X) = \frac{n(X)}{m(p-ля)},$$

где: $n(X)$ - количество вещества X (моль);

$m(p-ля)$ - масса растворителя (кг).

Массовая доля равна отношению массы растворённого вещества к массе раствора (безразмерная величина):

$$\omega(X) = \frac{m(X)}{m(p - pa)},$$

где: $m(X)$ - масса растворенного вещества (г);
 $m(p - pa)$ - масса раствора (г).

Молярная доля равна отношению количества растворённого вещества к общему количеству веществ в растворе (безразмерная величина):

$$\chi(X) = \frac{n(X)}{\sum n_i},$$

где: $n(X)$ - количество растворенного вещества (моль);
 $\sum n_i$ - общее количество вещества всех компонентов раствора.

1.6.1. Ионно-молекулярные (ионные) реакции обмена

Все многообразие химических превращений можно подразделить на реакции, протекающие *без изменения степени окисления атомов* элементов, входящих в состав реагентов и продуктов, и реакции, сопровождающиеся изменением степени окисления атомов элементов, входящих в состав реагентов и продуктов – *окислительно-восстановительные реакции*.

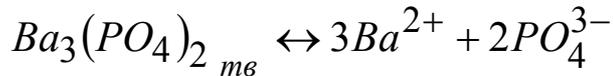
Реакции без изменения степени окисления атомов элементов наиболее часто протекают с участием ионов в растворах, поскольку исходными реагентами таких реакций являются электролиты.

Обменные **ионно-молекулярные реакции** с участием электролитов представляют собой процессы замещения одного иона другим одноименным ионом (катионом или анионом) в молекуле электролита. В этих реакциях ионы обладают существенно более высокой реакционной способностью по сравнению с молекулами, и поэтому скорость прямой и обратной реакций зависит от концентрации ионов, фигурирующих в левой и правой частях уравнения. Из сказанного следует, что основным фактором, влияющим на смещение равновесия в реакциях растворов электролитов, является изменение концентрации ионов, и обменные реакции преимущественно протекают в направлении образования из ионов молекулярных соединений: осадков, газов или слабых электролитов, что полностью соответствует принципу Ле-Шателье. Если ионы, фигурирующие в правой части уравнений реакций, объединяются между собой в молекулярные формы, их концентрация резко падает, что обеспечивает смещение равновесия в сторону образования таких ионов.

Ионно-молекулярные или ионные уравнения реакций обмена отражают состояние электролита в растворе. В этих уравнениях сильные растворимые электролиты полностью диссоциированы и поэтому записываются в виде ионов, а слабые электролиты, малорастворимые и газообразные вещества записываются в молекулярной форме.

Растворимость электролитов в насыщенном растворе определяется **произведением растворимости ПР**, представляющим собой произведение

концентраций ионов (катиона и аниона), находящихся в равновесии с осадком вещества, образуемого этими ионами в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам при этих ионах. Так, для осадка $Ba_3(PO_4)_2$, находящегося в равновесии с ионами Ba^{2+} и PO_4^{3-} в растворе



произведение растворимости выражается равенством:

$$ПР (Ba_3(PO_4)_2) = [Ba^{2+}]^3 [PO_4^{3-}]^2.$$

Зная значение ПР, можно решать вопросы, связанные с образованием или растворением осадков в химических реакциях.

Важным количественным показателем, используемым при анализе ионных реакций, является **водородный показатель pH**, характеризующий концентрацию ионов водорода в водных растворах

$$pH = -\lg [H^+] \quad (1)$$

При этом концентрация ионов водорода связана с ионным произведением воды K_w , вытекающим из ее обратимой диссоциации



Константа диссоциации в соответствии с уравнением (2) определяется как

$$K_D = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} \quad (3)$$

Поскольку концентрации $[H^+]$ и $[OH^-]$ пренебрежимо малы по сравнению с концентрацией воды, последнюю можно считать постоянной. Тогда уравнение (3) можно записать в виде

$$[H^+][OH^-] = K_w \quad (4)$$

где $K_w = K_D \cdot [H_2O]$

Как всякая константа, K_w не зависит от концентрации H^+ и OH^- в растворе. Так, если в воду добавить протонную кислоту, то концентрация ионов H^+ резко возрастет. Тогда равновесие (2) заметно сместится в левую сторону, что приведет к значительному снижению концентрации ионов OH^- , но ионное произведение воды останется неизменным. Таким образом, в водных растворах концентрации H^+ и OH^- в условиях постоянства температуры взаимно связаны между собой: зная концентрацию одного из них, можно определить концентрацию другого, пользуясь выражением (4).

При обычной температуре $K_W = 10^{-14}$. Поэтому в нейтральном растворе $[H^+] = [OH^-] = K_W^{0,5} = 10^{-7}$ моль/л и pH в соответствии с выражением (1) равен 7.

В кислой среде $[H^+] > 10^{-7}$ и $pH < 7$.

В щелочной среде $[H^+] < 10^{-7}$ и $pH > 7$.

По аналогии с pH введен показатель pOH :

$$pOH = -\lg[OH^-] \quad (5)$$

и показатель pK_W , равный $pK_W = -\lg K_W$. Тогда, логарифмируя уравнение (4), имеем:

$$pK_W = pH + pOH \quad (6)$$

Так как $K_W = 10^{-14}$, то $pK_W = 14$, и равенство (6) приводится к виду:

$$pH + pOH = 14. \quad (7)$$

Уравнения (6) и (7) показывают, что зная pH , можно рассчитать pOH , и наоборот, по известному значению pOH легко определяется pH .

Частным случаем ионных реакций является гидролиз солей – обменное взаимодействие соли с водой, приводящее к образованию слабого электролита. Показателем глубины протекания этой реакции является *степень гидролиза*, определяемая как отношение концентрации гидролизованых молекул “ c ” к исходной концентрации растворенных молекул “ c_0 ”:

$$\beta = \frac{c}{c_0} \quad (8)$$

Гидролиз является реакцией, обратной нейтрализации, поэтому его результатом является образование пары кислота – основание.

Если объектом гидролиза являются соли сильного основания и сильной кислоты, то такие соли не гидролизуются, так как обратная гидролизу реакция необратима.

Гидролиз соли, образованной слабой кислотой и сильным основанием.

Рассмотрим пример гидролиза ацетата натрия:



В ионной форме уравнение (9) примет вид:



Поскольку результатом гидролиза является образование малодиссоциированного соединения CH_3COOH , реакция, выраженная уравнением (9), принимает обратимый характер. Можно видеть, что результатом гидролиза является образование некоторого избыточного

количества гидроксид-ионов. Таким образом, при гидролизе соли, образованной сильным основанием и слабой кислотой, среда становится щелочной ($pH > 7$).

В общем виде реакция гидролиза соли сильного основания и слабой кислоты по аналогии с (10) запишется



Константа равновесия гидролиза выражается через равновесные концентрации как

$$K_C = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-][H_2O]} \quad (12)$$

Преобразуем это выражение:
$$K_C \cdot [H_2O] = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]}.$$

Так как $[H_2O] = const$, то ее можно ввести в константу

$$K_\Gamma = K_C \cdot [H_2O]:$$

$$K_\Gamma = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} \quad (13)$$

Константа K_Γ называется константой гидролиза.

Умножая числитель и знаменатель правой части уравнения (13) на $[H^+]$, получим

$$K_\Gamma = \frac{[HA][OH^-][H^+]}{[A^-][H^+]}$$

Можно видеть, что $[OH^-][H^+] = K_W$, а отношение $\frac{[A^-][H^+]}{[HA]}$

является константой диссоциации слабой кислоты. Таким образом,

$$K_\Gamma = \frac{K_W}{K_D} \quad (14)$$

В соответствии с уравнением (8)

$$[HA] = [OH^-] = \beta \cdot c_0, \quad \text{и} \quad [A^-] = (1 - \beta) \cdot c_0.$$

Подставляя эти значения в уравнение (13), имеем:

$$K_\Gamma = \frac{\beta^2 \cdot c_0}{1 - \beta} \quad (15)$$

или:

$$\frac{K_W}{K_D} = \frac{\beta^2 \cdot c_0}{1 - \beta} \quad (16)$$

Обычно $\beta \ll 1$. Тогда уравнение (15) принимает вид:

$$K_{\Gamma} = \beta^2 \cdot c_0 \quad (17)$$

откуда следует, что

$$\beta = \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{c_0}} \quad (18)$$

Тогда равновесная концентрация гидроксид-аниона составит:

$$[\text{OH}^-] = \beta c_0 = \sqrt{K_{\Gamma} \cdot c_0} = \sqrt{\frac{K_W}{K_D} \cdot c_0} \quad (19)$$

и

$$p\text{OH} = -\lg[\text{OH}^-] = -\lg \sqrt{K_{\Gamma} \cdot c_0} = -\lg \sqrt{\frac{K_W}{K_D} \cdot c_0}$$

Отсюда легко рассчитывается pH раствора соли:

$$pH = pK_W - p\text{OH} = pK_W - \lg \sqrt{K_{\Gamma} \cdot c_0} \quad (20)$$

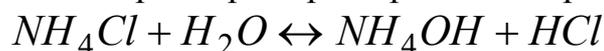
Если гидролизу подвергается многоосновный анион, то гидролиз протекает по стадиям:



Константа гидролиза по первой ступени ($K_{\Sigma,1} = 2 \cdot 10^{-4}$) значительно выше, чем по второй ($K_{\Sigma,2} = 2,2 \cdot 10^{-8}$), поэтому, при расчете концентраций ионов $[\text{H}^+]$ или $[\text{OH}^-]$ второй (или третьей) ступенью гидролиза пренебрегают.

Гидролиз соли, образованной сильной кислотой и слабым основанием.

Рассмотрим пример гидролиза хлорида аммония:



или в ионной форме



Можно видеть, что результатом гидролиза является образование избыточного количества ионов водорода. Таким образом, гидролиз соли, образованной сильной кислотой и слабым основанием, приводит к формированию кислой среды.

Степень гидролиза и константа гидролиза описываются в этом случае теми же уравнениями (8), (13) и (16), но с тем исключением, что в уравнения (13) и (16) входит константа диссоциации слабого основания.

Равновесную концентрацию ионов водорода можно вычислить из уравнения, аналогичного уравнению (19):

$$[H^+] = \beta c_0 = \sqrt{K_{\Gamma} \cdot c_0} \quad (21)$$

Соответственно, водородный показатель среды рассчитывается по уравнению:

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg \sqrt{K_{\Gamma} c_0} = -\lg \sqrt{\frac{K_W}{K_{Д, HA} \cdot c_0}} \quad (22)$$

Гидролиз соли, образованной слабой кислотой и слабым основанием.

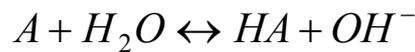
Рассмотрим пример гидролиза подобной соли:



В общем виде эта реакция может быть представлена уравнением:



Отдельно гидролиз по катиону и по аниону следует уравнениям:



Можно видеть, что в результате гидролиза образуются и катионы водорода, и анионы гидроксида. Нетрудно показать, что константа гидролиза является функцией констант диссоциации продуктов гидролиза – слабого основания (MOH) и слабой кислоты (HA):

$$K_{\Gamma} = \frac{K_W}{K_{Д, HA} \cdot K_{Д, MOH}} \quad (24)$$

Степень гидролиза β и концентрация H^+ в этом случае не зависят от исходной концентрации соли:

$$\beta = \sqrt{K_{\Gamma}} = \sqrt{\frac{K_W}{K_{Д, HA} \cdot K_{Д, MOH}}} \quad (25)$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_W \cdot K_{Д, HA}}{K_{Д, MOH}}} \quad (26)$$

$$pH = 0,5(pK + pK_{Д, HA} + pK_{Д, MOH}) \quad (27)$$

Из выражений (26), (27) видно, что в зависимости от соотношения между кислотностью и основностью продуктов гидролиза ($K_{Д,НА}$ и $K_{Д,МОН}$) среда может приобретать либо кислую, либо щелочную реакцию.

Ионно-молекулярные реакции обмена имеют важное значение в аналитической химии, в препаративном неорганическом анализе, а также при получении ряда ценных неорганических соединений. В то же время эти реакции занимают заметное место в процедуре подготовки воды, являющейся важной стадией во многих технологических процессах. Целью этой процедуры является снижение содержащихся в природных водах солей кальция, магния и железа.

1.6.2. ЖЕСТКОСТЬ ПРИРОДНЫХ ВОД И ЕЕ УСТРАНЕНИЕ

Мерой содержания в природных водах солей является жесткость воды. Природная вода, содержащая большое количество растворённых солей кальция, магния и железа, называется жёсткой. Различают общую, временную (карбонатную) и постоянную (некарбонатную) жёсткости.

Общей жёсткостью называется суммарная концентрация ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} и Fe^{2+} в воде, выраженная в ммоль экв/л. Общая жёсткость воды равна сумме постоянной и временной жёсткости.

Постоянной жёсткостью называется часть общей жёсткости, остающаяся после кипячения воды при атмосферном давлении в течение определённого времени. Постоянную жёсткость воды называют также некарбонатной жёсткостью, т.к. она обусловлена наличием сульфатов, хлоридов, силикатов кальция, магния и железа.

Временной жёсткостью называется часть общей жёсткости, удаляющаяся кипячением воды при атмосферном давлении в течение определённого времени. Она равна разности между общей и постоянной жёсткостью. Временную жёсткость также называют карбонатной жёсткостью, т.к. она обусловлена наличием гидрокарбонатов кальция и магния.

По величине жёсткости воду делят на 6 классов.

Классы	Жёсткость воды (ммоль экв/л)
1 (очень мягкая)	0 – 1,5
2 (мягкая)	1,5 – 3,0
3 (средней жёсткости)	3,0 – 4,5
4 (довольно жёсткая)	4,5 – 6,0
5 (жёсткая)	6,0 – 10,0
6 (очень жёсткая)	свыше 10,0

Жёсткая вода оказывает вредное действие на технологические процессы и вызывает неприятные явления при использовании её в быту.

Обработка воды, приводящая к снижению жесткости воды, называется **умягчением** воды.

Существующие способы умягчения можно разделить на 3 группы:

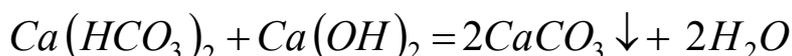
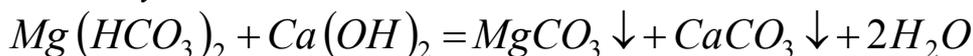
- реагентные (химические) методы умягчения воды. Химическая обработка воды основана на переводе растворимых солей кальция и магния в труднорастворимые соли; В качестве реагентов–осадителей применяют известь, соду, едкий натр, фосфаты натрия и др. Чаще применяется сода в смеси с известью или едким натром;
- умягчение воды методом ионного обмена (пропускание воды через ионообменные смолы);
- термическое умягчение воды (кипячение).

Для устранения временной жёсткости воды применяют:

– *термическое умягчение (кипячение)*:



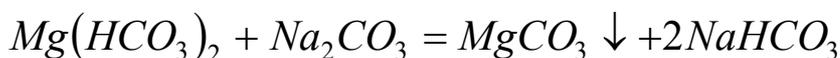
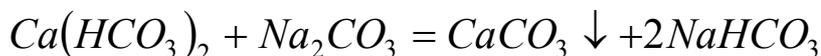
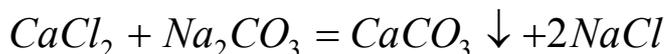
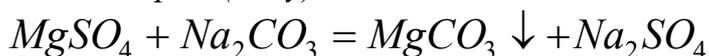
– *реагентное умягчение гашёной известью*:



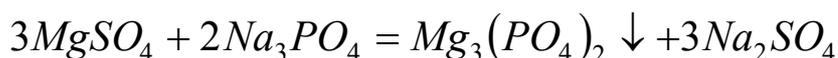
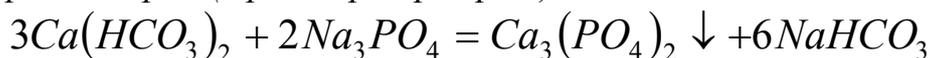
Известь нейтрализует углекислоту, которая является одной из причин коррозии металлов, осаждает железо и способствует коагуляции коллоидов, например, кремниевой кислоты.

Для устранения общей жёсткости методом осаждения используют:

– *карбонат натрия (соду)*:



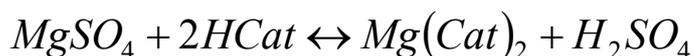
– *фосфат натрия (тринатрийфосфат)*:



В последнее время для очистки воды стали широко применять иониты (ионообменные смолы). Метод ионного обмена – *катионирование* основан на фильтровании через слой катионита, при котором происходит замещение ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , содержащихся в воде, на катионы Na^+ , K^+ или NH_4^+ , содержащиеся

в твёрдой фазе катионита. В качестве катионитов в основном применяют иониты КУ-1 и КУ-2.

В некоторых случаях требуется удалить из воды не только катионы Ca^{2+} и Mg^{2+} , но и другие катионы и анионы. В таких случаях воду пропускают последовательно через катионит, содержащий в обменной форме водородные ионы (H^+ -катионит) и анионит, содержащий гидроксильные ионы (OH^- -анионит). В итоге вода освобождается как от катионов, так и от анионов солей. Такая обработка воды называется обессоливанием:



Обменная ёмкость (ε) катионита определяется из соотношения:

$$\varepsilon = \frac{Ж \cdot V}{m} \quad (\text{ммоль экв/г}),$$

где: V - объём воды, пропущенный через катионит, л;
 m - масса катионита, г.

Общая жёсткость воды может быть рассчитана по формуле:

$$Ж = \frac{m_1}{M_{\text{экв.1}} \cdot V} + \frac{m_2}{M_{\text{экв.2}} \cdot V} + \frac{m_3}{M_{\text{экв.3}} \cdot V} + \dots \quad (\text{ммоль экв/л})$$

где: m_1, m_2, m_3 - массы содержащихся в воде катионов кальция, магния (или соответствующих им солей), мг;
 $M_{\text{экв.1}}, M_{\text{экв.2}}, M_{\text{экв.3}}$ - молярные массы эквивалентов металлов (или соответствующих им солей), г/моль экв;
 V - объём воды, л.

Примеры решения типовых задач.

Пример 1. Расчет массовой доли, молярной концентрации и молярной концентрации эквивалента раствора.

Задача 1. Определите массовую долю, молярную концентрацию и молярную концентрацию эквивалента раствора, полученного при смешении 200 мл 2М раствора серной кислоты ($\rho = 1,18$ г/мл) и 200 мл 8% раствора серной кислоты ($\rho = 1,05$ г/мл).

Решение. Рассчитаем массу первого раствора и массу серной кислоты в нем:

$$m(p-pa)_1 = \rho(p-pa)_1 \cdot V(p-pa)_1 = 1,18 \cdot 200 = 236 \text{ (г)};$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4)_1 = \nu(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4) = c(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V(p-pa)_1 \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \cdot 0,2 \cdot 98 = 39,2 \text{ (г)};$$

Масса второго раствора и масса серной кислоты в нем равны

$$m(p-pa)_2 = \rho(p-pa)_2 \cdot V(p-pa)_2 = 1,05 \cdot 200 = 210 \text{ (г)};$$

$$m(H_2SO_4)_2 = m(p-pa)_2 \cdot \omega(H_2SO_4) = 210 \cdot 0,08 = 16,8 \text{ (г)}.$$

Массовую долю полученного раствора рассчитываем по формуле:

$$\omega(H_2SO_4) = \frac{m(H_2SO_4)}{m(p-pa)} = \frac{39,2 + 16,8}{236 + 210} = \frac{56}{446} = 0,1255 \text{ (12,6\%)}$$

Молярная концентрация раствора

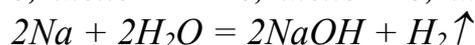
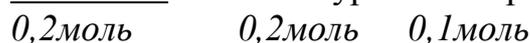
$$c(H_2SO_4) = \frac{m(H_2SO_4)}{M(H_2SO_4) \cdot V(p-pa)} = \frac{56}{98 \cdot 0,4} = 1,43 \text{ (моль / л)};$$

$$c\left(\frac{1}{2}H_2SO_4\right) = \frac{m(H_2SO_4)}{M_{\text{э}}(H_2SO_4) \cdot V(p-pa)} = \frac{56}{49 \cdot 0,4} = 2,86 \text{ (моль экв / л)}$$

Пример 2. Растворение веществ, взаимодействующих с водой, и нахождение концентрации полученного раствора.

Задача 1. Найдите массовую долю вещества в растворе, полученном при взаимодействии 4,6 г металлического натрия с 75,6 мл воды.

Решение. Запишем уравнение реакции взаимодействия натрия с водой:



Рассчитаем количество вещества и массу NaOH:

$$\nu(NaOH) = \nu(Na) = \frac{m(Na)}{M(Na)} = \frac{4,6}{23} = 0,2 \text{ (моль)};$$

$$m(NaOH) = M(NaOH) \cdot \nu(NaOH) = 40 \cdot 0,2 = 8 \text{ (г)}.$$

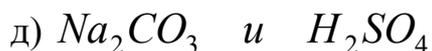
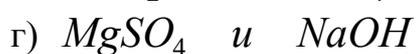
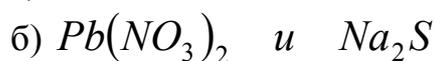
Масса полученного раствора и массовая доля гидроксида натрия равны:

$$m(p-pa) = m(H_2O) + m(Na) - m(H_2) = 76,5 + 4,6 - 2 \cdot 0,1 = 80 \text{ (г)}$$

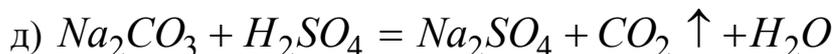
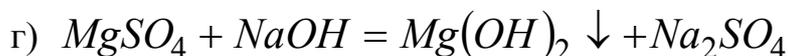
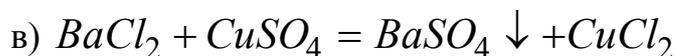
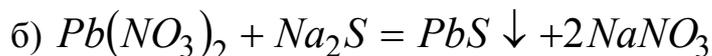
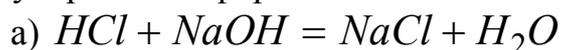
$$\omega(NaOH) = \frac{m(NaOH)}{m(p-pa)} = \frac{8}{80} = 0,1 \text{ (10\%)}.$$

Пример 3. Составление ионно-молекулярных уравнений на основе данных о реагентах и продуктах реакции.

Задача 1. Напишите ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия между водными растворами:

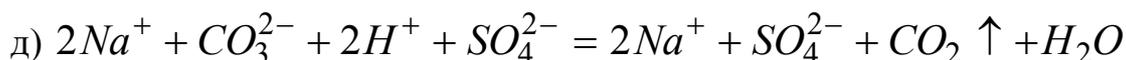
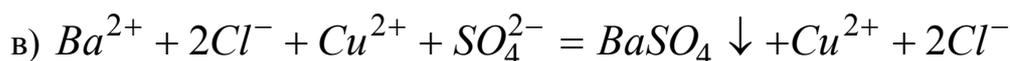
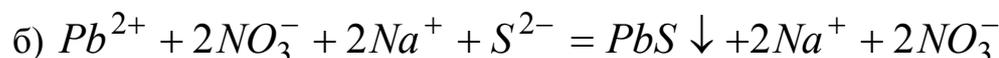


Решение. Запишем уравнения взаимодействия указанных соединений в молекулярной форме:

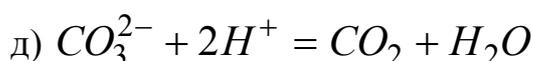


Из рассмотренных примеров видно, что в каждой из реакций присутствует предпосылка для количественного связывания реагентов – образование осадков (PbS , BaSO_4 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$), газов (CO_2) или недиссоциированных соединений (H_2O).

Запишем каждую из этих реакций в ионно-молекулярной форме:

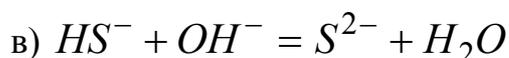
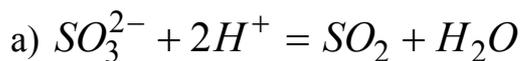


Исключая одинаковые ионы из правых и левых частей уравнений, получаем их краткие ионно-молекулярные формы:

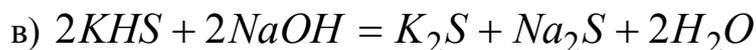
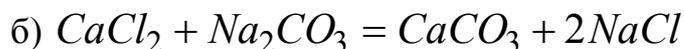
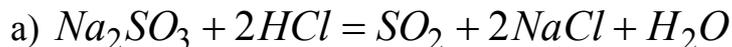


Пример 4. Составление ионно-молекулярных уравнений на основе их ионно-молекулярных форм.

Задача 1. Составьте молекулярные уравнения реакций, которым соответствуют ионно-молекулярные уравнения:



Решение. В левой части приведенных ионно–молекулярных уравнений указаны свободные ионы, которые образуются при диссоциации сильных электролитов. Поэтому при составлении молекулярных уравнений следует исходить из соответствующих водных растворов электролитов. Например:



Пример 5. Определение растворимости электролита по величине произведения растворимости.

Задача 1. Произведение растворимости $PbCl_2$ при $20^\circ C$ равно $2 \cdot 10^{-5}$. Вычислите молярную концентрацию $PbCl_2$ в насыщенном растворе при этой температуре.

Решение. Между осадком $PbCl_2$ и его ионами в растворе существует равновесие:



Произведение растворимости, характеризующее это равновесие

$$PP = [Pb^{2+}][Cl^-]^2 \quad (29)$$

Растворимость $PbCl_2$ в соответствии с равновесием (28)

$$[PbCl_2] = [Pb^{2+}]$$

Обозначим $[Pb^{2+}] = x$, тогда $Cl^- = 2x$ и $PP = x(2x)^2 = 4x^3$.

$$4x^3 = 2 \cdot 10^{-5} \text{ и } x = 1,71 \cdot 10^{-2} \text{ моль / л,}$$

т.е. растворимость $PbCl_2$ в воде при $20^\circ C$ равна $1,71 \cdot 10^{-2}$ моль / л.

Пример 6. Вычисление произведения растворимости труднорастворимого электролита.

Задача 1. Растворимость фосфата серебра Ag_3PO_4 в воде при $20^\circ C$ равна $1,6 \cdot 10^{-5}$ моль / л. Определить произведение растворимости этой соли.

Решение. Диссоциация (растворение) соли в воде характеризуется равновесием



$$[Ag_3PO_4] = [PO_4^{3-}] = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ моль / л.}$$

Тогда $[Ag^+] = 3 [PO_4^{3-}] = 3 \cdot 1,6 \cdot 10^{-5} = 4,8 \cdot 10^{-5}$ моль / л, а
 $PP = [Ag^+]^3 [PO_4^{3-}] = (4,8 \cdot 10^{-5})^3 \cdot 1,6 \cdot 10^{-5} = 1,77 \cdot 10^{-18}$.

Пример 7. Определение возможности образования осадка в зависимости от концентрации растворов.

Задача 1. Произведение растворимости MgS при $25^\circ C$ равно $2 \cdot 10^{-15}$. Образуется ли осадок при смешении равных объемов $0,004N$ раствора $Mg(NO_3)_2$ и $0,0006N$ раствора Na_2S , если степени диссоциации этих электролитов равны 1?

Решение. При смешении равных объемов растворов объем смеси стал в два раза больше объема каждого из взятых растворов, следовательно, концентрация растворенных веществ уменьшилась вдвое, т.е.

$$C_{H, Mg(NO_3)_2} = \frac{0,004}{2} = 0,002N$$

$$C_{H, Na_2S} = \frac{0,0006}{2} = 0,0003N.$$

В соответствии с соотношением между количеством вещества (V) и количеством вещества эквивалентов ($V_{эkv.}$) для этих солей, их молярные концентрации составят

$$[Mg(NO_3)_2] = \frac{0,002}{2} = 0,001 \text{ моль / л}$$

$$[Na_2S] = \frac{0,0003}{2} = 0,00015 \text{ моль / л.}$$

Тогда $[Mg^{2+}] = 0,001 \text{ моль / л}$, ; отсюда произведение концентраций ионов Mg^{2+} и S^{2-} составит $0,001 \cdot 0,00015 = 1,5 \cdot 10^{-7}$. Эта величина существенно больше PP_{MgS} , следовательно, осадок образуется.

Пример 8. Вычисление константы гидролиза соли.

Задача 1. Рассчитайте константу гидролиза хлорида аммония NH_4Cl , если константа диссоциации NH_4OH равна $1,77 \cdot 10^{-5}$.

Решение. Константу гидролиза соли слабого основания и сильной кислоты вычисляют по формуле

$$K_{\Gamma} = \frac{K_W}{K_D},$$

где K_{Γ} – константа гидролиза; K_D – константа диссоциации слабого основания; K_W – ионное произведение воды.

Константа гидролиза NH_4Cl равна

$$K_{\Gamma} = \frac{10^{-14}}{1,77 \cdot 10^{-5}} = 5,65 \cdot 10^{-10}.$$

Пример 9. Вычисление степени гидролиза соли.

Задача 1. Определите степень гидролиза $0,001N$ раствора соли CH_3COOK и pH этого раствора, если константа диссоциации уксусной кислоты $1,754 \cdot 10^{-5}$.

Решение. Степень и константа гидролиза связаны между собой соотношением

$$K_{\Gamma} = \frac{\beta^2 \cdot c_0}{1 - \beta}$$

Так как обычно степень гидролиза соли β значительно меньше единицы, то $K_{\Gamma} = \beta^2 c_0$, откуда

$$\beta = \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{c_0}} \quad (30)$$

K_{Γ} определяется из выражения (13):

$$K_{\Gamma} = \frac{K_W}{K_D} = \frac{10^{-14}}{1,754 \cdot 10^{-10}} = 5,7 \cdot 10^{-10}.$$

Поскольку молярная и нормальная концентрации CH_3COOK совпадают, то

$$\beta = \sqrt{\frac{5,7 \cdot 10^{-10}}{10^{-3}}} = 7,55 \cdot 10^{-4}.$$

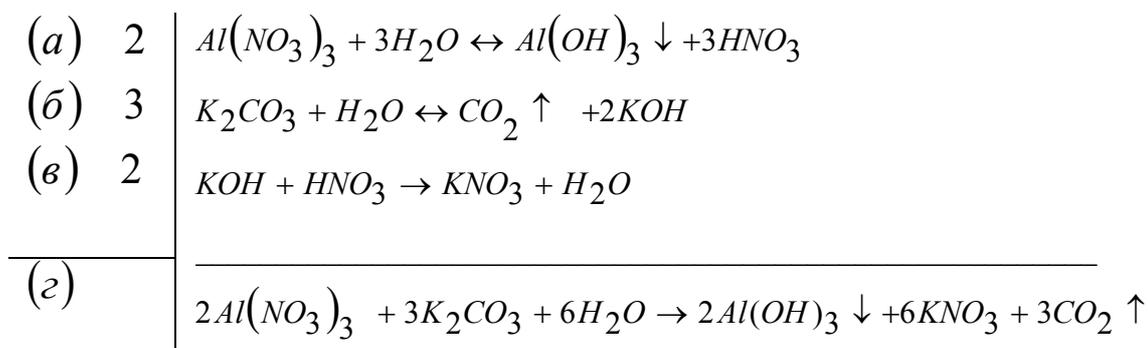
pH рассчитывается в соответствии с уравнением (20)

$$pH = pK_W - \lg \sqrt{K_{\Gamma} c_0} = 14 - \lg \sqrt{5,7 \cdot 10^{-10} \cdot 10^{-3}} = 14 - 6,1 = 7,9.$$

Пример 10. Совместный гидролиз солей.

Задача 1. Обоснуйте, почему совместный гидролиз водного раствора солей $Al(NO_3)_3$ и K_2CO_3 необратим и предложите продукты совместного гидролиза.

Решение. Каждая из указанных солей гидролизуются согласно уравнениям:



В результате этих процессов образуется пара кислота – основание ($HNO_3 + KOH$), которые вступают между собой в необратимую реакцию нейтрализации (в). Это обуславливает необратимость реакций (а) и (б). Суммирование левых и правых частей уравнений реакций (а), (б) и (в) приводит к стехиометрическому уравнению совместного гидролиза двух солей (г).

Пример 11. Определение жесткости воды.

Задача 1. Вычислите жесткость воды, зная, что в 500 л воды содержится 202,5 г $Ca(HCO_3)_2$.

Решение. В 1 л воды содержится $202,5 \text{ г} : 500 = 0,405 \text{ г } Ca(HCO_3)_2$, что составляет $0,405 : 81 = 0,005 \text{ моль/л}$ (81 г/моль – эквивалентная масса $Ca(HCO_3)_2$). Следовательно, жесткость воды равна 5 ммоль экв/л.

Пример 12. Определение содержания соли по жесткости воды.

Задача 1. Сколько граммов $CaSO_4$ содержится в 1 м^3 воды, если жесткость, обусловленная присутствием этой соли, равна 4 ммоль экв / л?

Решение. Молярная масса $CaSO_4$ равна 136,14 г/моль; молярная масса эквивалента равна $136,14 : 2 = 68,07 \text{ (г/моль)}$. В 1 м^3 воды жесткостью 4 ммоль экв/л содержится $4 \cdot 1000 = 4000 \text{ ммоль}$, или $4000 \cdot 68,07 = 272280 \text{ мг} = 272,28 \text{ г } CaSO_4$.

Пример 13. Определение количества реагента для устранения жесткости воды.

Задача 1. Какую массу соды необходимо добавить к 500 мл воды, чтобы устранить ее жесткость, равную 5 ммоль экв / л?

Решение. Количество вещества эквивалентов солей, содержащихся в 500 мл воды, составляет

$$v_3(\text{солей}) = \frac{Ж \cdot V}{1000} = \frac{5 \cdot 500}{1000} = 2,5 \text{ ммоль}$$

Согласно закону эквивалентов

$$v_3(Na_2CO_3) = v_3(\text{солей}) = 2,5 \text{ ммоль}$$

Массу Na_2CO_3 определяем по формуле:

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \nu_{\text{Э}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot M_{\text{Э}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 2,5 \cdot 10^{-3} \cdot 53 = 0,1325 \text{ г}$$

Пример 14. Определение жесткости воды по известному количеству реагента, необходимого для устранения жесткости.

Задача 1. Вычислите карбонатную жесткость воды, зная, что на титрование 100 мл этой воды, содержащей гидрокарбонат кальция, потребовалось 6,25 мл 0,08N раствора HCl.

Решение. В соответствии с законом эквивалентов

$$\nu_{\text{Э}}(\text{HCl}) = \nu_{\text{Э}}(\text{солей}).$$

Количество вещества эквивалентов HCl определяем по формуле:

$$\nu_{\text{Э}}(\text{HCl}) = c_{\text{н}} \cdot V = 0,08 \cdot 0,00625 = 0,0005 \text{ моль экв.}$$

Поскольку $\nu_{\text{Э}}(\text{солей}) = \nu_{\text{Э}}(\text{HCl}) = 0,005$, то

$$Ж = \frac{\nu_{\text{Э}}(\text{солей}) \cdot 1000}{V} = \frac{0,0005}{0,1} \cdot 1000 = 5 \text{ ммоль экв/л.}$$

1.7. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Окислительно-восстановительные реакции – это реакции, сопровождающиеся изменением степени окисления атомов элементов, входящих в состав реагирующих веществ.

В окислительно-восстановительных реакциях как минимум изменяется степень окисления двух элементов, входящих в состав окислителя и восстановителя. В более сложных случаях функцию окислителя или восстановителя могут выполнять два или более элементов.

Любая окислительно-восстановительная реакция – единый взаимосвязанный процесс. Окисление приводит к повышению степени окисления восстановителя, а восстановление – к ее понижению у окислителя. Соответственно окислитель, функцию которого выполняет атом, молекула или ион, принимает электроны в ходе окислительно-восстановительной реакции, а восстановитель – отдает их.

При составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций в основном используют 2 метода: метод электронного баланса и метод электронно-ионного баланса.

Метод электронного баланса реализуется в несколько стадий:

- 1) установление формул исходных веществ и продуктов реакции;
- 2) определение степеней окисления элементов в реагентах и продуктах реакции;
- 3) определение числа электронов, отданных восстановителем и принятых окислителем;
- 4) определение коэффициентов перед формулами реагентов и продуктов реакции.

Метод электронно-ионного баланса более универсален по сравнению с методом электронного баланса и имеет неоспоримое преимущество при подборе коэффициентов во многих окислительно-восстановительных реакциях, особенно протекающих с участием органических соединений, в которых процедура определения степеней окисления является очень сложной. Составление уравнений этим методом осуществляется через ряд стадий:

- 1) определение окислителя и восстановителя, а также продуктов окисления и восстановления;
- 2) составление ионно-молекулярных уравнений полуреакций (окисления и восстановления) с учетом электронов;
- 3) определение на основе требования электронного баланса коэффициентов перед строками уравнений полуреакций;
- 4) суммирование левых и правых частей уравнений полуреакций и составление на этой основе уравнения окислительно-восстановительной реакции в ионно-молекулярной форме;
- 5) переход от ионно-молекулярной формы окислительно-восстановительной реакции к молекулярной.

При реализации этой последовательности необходимо придерживаться ряда правил. К ним относятся:

1) Участники реакции (реагенты и продукты) записываются в уравнениях полуреакций в той форме, в которой они присутствуют в растворе. Например, если в качестве окислителя используется сильный электролит дихромат калия, то в качестве окислителя в уравнении полуреакции записывают анион $Cr_2O_7^{2-}$, реально присутствующий в растворе и осуществляющий функцию окисления. В то же время восстановитель, сульфид железа (II) FeS , записывается в молекулярной форме, поскольку он нерастворим и практически не диссоциирует на ионы. То же самое справедливо для газообразных участников реакции.

2) Если между реагентами и продуктами в уравнениях полуреакций происходит перераспределение кислорода, то для осуществления такого перераспределения используется:

- в кислой среде пара $H^+ - H_2O$;
- в нейтральной среде пары $H_2O - H^+$, $H_2O - OH^-$;
- в щелочной среде пара $OH^- - H_2O$.

При этом в случае нейтральной среды в левой части уравнений полуреакций всегда должна фигурировать вода.

3) В уравнениях полуреакций помимо баланса элементов должен соблюдаться зарядовый баланс, который устанавливается путем прибавления к левой части уравнения или вычитания из нее соответствующего количества электронов.

4) При переходе от ионно-молекулярной к молекулярной форме уравнения следует иметь в виду, что добавление в левую часть уравнения новых частиц (например, к дихромат-аниону $Cr_2O_7^{2-}$ добавляют стехиометрическое количество противоионов K^+ или Na^+), эти частицы должны быть перенесены и в правую часть.

Принципиальная возможность осуществления окислительно-восстановительных реакций в стандартных условиях выявляется на основе разности электродных потенциалов окислителя и восстановителя

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi_{\text{окисл}}^{\circ} - \varphi_{\text{восст}}^{\circ} \quad (1)$$

связанной с изменением энергии Гиббса соотношением

$$\Delta G = -nF\Delta\varphi \quad (2)$$

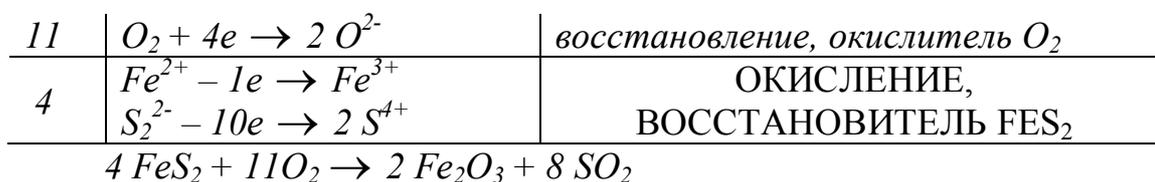
Из последнего выражения следует, что процесс принципиально осуществим при $\Delta\varphi > 0$ ($\Delta G < 0$) и наоборот, процесс невозможен при $\Delta\varphi < 0$ ($\Delta G > 0$).

Примеры решения типовых задач.

Пример 1. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций методом электронного баланса.

Задача 1. Составьте уравнение окислительно-восстановительной реакции окисления дисульфида серы (II) кислородом.

Решение. Продуктами этой реакции являются SO_2 и Fe_2O_3 . Соответственно степень окисления железа изменяется от +2 до +3, степень окисления серы – от –1 до +4, степень окисления кислорода – от 0 до –2. Можно видеть, что функцию восстановителя в этой реакции выполняют совместно Fe^{2+} и S_2^{2-} , функцию окислителя – O_2 . В этой связи представим реакции окисления и восстановления схемой:

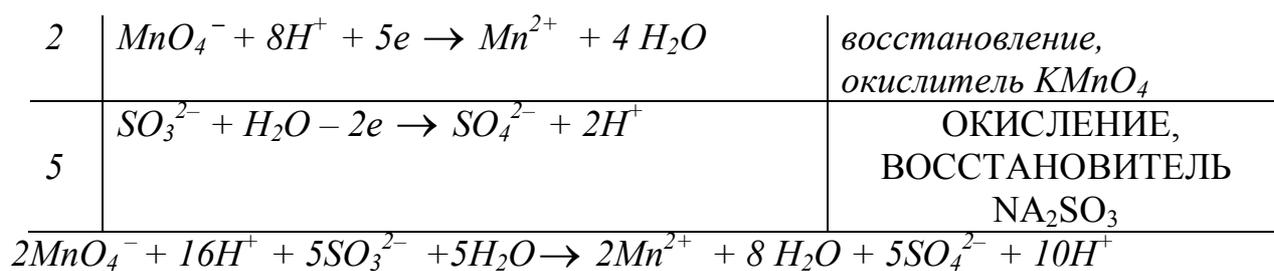


По числу принятых кислородом и отданных FeS_2 электронов определяем коэффициенты перед окислителем и восстановителем. С учетом поэлементного баланса находим коэффициенты перед формулами продуктов реакции.

Пример 2. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций методом электронно-ионного баланса.

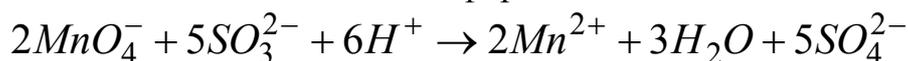
Задача 1. Составьте уравнение окислительно-восстановительной реакции между перманганатом калия и сульфитом натрия в среде серной кислоты.

Решение. $KMnO_4$ и Na_2SO_3 – сильные электролиты, поэтому в растворе они практически полностью диссоциируют на ионы. Окисляющим началом является анион MnO_4^- , в котором марганец находится в степени окисления +7. В то же время у серы в сульфит-анионе имеется ресурс окисления до сульфат-аниона, поэтому он является восстановителем. Известно, что в кислой среде перманганат-анион восстанавливается до Mn^{2+} . Поэтому уравнения полуреакций записываются в виде:



Можно видеть, как пара $H^+ - H_2O$ осуществляет перераспределение кислорода между реагентами и продуктами реакции.

Коэффициенты перед строками уравнений полуреакций отражают требования электронного баланса: количество электронов, принятых окислителем должно быть равно количеству электронов, отданных восстановителем. Суммирование левых и правых частей уравнений реакций с учетом умножения их на указанные коэффициенты дает уравнение окислительно-восстановительной реакции в ионно-молекулярной форме, приведенное под чертой. Сокращение подобных членов в этом уравнении приводит к более компактной его форме

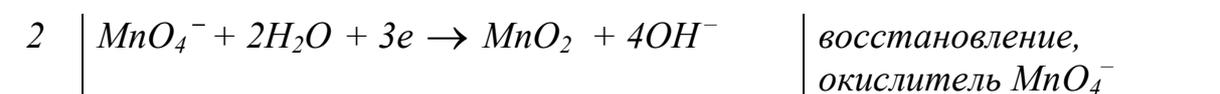


Переход к молекулярной форме приводит к окончательному виду уравнения: $2KMnO_4 + 5Na_2SO_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + 3H_2O + 5Na_2SO_4 + K_2SO_4$.

Пример 3. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций, протекающих в нейтральной среде.

Задача 1. Составьте уравнение окислительно-восстановительной реакции между сульфатом марганца(II) и перманганатом калия.

Решение. Продуктом этой реакции является MnO_2 , следовательно, в роли окислителя выступает анион MnO_4^- , а восстановителя – Mn^{2+} . Составляем уравнение полуреакции, учитывая, что в левой части этих уравнений в качестве перераспределителя кислорода выступает вода.

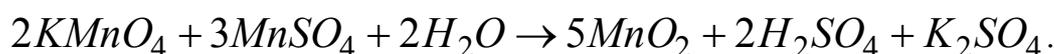


3	$Mn^{2+} + 2H_2O - 2e \rightarrow MnO_2 + 4H^+$	окисление, восстановитель Mn^{2+}
$2MnO_4^- + 10H_2O + 3Mn^{2+} \rightarrow 5MnO_2 + 8OH^- + 12H^+$		

Суммирование левых и правых частей уравнений полуреакций с учетом умножения их строк на приведенные коэффициенты дает ионно-молекулярное уравнение, представленное под чертой. С учетом того, что рекомбинация $8H^+$ и $8OH^-$ в правой части этого уравнения дает 8 молекул воды, сокращаем воду в левой и правой частях и получаем уравнение



Переход к молекулярной форме приводит к окончательному виду уравнения:

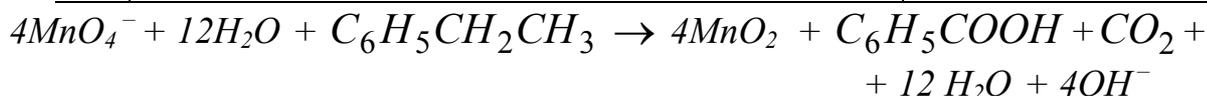


Пример 4. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций с участием органических соединений.

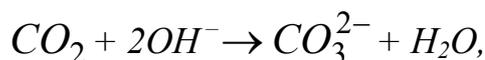
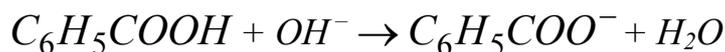
Задача 1. Составьте уравнение реакции окисления этилбензола перманганатом калия в нейтральной среде.

Решение. Роль окислителя в этой реакции выполняет перманганат-анион, а восстановителя – этилбензол, $C_6H_5CH_2CH_3$. В нейтральной среде перманганат-анион переходит в MnO_2 , а этилбензол деструктивно окисляется до бензойной кислоты и углекислого газа. В этой связи уравнение полуреакций записывается в виде

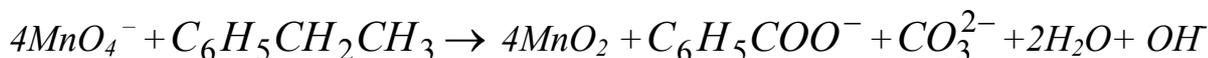
4	$MnO_4^- + 2H_2O + 3e \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$	восстановление, окислитель MnO_4^-
1	$C_6H_5CH_2CH_3 + 4H_2O - 12e \rightarrow$ $C_6H_5COOH + CO_2 + 12H^+$	окисление, восстановитель $C_6H_5CH_2CH_3$



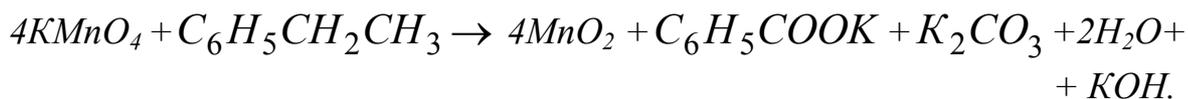
Сокращая воду в левой и правой частях полученного уравнения и учитывая взаимодействия



приходим к уравнению



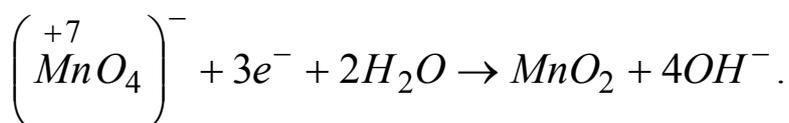
Переходим к молекулярной форме уравнения:



Пример 5. Определение окислительно-восстановительных молярных масс эквивалентов.

Задача 1. Чему равен эквивалент окислителя в реакции $KMnO_4 + KNO_2 + H_2O \rightarrow KNO_3 + MnO_2 + KOH$?

Решение. Молярная масса эквивалента окислителя (восстановителя) равна его молярной массе, деленной на число принятых (или отданных) электронов. В приведенной реакции окислителем является $KMnO_4$ ($M_r=158$, $M=158\text{г/моль}$), а процесс восстановления идет по схеме



Следовательно, молярная масса эквивалента окислителя равна

$$M_э(KMnO_4) = \frac{M}{3} = \frac{158,0}{3} = 52,66 \text{ (г/моль)}.$$

Пример 6. Определение направления окислительно-восстановительной реакции по величине окислительно-восстановительных потенциалов (Red-Ох-потенциалов).

Задача 1. Возможно ли в качестве окислителя в кислой среде использовать $K_2Cr_2O_7$ в следующих процессах при стандартных условиях:

- $2F^- - 2e^- \rightarrow F_2^0, \varphi^0 = +2,85\text{В};$
- $2Cl^- - 2e^- \rightarrow Cl_2, \varphi^0 = +1,36\text{В};$
- $2Br^- - 2e^- \rightarrow Br_2, \varphi^0 = +1,06\text{В};$
- $2I^- - 2e^- \rightarrow I_2, \varphi^0 = +0,54\text{В}.$

Стандартный окислительно-восстановительный потенциал системы

$$\varphi_{Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ / 2Cr^{3+} + 7H_2O}^0 = 1,33\text{В}.$$

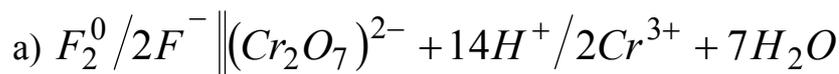
Решение. Для определения направления окислительно-восстановительной реакции необходимо определить ЭДС (ΔE , $\Delta\varphi$):

$$\Delta E = \varphi_{окисл}^0 - \varphi_{восст}^0,$$

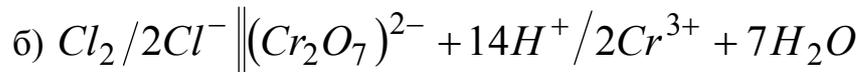
где $\varphi_{окисл}^0$ – потенциал окислителя; $\varphi_{восст}^0$ – потенциал восстановителя.

Реакция возможна, если ΔE ($\Delta\varphi$) > 0 .

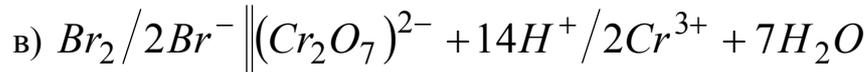
Для выяснения возможности протекания окислительно-восстановительных реакций определяем ЭДС следующих систем:



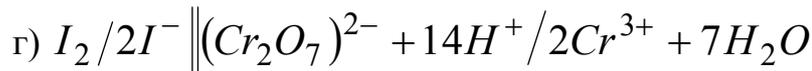
$$\Delta E = 1,33 - 2,85 = -1,52 \text{ В;}$$



$$\Delta E = 1,33 - 1,36 = -0,03 \text{ В;}$$

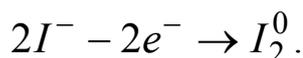
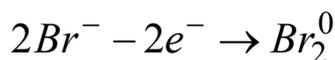


$$\Delta E = 1,33 - 1,06 = +0,27 \text{ В;}$$



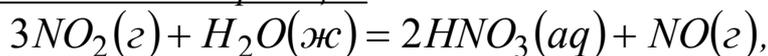
$$\Delta E = 1,33 - 0,54 = +0,79 \text{ В.}$$

Таким образом, дихромат калия $K_2Cr_2O_7$ может быть использован в качестве окислителя только для процессов:



Пример 7. Определение возможности протекания окислительно-восстановительной реакции по величине изменения энергии Гиббса (изобарно-изотермического потенциала).

Задача 1. Определите возможность протекания окислительно-восстановительной реакции

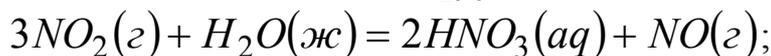


если стандартные значения энергии Гиббса равны:

$$\Delta G_{298}^0 NO_2(г) = 51,84 \text{ кДж/моль; } \Delta G_{298}^0 H_2O(ж) = -237,5 \text{ кДж/моль;}$$

$$\Delta G_{298}^0 HNO_3(ақ) = -79,91 \text{ кДж/моль; } \Delta G_{298}^0 NO(г) = +86,69 \text{ кДж/моль.}$$

Решение. Определяем ΔG_{298}^0 процесса



$$\begin{aligned} \Delta G_{298}^0 &= 2\Delta G_{298}^0 HNO_3(ақ) + \Delta G_{298}^0 NO(г) - 3\Delta G_{298}^0 NO_2(г) - \Delta G_{298}^0 H_2O(ж) = \\ &= 2(-79,91) + 86,69 - 3(51,84) - (-237,5) = 8,65 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

ТАК КАК $\Delta G_{298}^0 > 0$, то протекание данной реакции возможно только в обратном направлении, т.е. справа налево.

1.8. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Электрохимическими процессами называют процессы взаимного превращения химической и электрической форм энергии.

Электрохимические процессы можно разделить на две основные группы:

- 1) процессы превращения химической энергии в электрическую (в гальванических элементах);
- 2) процессы превращения электрической энергии в химическую (электролиз).

Простейшая электрохимическая система состоит из двух электродов, соединенных друг с другом металлическим проводником (внешней цепи) и ионного проводника между ними (растворы или расплавы электролитов).

1.8.1. Гальванические элементы

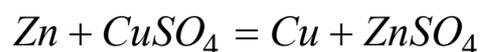
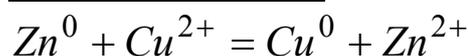
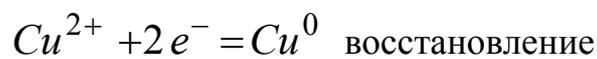
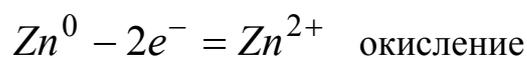
При окислительно-восстановительных реакциях происходит переход электронов от восстановителя к окислителю. Эту реакцию можно проводить таким образом, чтобы процессы окисления и восстановления были пространственно разделены, а электроны перемещались от восстановителя к окислителю по внешней цепи.

Устройства, при помощи которых химическая энергия превращается в электрическую, называются *гальваническими элементами*, или *химическими источниками электрической энергии*.

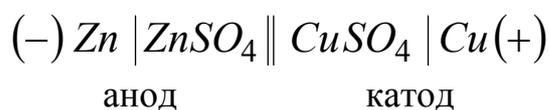
Одним из первых гальванических элементов был сконструирован гальванический элемент Якоби-Даниэльса. Это устройство состоит из двух электродов - металлических пластин (цинковой и медной), помещённых в раствор электролитов (солей цинка и меди), разделенных пористой перегородкой, и соединённых проводником.

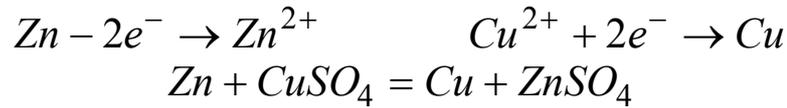
Электрод, на котором протекает процесс окисления, называется *анодом*.

Электрод, на котором протекает процесс восстановления, называется *катодом*.



Используют специальную форму записи гальванического элемента, в которой указывают анод, поверхность раздела, первый электролит, электролитический ключ, второй электролит, катод и направление движения электронов во внешней цепи:





Т.о., цинковая пластина начинает растворяться, а на медной пластине начинает осаждаться медь, пока равновесие не восстановится.

Электрический ток, протекающий по внешней цепи, может совершать полезную работу, которая равна произведению количества прошедшего электричества на напряжение:

$$A_{max} = nF\Delta E,$$

где: n – число электронов, участвующих в окислительно-восстановительном процессе;

F – число Фарадея ($F = 96500$ Кл/моль);

ΔE – электродвижущая сила гальванического элемента (ЭДС).

В то же время максимальная полезная работа равна изменению свободной энергии Гиббса реакции: $A_{max} = -\Delta G$.

Работа гальванического элемента процесс *самопроизвольный* ($\Delta G < 0$).

$$\Delta G = -nF\Delta E$$

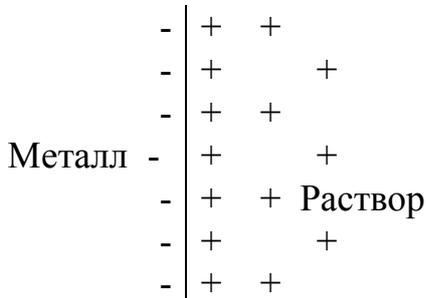
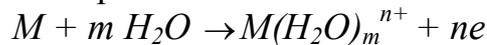
ЭДС гальванического элемента – это максимальное значение напряжения гальванического элемента.

$$\Delta E = \varphi_k - \varphi_a,$$

где: φ_k – электродный потенциал катода;

φ_a – электродный потенциал анода.

Электродные потенциалы возникают на границе раздела фаз *металл – электролит*. При погружении металла в раствор, содержащий одноименный ион, начинается сложное взаимодействие металла с компонентами раствора, в результате чего происходит окисление металла, и его гидратированные ионы переходят в раствор, оставляя в металле электроны, заряд которых не скомпенсирован положительно заряженными ионами в металле:

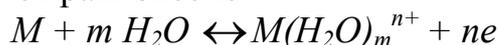


Металл становится заряженным отрицательно, а раствор – положительно. Положительно заряженные ионы из раствора притягиваются к отрицательно заряженной поверхности металла, в результате чего на границе металл–раствор возникает двойной электрический слой (рис.1). Между металлом и раствором возникает разность потенциалов, которая называется *электродным потенциалом*.

Рис.1 Строение двойного электрического слоя на границе раздела металл–раствор

Наряду с окислением металла протекает обратная реакция – восстановления ионов металла до атомов. При некотором значении

электродного потенциала, который называется равновесным электродным потенциалом, устанавливается равновесие



или без учета гидратационной воды: $M \leftrightarrow M^{n+} + ne$.

Определить абсолютные значения электродных потенциалов невозможно. Их можно только сравнивать.

В качестве электрода сравнения используется так называемый *водородный электрод* (рис.2), потенциал которого при стандартных условиях

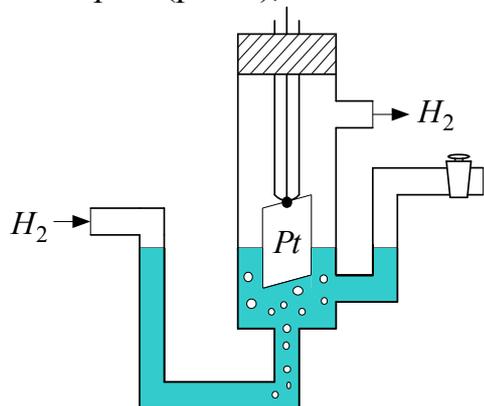
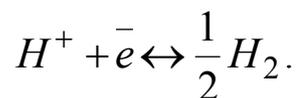


Рис.2 Схема водородного электрода

($p=101,325\text{КПа}$; $T=298\text{К}$; активность ионов в растворе 1 моль/л) принят равным нулю. Газообразный водород не проводит электрического тока, но, адсорбируясь на платиновой поверхности в кислой среде, образует электрод, аналогичный металлическому. Водород в виде ионов переходит в раствор, и устанавливается равновесие



При измерении электродных потенциалов металлов составляют гальванический элемент из водородного электрода сравнения (анод) и исследуемого металлического электрода (катод) при *стандартных условиях*. Измеряемая в этом случае ЭДС гальванического элемента

$$\Delta E = \varphi_{\text{катода}} - \varphi_{\text{анода}} \quad (\Delta E = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}})$$

при $\varphi_{H_2/2H^+}^0 = 0$ отвечает *стандартному электродному потенциалу металла* $\varphi_{Me/Me^{n+}}^0$.

Стандартные электродные потенциалы металлов сведены в таблицу (ряд напряжений) (см. табл. 5). При значениях активностей, отличных от 1 моль/л, равновесные электродные потенциалы рассчитываются по уравнению Нернста:

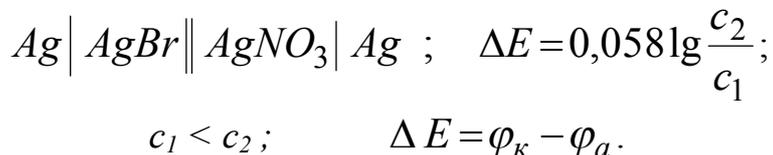
$$\varphi_{Me/Me^{n+}} = \varphi_{Me/Me^{n+}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{Me^{n+}},$$

где: $a_{Me^{n+}}$ – активность ионов металла в растворе;
 R – универсальная газовая постоянная.

При небольших концентрациях растворов, применяемых в лабораториях, активность можно заменить концентрацией и после подстановки значений констант и параметров получить расчетное уравнение в виде

$$\varphi_{Me/Me^{n+}} = \varphi_{Me/Me^{n+}}^0 + \frac{0,058}{n} \lg c_{Me^{n+}}.$$

Зависимость электродных потенциалов от концентрации широко используют для определения многих важнейших констант: произведения растворимости, константы нестойкости, ионного произведения воды, pH водных растворов. Для этих целей используют концентрационные цепи, в которых материал электродов одинаков, а отличны лишь концентрации растворов электролитов, содержащих соответствующие катионы. Например:

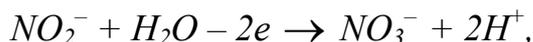


Можно построить совершенно аналогичную окислительно-восстановительную цепь с участием только ионов в каждом из процессов окисления и восстановления, при этом электроды инертные, а продукты реакции остаются в растворе и не выделяются на электродах. Например, в гальваническом элементе типа

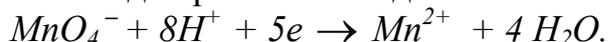


переход электронов осуществляется от электрода с KNO_2 к электроду с $KMnO_4$, о чем свидетельствует измеритель напряжения. Для того чтобы составить уравнение электродной реакции, можно воспользоваться электронно-ионным способом, включая в уравнение только участвующие в реакции ионы, которые образуются при диссоциации сильного электролита, и молекулы слабых электролитов, в том числе воды. Уравнивание следует производить путем прибавления или отнятия молекул воды (ионов OH^- или H^+ для щелочной или кислой среды соответственно).

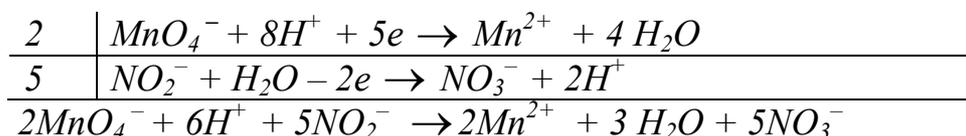
В приведенном примере анодом будет электрод с NO_2^- , а катодом – электрод с MnO_4^- в водном растворе. Поэтому реакция окисления на аноде записывается в виде



реакция восстановления на катоде принимает вид



Суммирование обеих полуреакций с учетом баланса электронов дает уравнение реакции в ионном виде:

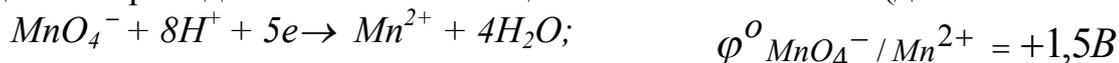


или в молекулярном виде:



Величина потенциала каждого электрода может быть определена его сравнением с водородным электродом. Так как окислительно-восстановительные потенциалы зависят от концентраций, то такое сравнение

принято проводить при концентрациях окисленной и восстановленной форм, равных 1 моль/л. В таблице стандартных окислительно-восстановительных потенциалов приводятся только потенциалы восстановления (для окислителя):



Электродная реакция, характеризующаяся меньшей величиной потенциала, определяет восстановитель и переписывается в обратном направлении; при этом знак потенциала меняется на обратный. Суммируя электродные потенциалы, можно определить величину ЭДС элемента, положительное значение которой подтверждает возможность самопроизвольного протекания реакции. По найденной величине ΔE можно рассчитать ΔG и по уравнению изотермы Вант-Гоффа определить константу равновесия K , величина которой однозначно характеризует глубину протекания процесса.

Зависимость восстановительного потенциала от концентрации ионов определяемая уравнением Нернста, а именно:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,058}{n} \lg \frac{c_{окисл.}}{c_{восст.}}$$

включает концентрацию тех ионов, которые написаны в уравнении электродной реакции, характеризующейся восстановительным потенциалом, после знака равенства ($c_{восст.}$) или перед знаком равенства ($c_{окисл.}$). Концентрации окисленных и восстановленных форм ставятся в степени их стехиометрических коэффициентов. Так, для потенциала электродов в приведенном выше случае следует записать

$$\varphi^0_{MnO_4^- / Mn^{2+}} = \varphi^0 + 0,058 \lg \frac{[MnO_4^-] \cdot [H^+]^8}{[Mn^{2+}]};$$

$$\varphi^0_{NO_2^- / NO_3^-} = \varphi^0 + 0,058 \lg \frac{[NO_3^-] \cdot [H^+]^2}{[NO_2^-]}.$$

Окислительные свойства молекул или ионов тем сильнее, чем больше их потенциалы по алгебраической величине. Соотношения:

$$-nF\Delta E^0 = \Delta G^0 = -RT \ln K = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

позволяют вычислить изменения свободной энергии ΔG^0 , энтальпии ΔH^0 , энтропии ΔS^0 и константу равновесия электрохимического процесса K по известным значениям E^0 и T . Для этого достаточно знать равновесные ЭДС элементов хотя бы при двух температурах и решить систему из двух уравнений с двумя неизвестными.

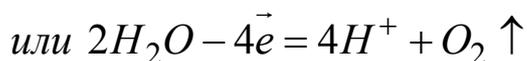
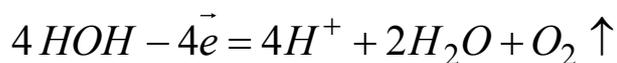
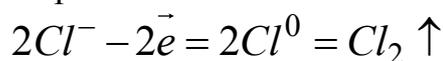
1.8.2. Электролиз

ЭЛЕКТРОЛИЗОМ называют окислительно-восстановительные реакции, протекающие на электродах при прохождении электрического тока через растворы или расплавы электролитов.

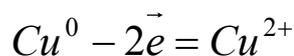
При электролизе электрод, соединенный с отрицательным полюсом внешнего источника постоянного тока, называется **катодом** (на нем идет *восстановление*), соединенный с положительным полюсом источника тока – **анодом** (на нем идет *окисление*).

В любом растворяемом в воде электролите под влиянием полярных молекул воды или под влиянием нагрева безводного электролита наблюдается процесс диссоциации его молекул на ионы. Поэтому при погружении в электролит электродов, соединенных с источником тока, происходит направленное перемещение ионов: катионов (положительно заряженных ионов) к катоду, анионов (отрицательно заряженных ионов) - к аноду. Например, при электролизе раствора или расплава хлорида натрия ($NaCl$) ионы Na^+ перемещаются к катоду (K^-), а ионы Cl^- – к аноду (A^+).

Различают растворимые и нерастворимые аноды. К первым относятся аноды, изготовленные из угля, графита или благородных металлов (золота, платины, палладия и т.п.). В этом случае к анодам перемещаются анионы кислотных остатков, и протекает соответствующий окислительный процесс. Например:



К растворимым анодам относятся аноды, изготовленные из любых металлов, кроме благородных. В этом случае происходит окисление (растворение) самого анода. Например, на медном аноде протекает следующий процесс:



Для решения вопроса о составе полученных при электролизе продуктов необходимо учесть порядок восстановления катионов на катоде и анионов на аноде. Восстанавливающийся на катоде катион называется окислителем, окисляющийся анион – восстановителем.

Руководствуясь вторым началом термодинамики, таблицей стандартных электродных потенциалов металлов и ее свойствами, утверждающими, что окислительная способность катионов возрастает сверху вниз, а восстановительная способность атомов металлов – снизу вверх, в простейших случаях можно установить следующий порядок восстановления катионов на катоде.

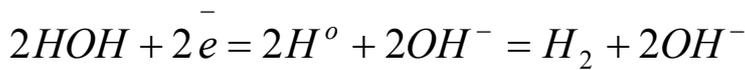
В первую очередь восстанавливаются катионы металлов с наиболее положительными значениями стандартных электродных потенциалов (от золота до сурьмы включительно). Например:



Во вторую очередь преимущественно восстанавливаются катионы металлов, занимающих в ряду напряжений среднее положение (от вольфрама до марганца). Например:



Вместо всех остальных активных металлов, расположенных выше марганца, восстанавливаются молекулы воды с образованием на катоде газообразного водорода $\left(\varphi_{2H^+(10^{-7} \text{ моль/л}) / H_2}^0 = -0,413B \right)$, что связано с большим перенапряжением восстановления указанных металлов:



Пользуясь рядом стандартных окислительно-восстановительных потенциалов, можно приближённо установить порядок окисления анионов на аноде:

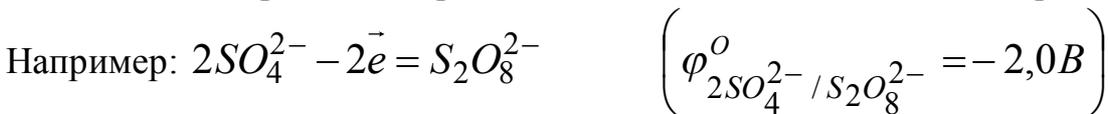
- В первую очередь окисляются анионы бескислородных кислот (S^{2-} , I^- , Br^- , Cl^- , CN^-), за исключением иона фтора. Например:



- Во вторую очередь окисляются молекулы воды по уравнению:



- В третью очередь окисляются анионы бескислородных кислот.



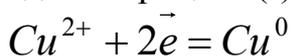
В случае растворимого анода происходит его окисление (см. выше). В случае протекания вышеперечисленных процессов по второму началу термодинамики система переходит в состояние с минимальным запасом энергии, т.е. её изобарно-изотермический потенциал G понижается ($\Delta G < 0$).

Рассмотрим примеры различных случаев электролиза.

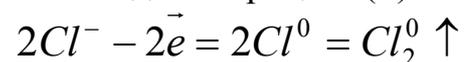
Примеры электролиза растворов электролитов с нерастворимыми анодами.

1. Электролиз раствора хлорида меди $CuCl_2 \leftrightarrow Cu^{2+} + 2Cl^-$

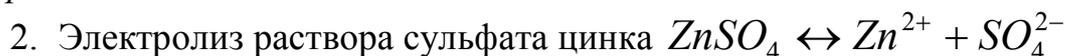
Катодный процесс (-)



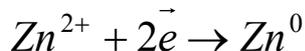
Анодный процесс (+)



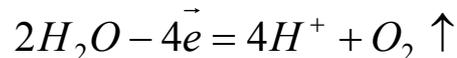
Продукты, образующиеся при электролизе на электродах в результате электрохимических реакций, называются *первичными продуктами электролиза*.



Катодный процесс (-)



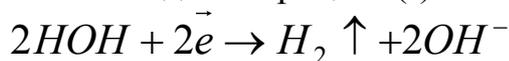
Анодный процесс (+)



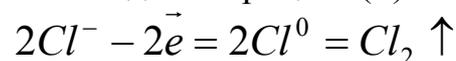
Продукты, образующиеся в растворе у электродов в результате вторичных реакций соединения, называются *вторичными продуктами электролиза*. В данном примере это образовавшаяся у анода серная кислота. Цинк и кислород, образовавшиеся на электродах, - первичные продукты электролиза.



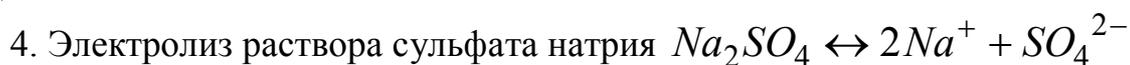
Катодный процесс (-)



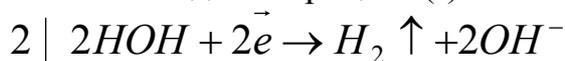
Анодный процесс (+)



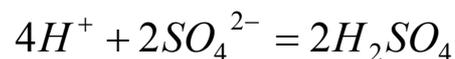
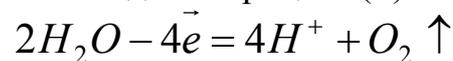
В приведённом примере первичными продуктами электролиза являются газы – водород и хлор, вторичными - гидроксид натрия, образовавшийся у катода.



Катодный процесс (-)



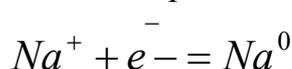
Анодный процесс (+)



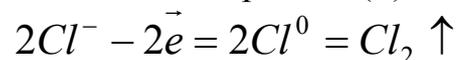
В данном случае, как и при электролизе кислородсодержащих кислот и щелочей, образуется 2 первичных (водород и кислород) и 2 вторичных (щелочь и кислота) продукта.



Катодный процесс (-)



Анодный процесс (+)



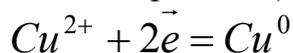
Примеры электролиза растворов электролитов с растворимыми анодами.

6. Рафинирование (очистка от примесей) анода, изготовленного из меди с примесями *Zn, Sn, Ag*.

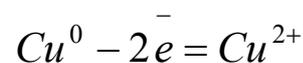
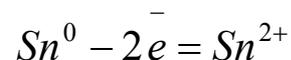
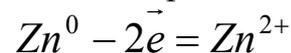
Электролитом в этом случае служит раствор соли меди, анодом – медь, загрязненная примесями, катодом – графит или пластинка из чистой меди. Прилагаемое из внешнего источника напряжение не превышает стандартный электродный потенциал меди ($\approx 0,4$ В):



Катодный процесс (-)



Анодный процесс (+)



Для растворения серебра величина используемого напряжения недостаточна, и поэтому оно в нейтральном состоянии остается на дне электролизера в виде рыхлого осадка (в шламе). Для осаждения примесей на медном катоде требуется большое перенапряжение, и поэтому они остаются в растворе.

Подобно рафинированию методом электролиза производится покрытие одного металла другим (гальваностегия), и наносятся металлические покрытия на неметаллические полупроводниковые подложки (гальванопластика).

Приведенные примеры находят широкое применение в промышленности.

Законы Фарадея. Выход продукта по току

Количество веществ, образующихся при электролизе на электродах, можно рассчитать, пользуясь двумя законами электролиза, установленными Фарадеем в 1833 г. которые с учетом современной терминологии можно сформулировать в следующем виде:

1) количество вещества, испытавшего электрохимические превращения на электроде, прямо пропорционально количеству прошедшего электричества;

2) массы прореагировавших на электродах веществ при постоянном количестве электричества относятся друг к другу как молярные массы их эквивалентов.

Для расчетов используют математическое выражение обобщенного закона Фарадея:

$$m = \frac{\mathcal{E}}{F} \cdot I \cdot t = \frac{M}{n \cdot F} \cdot I \cdot t = K \cdot I \cdot t ,$$

где: \mathcal{E} – эквивалентная масса вещества (молярная масса эквивалента);

F – постоянная Фарадея, равная 96500 Кл/моль;

I – сила тока, А;

t – время проведения электролиза, с;

M – молярная масса вещества;

n – число отданных или принятых электронов;

K – электрохимический эквивалент вещества.

Практический расход тока при электролизе вследствие протекания побочных процессов (взаимодействие полученных веществ с электродом или электролитом) превышает его количество, рассчитанное согласно закону

Фарадея. Следовательно, практическая масса полученных веществ отличается от теоретически рассчитанной. Отношение массы практически полученного вещества к теоретически рассчитанной массе, выраженное в процентах, называется выходом вещества по току:

$$\eta = \frac{m(\text{практ.})}{m(\text{теорет.})} \cdot 100\% = \frac{m(\text{практ}) \cdot 96500}{\text{Э}It} \cdot 100\%.$$

Примеры решения типовых задач.

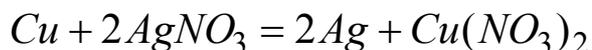
Пример 1. Ряд активности металлов, электродных потенциалов.

Задача 1. Медная пластинка массой 10 г была погружена в раствор нитрата серебра, затем промыта водой и высушена. Масса ее оказалась равной 11,0 г. Сколько серебра из раствора выделилось на пластинке?

Решение. Для решения этой задачи необходимо знать стандартные электродные потенциалы металлов, т.е. место их в ряду напряжений (ряду активности металлов Бекетова).

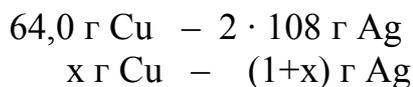
$$\varphi_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^{\circ} = +0.34 \text{ В}; \quad \varphi_{\text{Ag}/\text{Ag}^{+}}^{\circ} = +0.80 \text{ В}.$$

Из этих положительных потенциалов стандартный электродный потенциал меди менее положителен, следовательно, пойдёт реакция вытеснения:



Для того чтобы вычислить количество серебра, выделившегося на медной пластинке, надо помнить, что медная пластинка в этой реакции и сама растворяется, теряя в массе.

Обозначим количество растворившейся меди через x г, тогда масса медной пластинки с учётом её растворения будет $(10-x)$ г, масса выделившегося серебра на основе реакции:



$$216x = 64 + 64x, \quad 152x = 64, \quad x = 0,42 \text{ г}.$$

Таким образом, в течение реакции растворилось 0,42 г меди и выделилось $1,0 + 0,42 = 1,42$ г серебра.

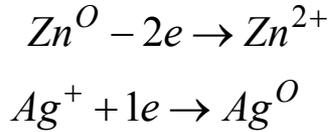
Пример 2. Работа гальванического элемента и расчёт ЭДС.

Задача 1. Напишите уравнения реакций, происходящих при работе гальванического элемента, состоящего из цинковой и серебряной пластин, опущенных в растворы своих солей с концентрацией катионов, равной 1 моль/л.

Решение. Стандартные электродные потенциалы цинкового и серебряного электродов соответственно равны:

$$\varphi_{Zn^0/Zn^{2+}}^0 = -0,76 \text{ В}; \quad \varphi_{Ag^0/Ag^+}^0 = +0,80 \text{ В}.$$

Металл, имеющий более отрицательное значение электродного потенциала при работе гальванического элемента, является анодом. В данном случае протекают реакции:



т.е. цинк, являясь анодом, растворяется при работе гальванического элемента, а серебро осаждается в виде металла на катоде. ЭДС гальванического элемента равна

$$\Delta E = \varphi_{\text{катода}}^0 - \varphi_{\text{анода}}^0 = \varphi_{Ag^0/Ag^+}^0 - \varphi_{Zn^0/Zn^{2+}}^0 = +0,8 - (-0,76) = 1,56 \text{ В}.$$

Пример 3. Зависимость электродных процессов от концентрации.

Задача 1. Рассчитайте, чему равна ЭДС элемента, составленного из медной и магниевой пластин, опущенных в растворы своих солей, если концентрация катиона у анода равна 0,1 моль/л, а у катода – 0,001 моль/л.

Решение. Стандартные электродные потенциалы магниевого и медного электродов соответственно равны:

$$\varphi_{Mg^0/Mg^{2+}}^0 = -2,38 \text{ В}; \quad \varphi_{Cu^0/Cu^{2+}}^0 = +0,34 \text{ В}.$$

Следовательно, анодом будет магниевый электрод, катодом – медный. Электродный потенциал металла, опущенного в раствор с любой концентрацией катиона в растворе, определяют по формуле Нернста:

$$\varphi_{Me/Me^{n+}} = \varphi_{Me^0/Me^{n+}}^0 + \frac{0,058}{n} \lg c_{Me^{n+}},$$

где: c – концентрация катиона, моль/л;

n – число электронов, принимающих участие в реакции.

Отсюда потенциал магниевого электрода

$$\varphi_{\text{восст.}} = -2,38 + \frac{0,058}{2} \lg 10^{-1} = -2,38 + 0,029(-1) = -2,409 \text{ В}.$$

Потенциал медного электрода

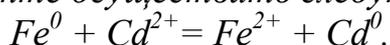
$$\varphi_{\text{окисл.}} = +0,34 + \frac{0,058}{2} \lg 10^{-3} = +0,34 + 0,029(-3) = +0,253 \text{ В}.$$

Тогда для гальванического элемента

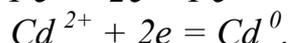
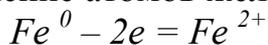
$$\Delta E = \varphi_{\text{окисл.}}^0 - \varphi_{\text{восст.}}^0 = \varphi_{Cu^0/Cu^{2+}}^0 - \varphi_{Mg^0/Mg^{2+}}^0 = +0,253 - (-2,409) = 2,662 \text{ В}.$$

Пример 4. Определение возможности протекания реакции в гальваническом элементе.

Задача 1. Исходя из величины стандартных электродных потенциалов и значения энергии Гиббса ΔG°_{298} , укажите, можно ли в гальваническом элементе осуществить следующую реакцию:



Решение. Надо составить схему гальванического элемента, отвечающего данной реакции. В этой реакции происходит восстановление ионов кадмия и окисление атомов железа:



Пользуясь таблицей стандартных электродных потенциалов, определяем ЭДС этого гальванического элемента:

$$\Delta E^{\circ} = \varphi^{\circ}_{\text{окисл.}} - \varphi^{\circ}_{\text{восст.}} = \varphi^{\circ}_{Cd^0 / Cd^{2+}} - \varphi^{\circ}_{Fe^0 / Fe^{2+}} = -0,40 - (-0,44) = 0,04 \text{ В.}$$

Изменение величины энергии Гиббса с величиной ЭДС связано соотношением:

$$\Delta G^{\circ}_{298} = -nF\Delta E^{\circ},$$

где: ΔG°_{298} – изменение величины энергии Гиббса;

n – число электронов, принимающих участие в реакции;

F – число Фарадея;

ΔE° – ЭДС гальванического элемента.

$$\text{Находим } \Delta G^{\circ}_{298} = -2 \cdot 96500 \cdot 0,04 = -7720 \text{ Дж.}$$

Так как $\Delta E^{\circ} > 0$, $\Delta G^{\circ}_{298} < 0$, следовательно, данную реакцию можно осуществить в гальваническом элементе. Реакция в прямом направлении идёт самопроизвольно.

Пример 5. Расчет количества вещества, выделившегося при электролизе.

Задача 1. Какая масса меди осаждается на катоде при прохождении тока силой 2 А через раствор медного купороса в течение 15 минут?

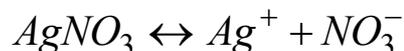
Решение. Сначала нужно узнать количество электричества, прошедшее через раствор, выразив его в кулонах ($1 \text{ Кл} = 1 \text{ А} \cdot \text{с}$). Количество электричества $Q = I\tau = 2 \cdot 15 \cdot 60 = 1800 \text{ Кл}$. Молярная масса эквивалента меди (II) равна $64,0/2 = 32 \text{ г/моль}$. Следовательно:

$$\begin{array}{r} 96500 \text{ Кл} - 32 \text{ г} \\ 1800 \text{ Кл} - x \text{ г} \\ \hline x = \frac{1800 \cdot 32}{96500} = 0,60 \text{ г Cu} \end{array}$$

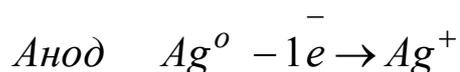
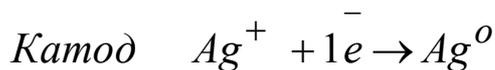
Пример 6. Определение электрохимического эквивалента и выхода по току.

Задача 1. При электролизе водного раствора $AgNO_3$ в течение 50 минут при силе тока 3А выделилось 9,6 г серебра. Электролиз проводился с растворимым анодом. Напишите уравнение реакций катодного и анодного процессов и определите электрохимический эквивалент серебра в г/Кл и г/А·ч и выход по току.

Решение. Нитрат серебра диссоциирует:



Процессы, протекающие на электродах:



Молярная масса эквивалента $Ag^0 = 108 \text{ г/моль}$.

Определяем массу серебра, которая выделилась бы теоретически при прохождении через раствор данного количества электричества:

$$m = \frac{MI\tau}{F} = \frac{108 \cdot 3 \cdot 50 \cdot 60}{96500} = 10,1 \text{ г}$$

Выход по току

$$\eta = \frac{m(\text{практич.})}{m(\text{теорет.})} \cdot 100\% = \frac{9,6}{10,1} \cdot 100\% = 95,35\%$$

Электрохимический эквивалент

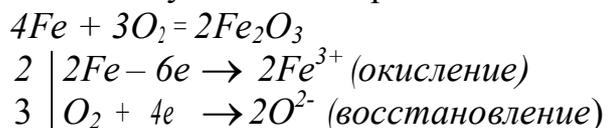
$$K = \frac{108}{96500} = 0,00112 \text{ г/Кл}; \quad K = \frac{108}{28,8} = 4,03 \text{ г/(А} \cdot \text{ч)}$$

1.9. КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ ОТ КОРРОЗИИ

Коррозией называют самопроизвольное разрушение металлов и сплавов вследствие физико–химического взаимодействия их с окружающей средой.

По механизму протекания процесса различают коррозию *химическую* и *электрохимическую*.

Химическая коррозия протекает в неэлектропроводных средах (сухая атмосфера воздуха, растворы неэлектролитов). Химическая коррозия представляет собой непосредственное взаимодействие металла с окислителем, то есть процессы окисления и восстановления протекают одновременно и на одном и том же участке поверхности:



Электрохимическая коррозия протекает в электропроводных средах: растворы электролитов, влажная атмосфера воздуха (относительная влажность воздуха больше 65%).

Наличие электропроводной среды делает возможной работу большого числа небольших по размеру гальванических элементов (микрोगальванопар). Причиной образования на поверхности металла гальванических элементов является то, что большинство технически важных металлов имеют в своем составе примеси или даже специально вводимые добавки. Поэтому отдельные участки поверхности металла имеют более положительное, другие – более отрицательное значение потенциала (электрохимическая неоднородность поверхности).

Основной причиной коррозии является термодинамическая неустойчивость металла или сплава в той или иной коррозионной среде. Критерием термодинамической вероятности коррозии является уменьшение изобарно - изотермического потенциала ($\Delta G < 0$). В электрохимических процессах изменение изобарно - изотермического потенциала определяется по формуле

$$\Delta G = -nF\Delta E,$$

где: n - число электронов, принимающих участие в реакции;

F - число Фарадея;

ΔE - разность потенциалов, при которых протекают катодные и анодные процессы ($\Delta E = \varphi_K - \varphi_A$).

Если $\Delta E > 0$, т.е. $\varphi_K > \varphi_A$, то $\Delta G < 0$, и процесс коррозии протекает самопроизвольно.

Приближенная оценка степени термодинамической нестабильности различных металлов в наиболее распространенных коррозионных средах может быть сделана по величине стандартных электродных потенциалов (см. таблицу «Стандартные электродные потенциалы металлов» Приложения), что примерно соответствует потенциалу окисления металла в анодном процессе E_a .

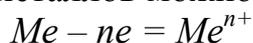
Наиболее распространенными коррозионными средами являются водные растворы электролитов, содержащие в качестве окислителя растворенный кислород или ионы водорода, то есть чаще всего коррозионный процесс протекает с кислородной или водородной деполяризацией. Величины потенциалов, соответствующих катодному процессу E_K в наиболее распространенных коррозионных средах, представлены в таблице 1, в которой выделены 4 группы металлов, термодинамически неустойчивых в той или иной среде ($\Delta G < 0$, если $E_K > E_A$).

Особое место среди металлов занимает золото ($E_{Au/Au^{3+}}^0 = + 1,5V$), которое является термодинамически устойчивым во всех наиболее распространенных коррозионных средах, указанных в таблице 1.

Таблица 1. Классификация металлов по термодинамической неустойчивости в различных средах

Коррозионные среды	Катодный процесс (кислородная или водородная деполяризация)	$E^{\circ}_k, В$	Группы металлов, для которых $\Delta G < 0$	Потенциалы анодов*, $E^{\circ}_A, В$ ($E^{\circ}_{Me/Me^{n+}}$)
Нейтральная среда в отсутствие растворенного кислорода	$2H_2O + 2e = H_2 + 2OH^-$	-0,413	I Li...Fe	$-3,01 < E < -0,413$
Кислая среда в отсутствие растворенного кислорода	$2H^+ + 2e = H_2$	0,00	II Li...W	$-3,01 < E < 0,00$
Нейтральная среда в присутствии растворенного кислорода и влажная атмосфера	$O_2 + 2H_2O + 4e = 4OH^-$	+0,815	III Li...Ag	$-3,01 < E < +0,815$
Кислая среда в присутствии растворенного кислорода и влажная атмосфера промышленных районов	$O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$	+1,23	IV Li...Bi	$-3,01 < E < +1,23$

*Анодные процессы для всех металлов можно представить в общем виде:



Кинетика коррозионного процесса

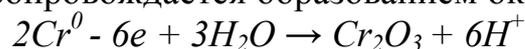
Термодинамика определяет возможность протекания коррозионного процесса, кинетика определяет его скорость. Скорость коррозии определяется величиной коррозионного тока, то есть количеством электричества, протекающего через поверхность металлического изделия в единицу времени. Сила коррозионного тока определяется из закона Ома:

$$I = \frac{E_K - E_A}{R},$$

где R - общее сопротивление протекания коррозионного процесса, которое включает в себя поляризационное сопротивление катодного и анодного процессов; сопротивление коррозионной среды или пленок продуктов коррозии, образующихся на поверхности металла.

Пленки продуктов коррозии ($Fe_2O_3 \cdot nH_2O$, Al_2O_3 , $Zn(OH)_2$ и т.д.) обладают высоким электрическим сопротивлением, вызывают поляризацию катодного и анодного процессов и, следовательно, могут тормозить процесс коррозии. В качестве примера можно назвать такие металлы, как хром и алюминий, которые относятся к активным металлам ($E_{Cr/Cr^{3+}}^0 = -0,74B$; $E_{Al/Al^{3+}}^0 = -1,66B$). В коррозионных средах, содержащих кислород, на их поверхности образуется тонкая сплошная оксидная пленка, обладающая высоким сопротивлением и поэтому значительно тормозящая процесс коррозии.

Таким образом, кинетический фактор часто определяет реальную скорость коррозионного процесса, т.е. процесс может быть термодинамически возможным, и он начинает протекать, однако продукты коррозии, в некоторых случаях образующие сплошные защитные пленки, значительно тормозят процесс коррозии, и металл пассивируется. Самопассивирующимися металлами являются *Be*, *Al*, *Ti*, *Cr*, *Ni* и некоторые другие. Анодный процесс окисления этих металлов сопровождается образованием оксида:



Методы защиты металлов от коррозии

В технике для защиты металлов от коррозии используются различные методы:

- легирование
- нанесение различных покрытий
- электрохимическая защита
- изменение свойств среды

В зависимости от условий эксплуатации изделий может быть выбран тот или иной метод защиты от коррозии. В наиболее агрессивных средах (в морской воде, в почве и т.д.) применяют комбинированные методы защиты.

Легирование металлов – это создание поверхностного экранирующего слоя, т.е. введение элементов, предотвращающих структурную коррозию.

Неметаллические защитные покрытия – это лаки, краски, смазки, керамика, резина и т.п.

Материалами для металлических защитных покрытий могут быть как чистые металлы (*Zn*, *Cd*, *Al*, *Ni*, *Cr*, *Cu*, *Ag* и др.), так и их сплавы (бронза, латунь). По характеру поведения металлических покрытий при коррозии различают катодные и анодные покрытия.

Металлы анодного покрытия имеют меньшее (более отрицательное) значение потенциала, чем потенциал защищаемого металла; последний является в этом случае катодом и не корродирует. Примером является оцинкованное железо.

Задача 2. Хром находится в контакте с медью. Какой из металлов будет окисляться при коррозии, если пара металлов находится в кислой среде (в соляной кислоте). Приведите схему образующегося при этом гальванического элемента.

Решение. Исходя из положений металлов в ряду напряжений или по таблице сравнивая величины стандартных электродных потенциалов, видим, что хром является более активным металлом ($\varphi_{Cr^0/Cr^{3+}}^0 = -0,744$ В), и в образующейся гальванической паре хром будет анодом. Медь является катодом ($\varphi_{Cu^0/Cu^{2+}}^0 = +0,337$ В). Хромовый анод растворяется, а на медном катоде выделяется водород.

Схема работающего при коррозии гальванического элемента



Анодный процесс: $Cr^0 - 3e \rightarrow Cr^{3+}$

Катодный процесс: $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$

Следовательно, окисляется хром.

Задача 3. Опишите коррозионное поведение латуни (сплава цинка с медью) в кислой среде.

Решение. На поверхности этого сплава присутствуют атомы меди и атомы цинка. Цинк имеет отрицательное значение потенциала ($\varphi_{Zn^0/Zn^{2+}}^0 = -0,763$ В), легче окисляется и служит анодом в коррозионном гальваническом элементе. Медь имеет положительное значение электродного потенциала ($\varphi_{Cu^0/Cu^{2+}}^0 = +0,337$ В), на ее поверхности идет процесс восстановления какого-либо окислителя, содержащегося в коррозионной среде.

Коррозия латуни в кислой среде протекает по схеме:



Анодный процесс: $Zn - 2e \rightarrow Zn^{2+}$ (окисление);

Катодный процесс: $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$ (восстановление).

В кислых средах коррозионный процесс протекает с водородной деполляризацией, то есть деполляризатором (окислителем), способным снимать электроны с катодных участков, служат ионы водорода. Суммарное уравнение процесса коррозии латуни можно представить таким образом:



Задача 4. Опишите коррозионное поведение стали (сплав железа с углеродом) во влажной атмосфере воздуха.

Решение. На поверхности этого сплава присутствуют атомы железа и атомы углерода (точнее соединение железа с углеродом Fe_3C)

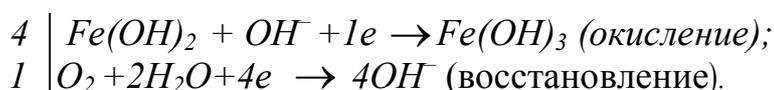
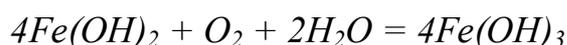
Железо имеет отрицательное значение потенциала ($\varphi_{Fe^0/Fe^{2+}}^0 = -0,44$ В), легче окисляется и служит анодом в коррозионных гальванических элементах. Углерод имеет положительное значение электродного потенциала, на его поверхности идет процесс восстановления какого-либо окислителя, содержащегося в коррозионной среде (во влажной атмосфере воздуха коррозионный процесс протекает с кислородной деполяризацией):



Анодный процесс: $2Fe^0 - 4e \rightarrow 2Fe^{2+}$ (окисление);

Катодный процесс: $O_2 + 2H_2O + 4e = 4OH^-$ (восстановление).

Суммарное уравнение: $2Fe + O_2 + 2H_2O = 2Fe(OH)_2$ – продукт коррозии.
Продукт коррозии $Fe(OH)_2$ кислородом воздуха окисляется до $Fe(OH)_3$:

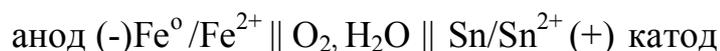


На воздухе из пленки гидроксида железа (III) частично испаряется вода и образуется рыхлый слоистый продукт – ржавчина: $mFe_2O_3 \cdot nH_2O$.

Пример 2. Определение катодного и анодного типа защиты металла от коррозии.

Задача 1. Опишите коррозионное поведение луженого и оцинкованного железа во влажной атмосфере воздуха. Какое железо (луженое или оцинкованное) более надежно защищено от коррозии.

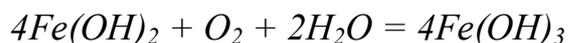
Решение. Железо, олово и цинк имеют следующие значения стандартных электродных потенциалов: $-0,44$ В, $-0,14$ В и $-0,76$ В соответственно. По сравнению с железом олово является менее активным металлом и будет служить катодным покрытием, т.е. надежно защищать металл в случае отсутствия пор или повреждений. При повреждении покрытия железо, являясь анодом, будет окисляться, а на поверхности катода (олова) будет протекать процесс восстановления (кислородная деполяризация):



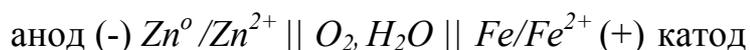
Анодный процесс: $2Fe^0 - 4e \rightarrow 2Fe^{2+}$ (окисление);

Катодный процесс: $O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$ (восстановление).

Продукт коррозии $Fe(OH)_2$ кислородом воздуха окисляется до $Fe(OH)_3$:



Цинк является металлом анодного покрытия, т.к. имеет меньшее (более отрицательное) значение потенциала, чем потенциал защищаемого металла; железо является в этом случае катодом и не корродирует:



Анодный процесс: $2Zn - 4e \rightarrow 2Zn^{2+}$ (окисление);

Катодный процесс: $O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$ (восстановление).

Продукт коррозии – $Zn(OH)_2$.

Таким образом, катодные покрытия могут защищать металл в отсутствие пор или повреждений, а анодные надежно защищают металл, так как сами окисляются.

1.10. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Комплексными соединениями называются вещества, в структуре которых можно выделить центральный атом или катион металла, окруженный расположенными вокруг него в строгом геометрическом порядке заместителями. Основная особенность комплексных соединений – присутствие в их составе элементов, проявляющих дополнительные валентности. Как следствие, значение степеней окисления этих элементов не совпадают с их валентностями.

Другой отличительной особенностью комплексных соединений является наличие в них структурной группировки, называемой координационной сферой. Она состоит из центральной частицы – иона или атома – комплексообразователя и прочно связанных с ней заместителей – лигандов (от латинского ligare – связывать), которыми могут быть ионы противоположного знака, нейтральные молекулы, а также функциональные группы, принадлежащие к сложным молекулам или ионам. Число лигандов, расположенных вокруг комплексообразователя, называется координационным числом (КЧ).

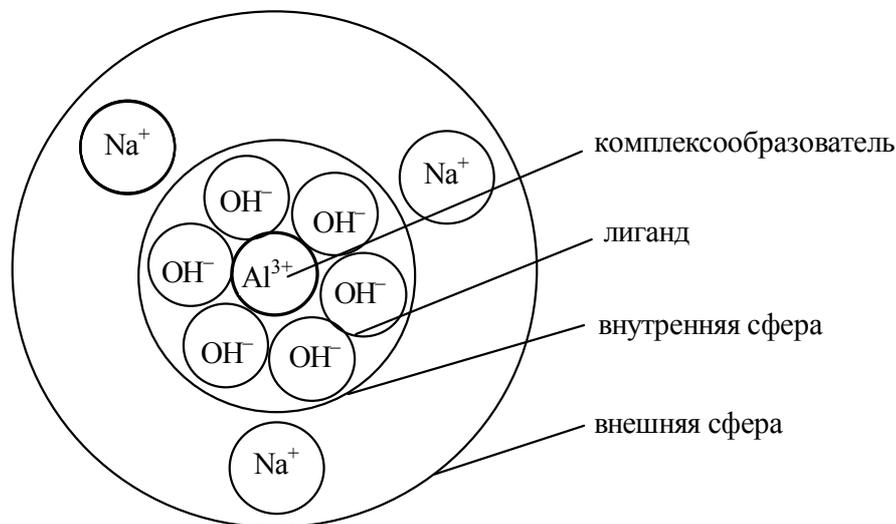
В формулах комплексных соединений координационная сфера выделяется квадратными скобками. Ее заряд равен алгебраической сумме зарядов комплексообразователя и лигандов. Противоионы, располагающиеся снаружи внутренней сферы, составляют внешнюю сферу комплексного соединения.

Примерами комплексных соединений могут служить $Na_3[Al(OH)_6]$, $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$, $[Ni(NH_3)_6](NO_3)_2$, $K_2[Zn(CN)_4]$, $Na_2[Be(OH)_4]$.

Комплексные соединения можно рассматривать как продукты объединения нескольких молекул обычных веществ: $Al(OH)_3 \cdot 3NaOH$, $CrCl_3 \cdot 6H_2O$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6NH_3$, $Zn(CN)_2 \cdot 2KCN$, $Be(OH)_2 \cdot 2NaOH$.

Образование комплексных соединений объясняется тем, что центральный ион (или атом) более сильно взаимодействует с лигандами, чем с другими

имеющимися в молекуле частицами и поэтому удерживает лиганды около себя, образуя координационную сферу. Это взаимодействие обусловлено, в основном, тремя факторами: электростатическим притяжением, поляризацией и возникновением донорно-акцепторных связей за счет неподеленных электронных пар лигандов.



Пространственное расположение частиц в комплексном соединении $Na_3[Al(OH)_6]$.

Как правило, комплексообразователями являются атомы или чаще катионы d-металлов, имеющие достаточное число вакантных орбиталей и выполняющие функции акцептора электронов при образовании связей с лигандами. Поэтому в качестве лигандов могут выступать частицы, являющиеся донорами электронов и содержащие на атоме-доноре частичный или целый отрицательный заряд. К таким частицам относятся отрицательно заряженные ионы F^- , Cl^- , OH^- , CH_3COO^- , CN^- , NO_2^- , CO_3^{2-} , CNS^- , и т.п.) или полярные молекулы (NH_3 , H_2O , CO и т.п.), обладающие неподеленными парами электронов. Иногда функцию лигандов выполняют молекулы, имеющие π -электроны, например, бензол, алкены и алкины.

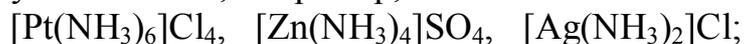
По составу координационной сферы комплексные соединения подразделяются на соединения, содержащие *молекулярные* лиганды, и соединения, содержащие *анионные* лиганды.

К комплексным соединениям, содержащим молекулярные лиганды относятся:

а) аквакомплексы или гидраты – комплексные соединения, в которых лигандами являются молекулы воды, например,



б) аммиакаты – комплексные соединения, в которых в качестве лигандов выступают молекулы аммиака, например,



в) карбонилы – комплексные соединения, в которых лигандами являются молекулы оксида углерода (II), например,



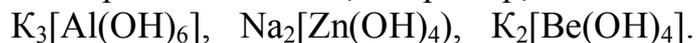
Последние являются примером комплексных соединений без внешней сферы.

К комплексным соединениям, содержащим анионные лиганды, относятся:

а) ацидокомплексы – комплексные соединения, в которых в качестве лигандов выступают кислотные остатки: Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , NCS^- и др., например,



б) гидроксокомплексы – комплексные соединения, в которых в качестве лигандов выступают гидроксил-анионы, например,



Согласно правилам IUPAC название комплексов включает название лигандов и комплексообразователя, причем вначале указываются лиганды (в алфавитном порядке), а затем комплексообразователь. К анионным лигандам добавляют окончание –о, например, CO_3^{2-} – карбонато, NCS^- – тиоцианато, NO_2^- – нитрито, CN^- – циано, N_3^- – азидо, OH^- – гидроксо. Нейтральные лиганды имеют те же названия, что и молекулы, за исключением H_2O (аква), NH_3 (аммин), CO (карбонил). Если в координационной сфере присутствуют различные типы лигандов, то они указываются в алфавитном порядке. Число лигандов в комплексе обозначают греческими приставками ди–, три–, тетра–, пента–, гекса– и т.д. Название комплексных анионов содержит суффикс –ат. Степень окисления металла–комплексообразователя указывается в круглых скобках после его названия. Если металл образует ион с одной степенью окисления, то она в название комплекса может не включаться. В целом название комплексного соединения состоит из названия внешней и внутренней сферы (комплекса). При этом как и в случае обычных неорганических соединений в начале указывается название аниона в именительном падеже, а затем катиона – в родительном. Если комплексное соединение не содержит внешней сферы, то указывается только его название в именительном падеже. Нижеприведенные примеры иллюстрируют изложенные правила:

$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ – хлорид гексаамминхрома (III);

$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – гексацианоферрат (II) калия;

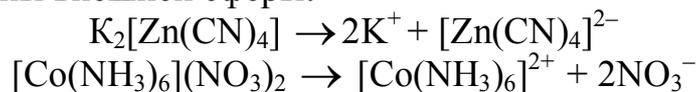
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ – триамминтрихлорокобальт (III);

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{F}_3]$ – триакватрифторохром (III);

$\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ – тетрагидроксоалюминат натрия;

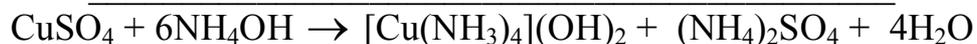
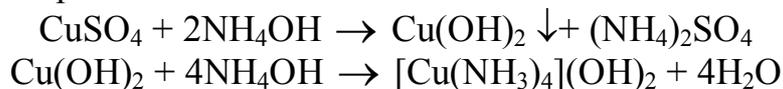
$[\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_3]_2\text{SO}_4$ – сульфат аква triамминдихлорокобальта (III).

Как правило, комплексные соединения являются хорошими электролитами и легко диссоциируют в водных растворах на комплексные ионы и противоионы внешней сферы:

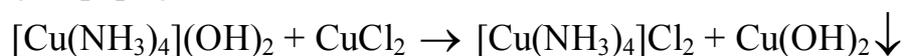


При этом сами комплексные ионы достаточно устойчивы и диссоциируют в незначительной степени. Поэтому наиболее характерными реакциями комплексных соединений являются реакции обменного взаимодействия, в результате которых изменяется только внешняя сфера, а состав комплексной частицы остается неизменным. Примерами таких

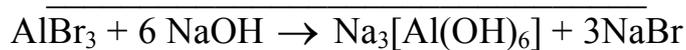
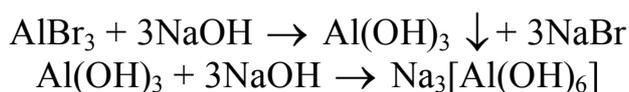
гидроксид металла комплексообразователя, который под действием избытка гидроксида аммония переходит в водорастворимое комплексное основание. Суммирование левых и правых частей уравнений этих реакций приводит к уравнению брутто-реакций:



Чтобы получить во внешней сфере необходимый анион, на полученное комплексное основание действуют эквивалентным количеством соли, содержащей этот анион и катион, дающий с гидроксид-анионом нерастворимую форму

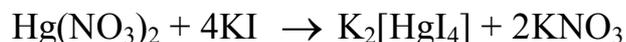
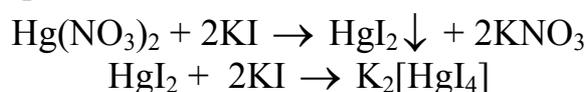


Гидроксокомплексы получают воздействием на водорастворимую соль комплексообразователя избытком щелочного агента. Эта реакция также имеет ступенчатый характер:



Условием образования гидрокомплексов является амфотерный характер металла-комплексообразователя.

Ацидокомплексы получают взаимодействием водорастворимой соли комплексообразователя с избытком водорастворимого соединения, содержащего лиганд. Первоначально образуется обычная соль комплексообразователя с лигандом, которая под действием избытка лиганд-содержащего агента переходит в комплексное соединение:



Примеры решения типовых задач.

Пример 1. Составление формулы и диссоциация комплексного соединения, вычисление заряда комплексного иона.

Задача 1. Составьте формулу сульфата гексаамминкобальта (II). Напишите уравнение диссоциации этого соединения в водном растворе, определите заряд комплексного иона.

Решение. Координационное число кобальта (II), согласно названию (гексаамминкобальт), равно шести, поэтому он образует комплексный ион

$[Co(NH_3)_6]^{2+}$. Заряд иона равен +2, так как ион кобальта имеет заряд +2, а молекулы аммиака нейтральны.

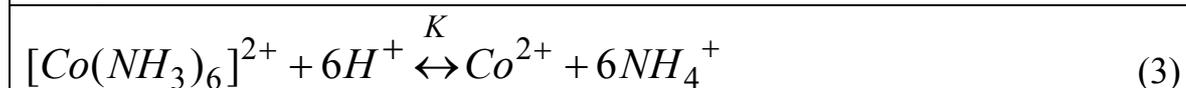
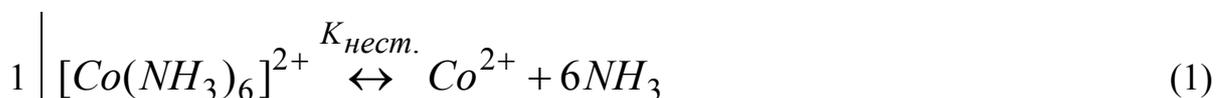
Комплексное соединение имеет формулу $[Co(NH_3)_6]SO_4$ и диссоциирует в водном растворе на комплексный ион и противоион внешней сферы:



Пример 2. Способы разрушения комплексных соединений.

Задача 1. Предложите способ разрушения комплексного соединения $[Co(NH_3)_6]SO_4$.

Решение. Комплекс $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ содержит в качестве лигандов молекулы аммиака, обладающие основными свойствами. Поэтому естественным способом разрушения этих комплексов является связывание молекул аммиака протонными кислотами. Процесс разрушения комплексов можно представить сложным равновесием, являющегося сочетанием простых равновесий (1) и (2):



Умножая уравнение (2) на 6 и суммируя левые и правые части равновесий (1) и (2), приходим к суммарному уравнению реакции (3). Константы равновесий (1), (2) и (3) выражаются через их равновесные концентрации следующими равенствами:

$$K_{нест.} = \frac{[Co^{2+}][NH_3]^6}{[[Co(NH_3)_6]^{2+}}}, K_в = \frac{[NH_4^+]}{[NH_3][H^+]}, K = \frac{[Co^{2+}][NH_4^+]^6}{[H^+]^6[[Co(NH_3)_6]^{2+}]}$$

Сопоставляя эти выражения, можно видеть

$$K = K_{нест.} \cdot K_в^6 \quad (4)$$

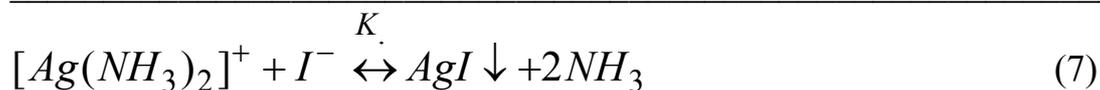
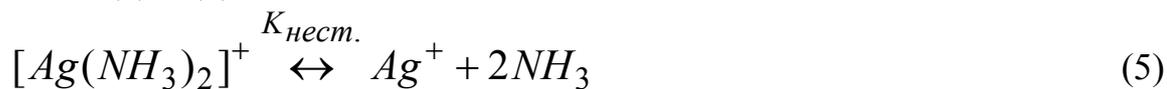
Подставляя табулированные значения для $K_{нест.}$ и $K_в$ в выражение (4), имеем:

$$K = 7,8 \cdot 10^{-6} \cdot (1,73 \cdot 10^9)^6 = 2,09 \cdot 10^{50}$$

Полученное значение константы равновесия K очень велико. Это указывает на то, что суммарное равновесие (3) нацело смещено в правую сторону, т.е. комплекс $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ полностью разрушен.

Задача 2. Можно ли разрушить комплексное соединение $[Ag(NH_3)_2]NO_3$ воздействием соли KI?

Решение. Представим процесс разрушения комплекса системой простых равновесий (5) и (6):



Суммирование левых и правых частей этих равновесий приводит к уравнению разрушения комплекса (7). По аналогии с вышеприведенными рассуждениями в примере 1 можно показать, что

$$K = K_{нест.} \cdot K_{ос.} \quad (8)$$

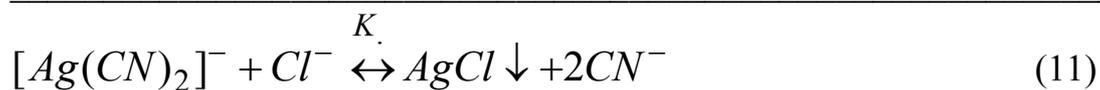
Подставляя в равенство (8) табулированное значение для $K_{нест.}$ и $K_{ос.}$ приходим к значению K :

$$K = 7,94 \cdot 10^{-8} \cdot 10^{16} = 7,94 \cdot 10^8$$

Высокое значение константы K указывает на практически полное смещение равновесия (7) в правую сторону, т.е. комплекс $[Ag(NH_3)_2]^+$ разрушен.

Задача 3. Можно ли разрушить комплексное соединение $Na[Ag(CN)_2]$ воздействием на него KCl ?

Решение. Процесс разрушения комплекса $[Ag(CN)_2]^-$ можно представить равновесиями (9) и (10):



Суммирование левых и правых частей уравнений (9) и (10) приводит к равновесию разрушения комплекса (11). Можно показать, что

$$K = K_{нест.} \cdot K_{ос.}$$

При подстановке численных значений $K_{нест.}$ и $K_{ос.}$ в последнее выражение имеем

$$K = 10^{-21} \cdot 0,912 \cdot 10^{10} = 0,912 \cdot 10^{-11}$$

Низкое значение константы K указывает, что равновесие брутто-реакции (11) практически нацело смещено в левую сторону. Таким образом, комплекс $[Ag(CN)_2]^-$ невозможно разрушить воздействием анионов Cl^- .

1.11. ЗАДАЧИ К КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЕ №1

1. Определите количество вещества эквивалента и молярную массу эквивалентов фосфора, кислорода и брома в соединениях PH_3 , H_2O , HBr если масса вещества 3,54 г.

2. В какой массе $NaOH$ содержится то же количество эквивалентов, что и в 140 г KOH .

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

4. Из 1,3 г гидроксида металла получается 2,85 г его сульфата. Вычислите молярную массу эквивалента этого металла.

5. Оксид трехвалентного элемента содержит 31,58% кислорода. Вычислите молярную массу эквивалента, молярную и атомную массы этого элемента.

6. Чему равен при н.у. эквивалентный объем водорода? Вычислите молярную массу эквивалента металла, если на восстановление 1,017 г его оксида израсходовалось 0,28 л водорода (н.у.).

7. Вычислите количество вещества эквивалента и молярную массу эквивалента H_3PO_4 в реакциях образования: а) гидроортофосфата; б) дигидроортофосфата; в) ортофосфата, если масса ортофосфорной кислоты во всех реакциях 12,38 г.

8. В 2,48 г оксида одновалентного металла содержится 1,84 г металла. Вычислите молярную массу эквивалента металла и его оксида. Чему равна молярная и относительная атомная масса этого металла?

9. Чему равен при н.у. эквивалентный объем кислорода? На сжигание 1,5 г двухвалентного металла требуется 0,69 л кислорода (н.у.) Вычислите молярную массу эквивалента, молярную массу и относительную атомную массу этого металла.

10. Из 3,31 г нитрата металла получается 2,78 г его хлорида. Вычислите молярную массу эквивалента этого металла.

11. Напишите уравнения реакций $Fe(OH)_3$ с хлороводородной (соляной) кислотой, в которых образуются следующие соединения железа: а) хлорид дигидроксожелеза (III); б) хлорид гидроксожелеза (III); в) хлорид железа (III). Вычислите количество вещества эквивалента и молярную массу эквивалента $Fe(OH)_3$ в каждой из этих реакций.

12. Избытком гидроксида калия подействовали на растворы: а) дигидрофосфата калия; б) нитрата дигидроксовисмута (III). Напишите уравнение реакций этих веществ с KOH и определите для этих веществ количество вещества эквивалентов и молярные массы эквивалентов, если массы веществ 32,45 г.

13. Избытком хлороводородной (соляной) кислоты подействовали на растворы: а) гидрокарбоната кальция; б) хлорида гидроксоалюминия. Напишите уравнения реакций этих веществ с HCl и определите для этих веществ количество вещества эквивалентов и молярные массы эквивалентов, если массы веществ 18, 43 г.

14. При окислении 16,74 г двухвалентного металла образовалось 21,54 г оксида. Вычислите молярные массы эквивалента металла и его оксида. Чему равны молярная и относительная атомная массы металла? *Ответ:* 27,9 г/моль; 35,9 г/моль; 55,8 г/моль; 55,8.

15. При взаимодействии 3,24 г трехвалентного металла с кислотой выделяется 4,03 л водорода (н.у.). Вычислите молярную массу эквивалента, молярную и относительную атомную массы металла.

16. Исходя из молярной массы углерода и воды, определите абсолютную массу атома углерода и молекулы воды в граммах.

17. На нейтрализацию 9,797 г ортофосфорной кислоты израсходовано 7,998 г NaOH. Вычислите количество вещества эквивалента, молярную массу эквивалента и основность H_3PO_4 в этой реакции. На основании расчета напишите уравнение реакции.

18. На нейтрализацию 0,943 г фосфористой кислоты H_3PO_3 израсходовано 1,291 г KOH. Вычислите количество вещества эквивалента, молярную массу эквивалента и основность кислоты. На основании расчета напишите уравнение реакции.

19. Вычислите число атомов азота в 20 г карбамида $(NH_2)_2CO$, содержащего 10% неазотистых примесей.

20. В тонне морской воды содержится около 50 миллиардов атомов золота. Приняв, что 30 капель воды имеют массу 1 г, вычислите массу золота в 1 г морской воды.

21. Сколько молекул оксида серы (IV) образуется при сжигании 2 г серы?

22. При сгорании металла массой 3 г образуется его оксид массой 5,67 г. Степень окисления металла в оксиде равна +3. Что это за металл?

23. Во сколько раз в земной коре атомов кислорода больше, чем атомов кремния? Массовые доли кислорода и кремния равны 0,47 и 0,295 соответственно.

24. При взаимодействии 1,04 г некоторого металла с раствором кислоты выделилось 0,448 л водорода (н.у.). Определите этот металл.

25. Сколько граммов хлорида железа (III) необходимо для приготовления 2 л 0,5н раствора?

26. Какая масса серной кислоты содержится в 1 л 0,5н раствора?

27. Сколько граммов хлорида бария содержится в 25 мл 0,5н раствора?

28. Какой объем 0,2н раствора H_2SO_4 потребуется для нейтрализации 500 мл 0,1н раствора NaOH?

29. Какой объем 0,1н раствора HCl потребуется на нейтрализацию раствора, содержащего 0,56 г KOH?

30. Какова нормальность раствора NaOH, если на нейтрализацию 150 мл этого раствора пошло 80 г 5% раствора серной кислоты?

31. При взаимодействии фосфата кальция с углеродом и оксидом кремния $Ca_3(PO_4)_2 + 5C + 3SiO_3 \rightarrow 3CaSiO_2 + 5CO + 2P$ получено 3,1 г фосфора. Определите массы эквивалентов углерода и фосфата кальция в этой реакции.

32. Сколько миллилитров раствора 0,1н K_2SO_4 потребуется для осаждения сульфата бария из 50 г 5%-го раствора?

33. Напишите электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 9 и 28. Покажите распределение электронов этих атомов по квантовым ячейкам. К какому электронному семейству относится каждый из этих элементов?

34. Напишите электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 16 и 26. Распределите электроны этих атомов по квантовым ячейкам. К какому электронному семейству относится каждый из этих элементов?

35. Какое максимальное число электронов могут занимать s -, p -, d - и f -орбитали данного энергетического уровня? Почему? Напишите электронную формулу атома элемента с порядковым номером 31.

36. Какие орбитали атома заполняются электронами раньше: $4s$ или $3d$; $5s$ или $4p$? Почему? Напишите электронную формулу атома элемента с порядковым номером 21.

37. Какие орбитали атома заполняются электронами раньше: $4d$ или $5s$; $6s$ или $5p$? Почему? Напишите электронную формулу атома элемента с порядковым номером 43.

38. Напишите электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 14 и 40. Сколько свободных $3d$ -орбиталей у атомов последнего элемента?

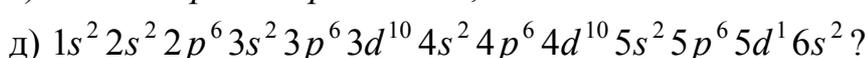
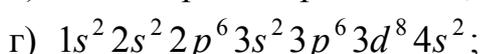
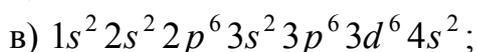
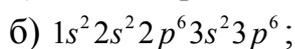
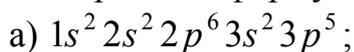
39. Напишите электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 21 и 23. Сколько свободных $3d$ -орбиталей в атомах этих элементов?

40. Сколько свободных d -орбиталей содержится в атомах Sc , Ti , V ? Напишите электронные формулы атомов этих элементов.

41. Пользуясь правилом Гунда, распределите электроны по квантовым ячейкам, отвечающим низшему энергетическому состоянию атомов: хрома, фосфора, серы, германия, никеля.

42. Для атома бора возможны два различных электронных состояния $1s^2 2s^2 2p^1$ и $1s^2 2s^1 2p^2$. Как называют эти состояния? Как перейти от первого состояния ко второму?

43. Атому какого из элементов отвечает каждая из приведенных электронных формул:



44. Атомам каких элементов и каким состояниям этих элементов отвечают следующие электронные формулы $1s^2 2s^2$ и $1s^2 2s^1 2p^1$; $1s^2 2s^2 2p^2$ и $1s^2 2s^1 2p^3$?

45. Пользуясь правилом Гунда, распределите электроны по квантовым ячейкам, отвечающим высшему энергетическому состоянию атомов: марганца, азота, кислорода, кремния, кобальта.

46. Напишите электронную конфигурацию атомов, пользуясь электронными формулами для элементов с порядковыми номерами 12, 25, 31, 34, 45.

47. Пользуясь правилом Гунда, распределите электроны по энергетическим ячейкам, соответствующим низшему энергетическому состоянию, для атомов элементов с порядковыми номерами 26, 39, 49, 74, 52.

48. Какие из электронных формул, отражающих строение невозбужденного атома некоторого элемента, неверны: а) $1s^2 2s^2 2p^5 3s^1$; б) $1s^2 2s^2 2p^6$; в) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^4$; г) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$; д) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3d^2$? Почему? Атомам каких элементов отвечают правильно составленные электронные формулы?

49. Напишите электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 24 и 33, учитывая, что у первого происходит «провал» одного $4s$ -электрона на $3d$ -подуровень. Чему равен максимальный спин d -электронов у атомов первого и p -электронов у атомов второго элемента?

50. В чем заключается принцип Паули? Может ли быть на каком-нибудь подуровне атома p^7 - или d^{12} -электронов? Почему? Составьте электронную формулу атома элемента с порядковым номером 22 и укажите его валентные электроны.

51. Составьте электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 32 и 42, учитывая, что у последнего происходит «провал» одного $5s$ -электрона на $4d$ -подуровень. К какому электронному семейству относится каждый из этих элементов?

52. Определите по правилу Клечковского порядок заполнения электронами подуровней в атомах элементов, если их суммы $n+l$ соответственно равны 4, 5 и 6?

53. Сколько свободных f -орбиталей содержится в атомах элементов с порядковыми номерами 61, 62, 91, 92? Пользуясь правилом Гунда, распределите электроны по энергетическим ячейкам для атомов этих элементов.

54. В атомах каких элементов IV периода наибольшее число непарных d -электронов? Представьте структуру d -подуровней атомов этих элементов.

55. Составьте электронные формулы еще не открытых элементов № 108 и 113 и укажите, какое место они займут в периодической системе.

56. Что такое изотопы? Чем можно объяснить, что у большинства элементов периодической системы атомные массы выражаются дробным числом? Могут ли атомы разных элементов иметь одинаковую массу? Как называются подобные атомы?

57.Изотоп никеля-57 образуется при бомбардировке α -частицами ядер атомов железа-54. Составьте уравнение этой ядерной реакции и напишите его в сокращенной форме.

58.Изотоп кремния-30 образуется при бомбардировке α -частицами ядер атомов алюминия-27. Составьте уравнение этой ядерной реакции и напишите его в сокращенной форме.

59.Изотоп углерода-11 образуется при бомбардировке протонами ядер атомов азота-14. Составьте уравнение этой ядерной реакции и напишите его в сокращенной форме.

60.Сколько и какие значения может принимать магнитное квантовое число m_l при орбитальном числе $l = 0, 1, 2$ и 3 ? Какие элементы в периодической системе называют s -, p -, d - и f -элементами? Приведите примеры.

61.Какие значения могут принимать квантовые числа n, l, m_l и m_s , характеризующие состояние электронов в атоме? Какие значения они принимают для внешних электронов атома магния?

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

63.Для атома с электронной структурой $1s^2 2s^2 2p^5$ впишите в таблицу значения четырех квантовых чисел: n, l, m_l, m_s , определяющие каждый из элементов в нормальном состоянии:

Квантовые числа	Номер электрона								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
n									
l									
m_l									
m_s									

64.Энергетическое состояние внешнего электрона атома описывается следующими значениями квантовых чисел: $n=4, l=0, m_l=0$. Атомы каких элементов имеют такой электрон? Составьте электронные формулы атомов этих элементов. Напишите все квантовые числа для электронов атомов: а) лития, бериллия, углерода; б) азота, кислорода, фтора.

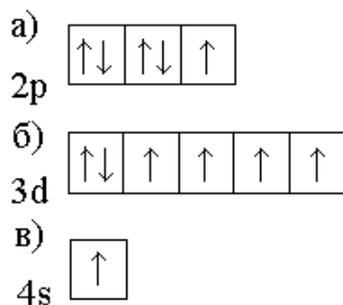
65.Напишите значения квантовых чисел m_l и m_s для тех четырнадцати электронов, для которых главное и орбитальное число соответственно равны 4 и 3.

66.Напишите электронные формулы атомов элементов и назовите их, если значения квантовых чисел (n, l, m_l, m_s) электронов наружного электронного слоя следующие:

а) $2, 0, 0, +1/2$; $2, 0, 0, -1/2$;

$$\text{б) } 3, 1, -1, -\frac{1}{2}; 3, 1, +1, -\frac{1}{2}.$$

Охарактеризуйте квантовыми числами следующие состояния электронов.



67. Напишите электронные формулы атомов элементов и назовите их, если значения квантовых чисел (n, l, m_l, m_s) электронов наружного (последнего) и предпоследнего электронных слоев следующие:

а) $6, 0, 0, +\frac{1}{2}; 6, 0, 0, -\frac{1}{2}; 6, 1, -1, +\frac{1}{2};$

б) $3, 2, -2, +\frac{1}{2}; 3, 2, -1, +\frac{1}{2}; 4, 0, 0, +\frac{1}{2}; 4, 0, 0, -\frac{1}{2}.$

68. Исходя из положения германия и технеция в периодической системе, составьте формулы мета- и ортогерманиевой кислот, и оксида технеция, отвечающие их высшей степени окисления. Изобразите формулы этих соединений графически.

69. Что такое энергия ионизации? В каких единицах она выражается? Как изменяется восстановительная активность s - и p -элементов в группах периодической системы с увеличением порядкового номера? Почему?

70. Что такое электроотрицательность? Как изменяется электроотрицательность p -элементов в периоде, в группе периодической системы с увеличением порядкового номера? Почему?

71. Что такое сродство к электрону? В каких единицах оно выражается? Как изменяется окислительная активность неметаллов в периоде и в группе периодической системы с увеличением порядкового номера? Ответ мотивируйте строением атома соответствующего элемента.

72. Составьте формулы оксидов и гидроксидов элементов третьего периода периодической системы, отвечающих их высшей степени окисления. Как изменяется кислотно-основной характер этих соединений при переходе от натрия к хлору? Напишите уравнения реакций, доказывающих амфотерность гидроксида алюминия.

73. Какой из элементов четвертого периода – ванадий или мышьяк – обладает более выраженными металлическими свойствами? Какой из этих элементов образует газообразное соединение с водородом? Ответ мотивируйте, исходя из строения атомов данных элементов.

74. Марганец образует соединения, в которых он проявляет степень окисления $+2, +3, +4, +6, +7$. Составьте формулы его оксидов и гидроксидов, отвечающих этим степеням окисления. Напишите уравнения реакций, доказывающих амфотерность гидроксида марганца (IV).

75. У какого элемента четвертого периода – хрома или селена – сильнее выражены металлические свойства? Какой из этих элементов образует газообразное соединение с водородом? Ответ мотивируйте строением атомов хрома и селена.

76. Какую низшую степень окисления проявляют хлор, сера, азот и углерод? Почему? Составьте формулы соединений алюминия с данными элементами в этой степени окисления. Как называются соответствующие соединения?

77. У какого из *p*-элементов пятой группы периодической системы – фосфора или сурьмы – сильнее выражены неметаллические свойства? Какое из водородных соединений данных элементов более сильный восстановитель? Ответ мотивируйте строением атома этих элементов.

78. Исходя из положения металла в периодической системе, дайте мотивированный ответ на вопрос: какой из двух гидроксидов более сильное основание: $\text{Ba}(\text{OH})_2$ или $\text{Mg}(\text{OH})_2$; $\text{Ca}(\text{OH})_2$ или $\text{Fe}(\text{OH})_2$; $\text{Cd}(\text{OH})_2$ или $\text{Sr}(\text{OH})_2$?

79. Исходя из степени окисления атомов соответствующих элементов, дайте мотивированный ответ на вопрос: какой из двух гидроксидов является более сильным основанием: CuOH или $\text{Cu}(\text{OH})_2$; $\text{Fe}(\text{OH})_2$ или $\text{Fe}(\text{OH})_3$; $\text{Sn}(\text{OH})_2$ или $\text{Sn}(\text{OH})_4$? Напишите уравнения реакций, доказывающих амфотерность гидроксида олова (II).

80. Какую низшую степень окисления проявляют водород, фтор, сера и азот? Почему? Составьте формулы соединений кальция с данными элементами в этой степени окисления. Как называются соответствующие соединения?

81. Какую низшую и высшую степени окисления проявляют кремний, мышьяк, селен и хлор? Почему? Составьте формулы соединений данных элементов, отвечающих этим степеням окисления.

82. Хром образует соединения, в которых он проявляет степени окисления +2, +3, +6. Составьте формулы его оксидов и гидроксидов, отвечающих этим степеням окисления. Напишите уравнения реакций, доказывающие амфотерность гидроксида хрома (III).

83. Атомные массы элементов в периодической системе непрерывно увеличиваются, тогда как свойства простых тел изменяются периодически. Чем это можно объяснить? Дайте мотивированный ответ.

84. Какова современная формулировка периодического закона? Объясните, почему в периодической системе элементов аргон, кобальт, теллур и торий помещены соответственно перед калием, никелем, йодом и протактинием, хотя и имеют большую атомную массу?

85. Какую низшую и высшую степени окисления проявляют углерод, фосфор, сера и йод? Почему? Составьте формулы соединений данных элементов, отвечающих этим степеням окисления.

86. Атомы каких элементов четвертого периода периодической системы образуют оксид, отвечающий их высшей степени окисления $\text{Э}_2\text{O}_5$? Какой из них дает газообразное соединение с водородом? Составьте формулы кислот, соответствующих этим оксидам, и изобразите их графически.

87. Исходя из величин потенциалов ионизации, укажите, какой из приведенных элементов: Be, Mg, Ca, Sr, Ba – проявляет наиболее ярко выраженные металлические свойства?

88. Укажите, как в приведенном ряду элементов O, S, Se, Te изменяется способность принимать электроны, если известны величины электроотрицательности атомов этих элементов.

89. Как изменяются свойства элементов II периода периодической системы с увеличением заряда ядра атома элемента? Ответ подтвердите характером формирования электронных оболочек атомов элементов.

90. Укажите, какое из сравниваемых двух соединений является более сильным основанием: а) NaOH или CsOH; б) Ca(OH)₂ или Ba(OH)₂; в) Zn(OH)₂ или Cd(OH)₂.

91. Как меняется восстановительная способность и сила кислот в ряду HF → HCl → HBr → HI?

92. У какого из элементов четвертого периода – ванадия или мышьяка – сильнее выражены металлические свойства и почему?

93. Какие водородные соединения образуют р-элементы второго периода? Как изменяется прочность и кислотные свойства этих соединений в периоде слева направо?

94. Элемент в периодической системе имеет порядковый номер 25. Какие оксиды образует этот элемент? Какие свойства проявляют оксиды этого элемента? Образует ли этот элемент газообразные соединения с водородом?

95. Определите степень окисления фосфора в соединениях: PH₃; H₃PO₄; Na₄P₂O₇; Mg₃P₂; NaH₂PO₃.

96. Какое строение электронных слоёв у элементов подгруппы хрома при степени их окисления +3? Как изменяются основные свойства гидроксидов этих металлов по подгруппе сверху вниз?

97. Каков характер изменения свойств элементов в V периоде периодической системы? Какой порядок заполнения электронных оболочек атомов элементов этого периода?

98. Структуры внешнего и предвнешнего электронных слоёв атомов элементов следующие: $3s^23p^63d^54s^2$; $4s^24p^64d^55s^2$; $5s^25p^65d^56s^2$. Назовите эти элементы. К какому электронному семейству они относятся? Как меняются окислительные свойства оксидов этих элементов, отвечающих высшим степеням их окисления?

99. Как изменяется устойчивость и сила кислот в ряду H₂SO₃ → H₂SeO₃ → H₂TeO₃? Ответ обоснуйте.

100. Вычислите степень окисления серы в соединениях: K₂S₂O₃; Na₂S₂O₇; (NH₄)₂S₂O₈; Na₂S; S₈.

101. Какое положение занимает химический элемент хлор в периодической системе элементов Д.И. Менделеева? Какие степени окисления характерны для хлора? Как изменяются кислотные, окислительные свойства и термическая устойчивость в ряду кислородосодержащих кислот хлора?

102. Как изменяются термическая устойчивость, растворимость в воде и основные свойства гидроксидов щелочных металлов в ряду LiOH → CsOH?

103. Почему в ряду Ca-Sr-Ba уменьшается поляризующее действие элементов? Объясните эту закономерность на примере термического разложения карбонатов и гидроксидов щелочноземельных элементов.

104. Как изменяются основные свойства гидроксидов в ряду $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Lu}^{3+}$? Ответ мотивируйте сравнением радиусов ионов этих элементов. Как меняется растворимость гидроксидов в этом ряду?

105. Какую химическую связь называют ковалентной? Чем можно объяснить направленность ковалентной связи? Как метод валентных связей (ВС) объясняет строение молекулы воды?

106. Какую ковалентную связь называют полярной? Что служит количественной мерой полярности ковалентной связи? Исходя из значений электроотрицательности атомов соответствующих элементов определите, какая из связей: HCl , ICl , BrF – наиболее полярна.

107. Какой способ образования ковалентной связи называют донорно-акцепторным? Какие химические связи имеются в ионах NH_4^+ и BF_4^- ? Укажите донор и акцептор.

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

109. Какую ковалентную связь называют σ -связью и какую π -связью? Разберитесь на примере строения молекулы азота.

110. Сколько неспаренных электронов имеет атом хлора в нормальном и возбужденном состояниях? Распределите эти электроны по квантовым ячейкам. Чему равна валентность хлора, обусловленная неспаренными электронами?

111. Распределите электроны атома серы по квантовым ячейкам. Сколько неспаренных электронов имеют ее атомы в нормальном и возбужденном состояниях? Чему равна валентность серы, обусловленная неспаренными электронами?

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

113. Какие кристаллические структуры называют ионными, атомными, молекулярными и металлическими? Кристаллы каких веществ – алмаз, хлорид натрия, диоксид углерода, цинк – имеют указанные структуры?

114. Как метод валентных связей (ВС) объясняет угловое строение молекулы H_2S и линейное молекулы CO_2 ?

115. Нарисуйте энергетическую схему образования молекулы He_2 и молекулярного иона He_2^+ по методу молекулярных орбиталей. Как метод МО объясняет устойчивость иона He_2^+ и невозможность существования молекулы He_2 ?

116. Какую химическую связь называют водородной? Между молекулами каких веществ она образуется? Почему H_2O и HF , имея меньшую молекулярную массу, плавятся и кипят при более высоких температурах, чем их аналогии?

117. Какую химическую связь называют ионной? Каков механизм ее образования? Какие свойства ионной связи отличают ее от ковалентной?

Приведите два примера типичных ионных соединений. Напишите уравнения превращения соответствующих ионов в нейтральные атомы.

118. Что следует понимать под степенью окисления атома? Определите степень окисления атома углерода и его валентность, обусловленную числом неспаренных электронов, в соединениях CH_4 , CH_3OH , HCOOH , CO_2 .

119. Какие силы межмолекулярного взаимодействия называют ориентационными, индукционными и дисперсионными? Когда возникают эти силы и какова их природа?

120. Нарисуйте энергетическую схему образования молекулярного иона N_2^- и молекулы N_2 по методу молекулярных орбиталей. Где энергия связи больше? Почему?

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

122. Нарисуйте энергетическую схему образования молекулы O_2 по методу молекулярных орбиталей (МО). Как метод МО объясняет парамагнитные свойства молекулы кислорода?

123. Нарисуйте энергетическую схему образования молекулы F_2 по методу молекулярных орбиталей (МО). Сколько электронов находится на связывающих и разрыхляющих орбиталях? Чему равен порядок связи в этой молекуле?

124. Ковалентный радиус атома иода равен $1,33 \cdot 10^{-10}$ м. Рассчитайте приблизительные ядерные расстояния в молекулах иода и иодида водорода, если ковалентный радиус водорода равен $0,30 \cdot 10^{-10}$ м.

125. Вычислите длину связи С–Н в CH_4 по следующим данным: длины связей С–С и Н–Н соответственно равны: $1,54 \cdot 10^{-10}$ м и $0,74 \cdot 10^{-10}$ м.

126. Произведите приблизительную оценку длины связей в молекулах NO и SO , если межядерные расстояния в молекулах N_2O_2 и S_2 соответственно равны: $1,09 \cdot 10^{-10}$ м, $1,20 \cdot 10^{-10}$ м и $1,92 \cdot 10^{-10}$ м.

127. Вычислите энергию s-p ковалентной связи Н–S в молекуле H_2S по следующим данным: $2\text{H}_2(\text{г}) + \text{S}_2(\text{г}) = 2\text{H}_2\text{S}(\text{г}) - 40,30$ кДж; энергии связей Н–Н и S–S соответственно равны $-435,9$ кДж/моль и $-417,6$ кДж/моль.

128. Вычислите энергию кратной связи (σ и π) в молекуле этилена, если стандартная теплота образования C_2H_2 из простых веществ равна $52,28$ кДж/моль. Теплота возгонки графита равна $+715,88$ кДж/моль, а энергия диссоциации водорода равна $435,9$ кДж/моль. Энергия связи С–Н равна $-423,4$ кДж/моль.

129. Определите среднюю энергию связи Р–Н в молекуле PH_3 , если $\frac{1}{2}\text{P}_2(\text{г}) + \frac{3}{2}\text{H}_2(\text{г}) = \text{PH}_3(\text{г}) + 17,17$ кДж, а энергия диссоциации P_2 и H_2 соответственно равны $489,1$ кДж/моль и $435,9$ кДж/моль.

130. Рассчитайте среднюю энергию связи кислород–водород в молекуле воды, если энергия связей Н–Н и О–О соответственно равны $-435,9$ кДж/моль и $-498,7$ кДж/моль, а при сгорании 2 моль водорода выделяется $483,68$ кДж теплоты.

131. Дипольный момент молекулы NO равен $0,053 \cdot 10^{-29}$ Кл·м. Вычислите длину диполя молекулы NO.

132. Длина диполя молекулы HF равна $0,4 \cdot 10^{-10}$ м. Рассчитайте дипольный момент молекулы HF.

133. Какую валентность может проявлять иод в своих соединениях? Изобразите структуру атома иода в нормальном и возбужденном состоянии.

134. Как изменяется величина валентного угла $\angle HЭН$ в ряду $H_2O \rightarrow H_2S \rightarrow H_2Se \rightarrow H_2Te$? Ответ дайте на основании метода валентных связей.

135. Сколько σ - и π -связей в молекулах N_2 и CO ? Изобразите перекрывание электронных облаков в этих молекулах.

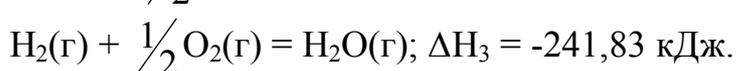
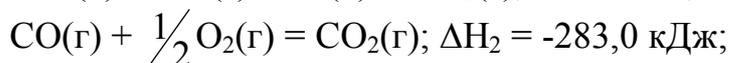
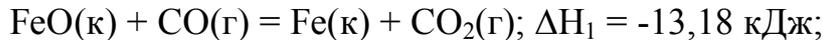
136. Изобразите схему образования молекулярных орбиталей в молекуле CH_4 из атомов углерода и водорода.

137. Почему п-нитрофенол имеет намного более высокую температуру кипения, чем о-нитрофенол?

138. Вычислите количество теплоты, которое выделится при восстановлении Fe_2O_3 металлическим алюминием, если было получено 335,1 г железа.

139. Газообразный этиловый спирт C_2H_5OH можно получить при взаимодействии этилена $C_2H_4(g)$ и водяных паров. Напишите термохимическое уравнение этой реакции, предварительно вычислив ее тепловой эффект.

140. Вычислите тепловой эффект реакции восстановления оксида железа (II) водородом, исходя из следующих термохимических уравнений:



141. При взаимодействии газообразных сероводорода и диоксида углерода образуются пары воды и сероуглерод $CS_2(g)$. Напишите термохимическое уравнение этой реакции, предварительно вычислите ее тепловой эффект.

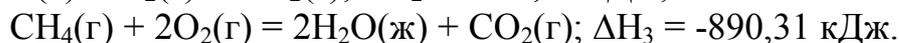
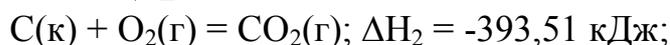
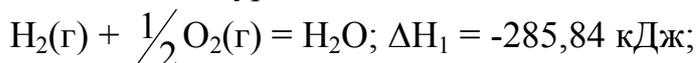
142. Напишите термохимическое уравнение реакции между $CO(g)$ и водородом, в результате которой образуются $CH_4(g)$ и $H_2O(g)$. Сколько теплоты выделится при этой реакции, если было получено 67,2 л метана в пересчете на нормальные условия?

143. Тепловой эффект какой реакции равен теплоте образования NO? Вычислите теплоту образования NO, исходя из следующих термохимических уравнений:

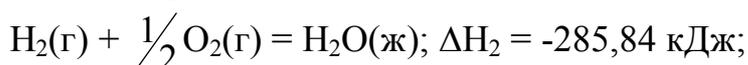


144. Кристаллический хлорид аммония образуется при взаимодействии газообразных аммиака и хлороводорода. Напишите термохимическое уравнение этой реакции, предварительно вычислив ее тепловой эффект. Сколько теплоты выделится, если в реакции было израсходовано 10 л аммиака в пересчете на нормальные условия?

145. Тепловой эффект какой реакции равен теплоте образования метана? Вычислите теплоту образования метана, исходя из следующих термохимических уравнений:



146. Тепловой эффект какой реакции равен теплоте образования гидроксида кальция? Вычислите теплоту образования гидроксида кальция, исходя из следующих термохимических уравнений:

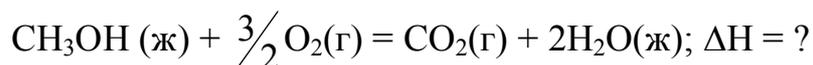


147. Тепловой эффект реакции сгорания жидкого бензола с образованием паров воды и диоксида углерода равен $-3135,58$ кДж. Составьте термохимическое уравнение этой реакции и вычислите теплоту образования $\text{C}_6\text{H}_6(\text{ж})$.

148. Вычислите, сколько теплоты выделится при сгорании 165 л (н.у.) ацетилен C_2H_2 , если продуктами сгорания являются диоксид углерода и пары воды?

149. При сгорании газообразного аммиака образуются пары воды и оксид азота. Сколько теплоты выделится при этой реакции, если было получено 44,8 л NO в пересчете на нормальные условия?

150. Реакция горения метилового спирта выражается термохимическим уравнением



Вычислите тепловой эффект этой реакции, если известно, что молярная теплота парообразования $\text{CH}_3\text{OH}(\text{ж})$ равна $+37,4$ кДж.

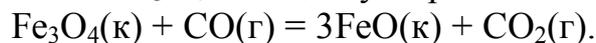
151. При сгорании 11,5 г жидкого этилового спирта выделилось 308,71 кДж теплоты. Напишите термохимическое уравнение реакции, в результате которой образуются пары воды и диоксид углерода. Вычислите теплоту образования $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{ж})$.

152. При какой температуре наступит равновесие системы

$$4\text{HCl}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{г}) + 2\text{Cl}_2(\text{г}); \Delta\text{H} = -114,42 \text{ Дж}.$$

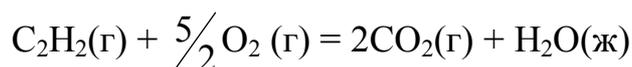
Хлор или кислород в этой системе является более сильным окислителем и при какой температуре?

153. Восстановление Fe_3O_4 оксидом углерода идет по уравнению



Вычислите ΔG_{298}^0 и сделайте вывод о возможности самопроизвольного протекания этой реакции при стандартных условиях. Чему равно ΔS_{298}^0 в этом процессе?

154. Реакция горения ацетилен протекает по уравнению



Вычислите ΔG^0_{298} и ΔS^0_{298} . Объясните уменьшение энтропии в результате этой реакции.

155. Уменьшается или увеличивается энтропия при переходах а) воды в пар; б) графита в алмаз? Почему? Вычислите ΔS^0_{298} для каждого превращения. Сделайте вывод о количественном изменении энтропии при фазовых и аллотропических превращениях.

156. Чем можно объяснить, что при стандартных условиях невозможна экзотермическая реакция $\text{H}_2(\text{г}) + \text{CO}_2(\text{г}) = \text{CO}(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$; $\Delta H = -2,85$ кДж. Зная тепловой эффект реакции и абсолютные стандартные энтропии соответствующих веществ, определите ΔG^0_{298} этой реакции.

157. Прямая или обратная реакция будет протекать при стандартных условиях в системе $2\text{NO}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \leftrightarrow 2\text{NO}_2(\text{г})$. Ответ мотивируйте, вычислив ΔG^0_{298} прямой реакции.

158. Исходя из значений стандартных теплот образования и абсолютных стандартных энтропий соответствующих веществ, вычислите ΔG^0_{298} реакции, протекающей по уравнению $\text{NH}_3(\text{г}) + \text{HCl}(\text{г}) = \text{NH}_4\text{Cl}(\text{к})$. Может ли эта реакция при стандартных условиях идти самопроизвольно?

159. При какой температуре наступит равновесие системы
 $\text{CH}_4(\text{г}) + \text{CO}_2(\text{г}) \leftrightarrow 2\text{CO}(\text{г}) + 2\text{H}_2(\text{г})$; $\Delta H = +247,37$ кДж?

160. На основании стандартных теплот образования и абсолютных стандартных энтропий соответствующих веществ вычислите ΔG^0_{298} реакции, протекающей по уравнению $4\text{NH}_3(\text{г}) + 5\text{O}_2(\text{г}) = 4\text{NO}(\text{г}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{г})$. Возможна ли эта реакция при стандартных условиях.

161. На основании стандартных теплот образования и абсолютных стандартных энтропий соответствующих веществ вычислите ΔG^0_{298} реакции, протекающей по уравнению $\text{CO}_2(\text{г}) + 4\text{H}_2(\text{г}) = \text{CH}_4(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$. Возможна ли эта реакция при стандартных условиях?

162. Вычислите ΔH^0 , ΔS^0 , ΔG^0_{T} реакции, протекающей по уравнению $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{к}) + 3\text{H}_2(\text{г}) = 2\text{Fe}(\text{к}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{г})$. Возможна ли реакция восстановления Fe_2O_3 водородом при 500 и 2000 К?

163. Какие из карбонатов: BeCO_3 , CaCO_3 или BaCO_3 – можно получить при взаимодействии соответствующих оксидов с CO_2 ? Какая реакция протекает наиболее энергично? Вывод сделайте, вычислив ΔG^0_{298} реакций.

164. На основании стандартных теплот образования и абсолютных стандартных энтропий соответствующих веществ вычислите ΔG^0_{298} реакции, протекающей по уравнению $\text{CO}(\text{г}) + 3\text{H}_2(\text{г}) = \text{CH}_4(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г})$. Возможна ли эта реакция при стандартных условиях?

165. Вычислите ΔH^0 , ΔS^0 , ΔG^0_{T} реакции, протекающей по уравнению $\text{TiO}_2(\text{к}) + 2\text{C}(\text{к}) = \text{Ti}(\text{к}) + 2\text{CO}(\text{г})$. Возможна ли реакция восстановления TiO_2 углеродом при 1000 и 3000 К?

166. Каков знак изменения энтропии в процессе кипения воды?

167. Каков знак изменения энтропии в процессе образования гидроксокомплекса Cr(III): $3\text{NaOH} + \text{Cr}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$?

168. При стандартных условиях реакция $H_{2(z)} + \frac{1}{2}O_{2(z)} \rightarrow H_2O_{(ж)}$ протекает самопроизвольно. Определите знаки ΔH и ΔS в этой системе.

169. Расположите указанные соединения: $Fe, Fe_2O_3, Fe_3O_4, FeO$ в порядке увеличения энтропии. Обоснуйте этот ряд.

170. Тепловой эффект реакции $C + 2N_2O = CO_2 + 2N_2$ равен $-560,0$ кДж. Вычислите стандартную теплоту образования N_2O .

171. Рассчитайте $\Delta H_{298}(Cu_2O)$, если известно, что $2Cu_2O + Cu_2S = 6Cu + SO_2 + 115,90$ кДж. Ответ: $-165,24$ кДж/моль.

172. Окисление аммиака протекает по уравнению $4NH_3(z) + 3O_2(z) = 2N_2(z) + 6H_2O(ж) - 1528$ кДж. Определите $\Delta H_{298} NH_3(z)$ и $NH_4OH(p)$, если теплота растворения $NH_3(z)$ в воде равна $-34,65$ кДж.

173. Рассчитайте расход тепловой энергии при реакции $Fe_2O_3 + 2Al = Al_2O_3 + 2Fe$, если было получено 336г железа.

174. Сколько теплоты выделится при сгорании 825л ацетилена C_2H_2 , если конечными продуктами сгорания являются $CO_2(z)$ и $H_2O(z)$.

175. Найдите изменение внутренней энергии при испарении 75г этилового спирта при температуре кипения, если удельная теплота его испарения равна 857,7 Дж/г, а удельный объем пара при температуре кипения равен 607 см³/г. Объемом жидкости пренебречь.

176. Определите ΔU при испарении 360г воды при 20°C, допуская, что пары воды подчиняются законам идеальных газов и что объем жидкости незначителен по сравнению с объемом пара. Удельная теплота парообразования воды 2451 Дж/г.

177. Изменение внутренней энергии системы $Fe(k) + Cl_2(z) = FeCl_2(k)$ равно $-334,0$ кДж. Рассчитайте ΔH^0 для этой реакции. Условия стандартные.

178. На основе значений ΔG_{298}^0 приведенных ниже оксидов германия, олова и свинца, укажите, какие из них являются окислителями, какие – восстановителями: $GeO_2(k) + Ge(k) = 2GeO(k)$; $SnO_2(k) + Sn(k) = 2SnO(k)$; $PbO_2(k) + Pb(k) = 2PbO(k)$.

179. Пользуясь значениями ΔG_{298}^0 реагирующих веществ, вычислите ΔG_{298}^0 реакции $SO_2(z) + 2H_2S(z) = 3S(k) + 2H_2O(ж)$ и определите, может ли она осуществиться при стандартных условиях.

180. Можно ли использовать при стандартных условиях приведенную реакцию для получения аммиака:



Ответ обоснуйте подсчетом ΔG_{298}^0 реакции.

181. Вычислите ΔS^0 в ходе реакции: $\frac{1}{2}H_2(z) + \frac{1}{2}Cl_2(z) = HCl(z)$.

182. Определите ΔS^0 системы $CaCO_3(k) = CaO(k) + CO_2(z)$.

183. Подсчитав ΔS^0 реакции, определите, какая из двух термодинамически возможна: $FeO + CO = Fe + CO_2$, $FeO + H_2 = Fe + H_2O(g)$.

184. Вычислите значения ΔH_{298}^0 , ΔG_{298}^0 , ΔS_{298}^0 для процесса $2HCl(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \leftrightarrow H_2O(g) + Cl_2(g)$. В каком направлении эта реакция протекает самопроизвольно при стандартных условиях?

185. Подсчитав тепловой эффект и изменение энергии Гиббса при 25°C для реакции $CO_2(g) + 4H_2(g) = CH_4(g) + 2H_2O(ж)$, определите ΔS^0 для этой реакции.

186. Подсчитав ΔG_{298}^0 реакции на основании ΔH_{298}^0 и S_{298}^0 реагирующих веществ, определите возможность протекания реакции $P_2O_5(к) + 3H_2O(ж) = 2PH_3(g) + 4O_2(g)$ при стандартных условиях: $\Delta H_{P_2O_5(к)}^0 = -1549,19 \text{ кДж/моль}$; $S_{P_2O_5(к)}^0 = +136,08 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$; $\Delta H_{PH_3(g)}^0 = 16,17 \text{ кДж/моль}$; $S_{PH_3(g)}^0 = 211,02 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$.

187. Определите возможность превращения при стандартных условиях ацетилена в бензол. Ответ дайте, подсчитав ΔG_{298}^0 процесса на основе ΔH_{298}^0 и S_{298}^0 $C_2H_2(g)$ и $C_6H_6(ж)$.

188. В растворе протекает реакция $A + B \rightarrow D$. Напишите кинетическое уравнение этой реакции, если ее скорость возрастает в 4 раза при увеличении концентрации вещества А в 2 раза и не зависит от концентрации вещества В. Как изменится скорость реакции при разбавлении раствора в 2 раза?

189. Установлено, что газовая реакция, протекающая по уравнению $A + 2B \rightarrow D$ имеет первый порядок по веществу А и первый - по веществу В. Как изменится скорость реакции при снижении давления в системе в 3 раза?

190. Во сколько раз увеличится скорость реакции $SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \leftrightarrow SO_3$ при увеличении температуры от 140 до 180°C, если температурный коэффициент реакции равен 2?

191. Во сколько раз возрастет скорость реакции при увеличении температуры от 20 до 100°C, если энергия активации равна 125 кДж/моль?

192. В реакции обжига серного колчедана, осуществляемой при высоких температурах (свыше 600°C) $4FeS_2 + 11O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 8SO_2$ практически не образуется SO_3 , который получают далее на отдельной стадии согласно реакции $SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \leftrightarrow SO_3$ ($\Delta H < 0$). Почему обе эти стадии нельзя совместить в одном реакционном аппарате?

193. В газовой фазе протекают две реакции: основная $A + B \rightarrow C + D$ (1) и побочная $A \rightarrow E$ (2). Как изменится соотношение скоростей основной и побочной реакций при увеличении давления в 3 раза, если скорость реакций (1) и (2) описывается уравнениями $r_1 = k_1 \cdot c_A^2$, $r_2 = k_2 \cdot c_A$?

194. Две реакции одинакового порядка имеют энергии активации 80 и 120 кДж/моль. Рассчитайте соотношение предэкспоненциальных множителей реакций, если соотношение их скоростей при 300°С равно 4?

195. С какой целью реакцию получения стирола $C_6H_5C_2H_{5(г)} \leftrightarrow C_6H_5CH = CH_{2(г)} + H_{2(г)}$ осуществляют при разбавлении газов реакции водяным паром?

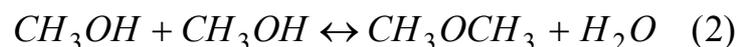
196. Газофазная реакция $SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \leftrightarrow SO_3$, являющаяся стадией получения серной кислоты, описывается кинетическим уравнением $r = k[SO_2][O_2]$. Как изменится скорость этой реакции при увеличении давления в 3 раза?

197. Газофазная реакция $SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \leftrightarrow SO_3$, являющаяся стадией получения серной кислоты, описывается кинетическим уравнением $r = k[SO_2][O_2]$. Как изменится скорость этой реакции, протекающей при соотношении реагентов $[SO_2]:[O_2] = 2:1$, если: а) увеличить избыток SO_2 по отношению к O_2 ; б) увеличить избыток O_2 по отношению к стехиометрическому количеству O_2 ?

198. Как повлияют на обратимую реакцию получения стирола $C_6H_5C_2H_{5(г)} \leftrightarrow C_6H_5CH = CH_{2(г)} + H_{2(г)}$, $\Delta H = -152$ кДж/моль следующие воздействия: а) увеличение давления; б) повышение температуры; в) разбавление реагентов инертным газом?

199. Как повлияют на реакцию синтеза аммиака $N_{2(г)} + 3H_{2(г)} \leftrightarrow 2NH_{3(г)}$, $\Delta H = -112$ кДж следующие воздействия: а) уменьшение температуры; б) снижение давления; в) разбавление газов реакции азотом?

200. Дана система реакций, протекающих в газовой фазе
 $CO_{(г)} + 2H_{2(г)} \leftrightarrow CH_3OH_{(г)}$ (1)



Как повлияет на соотношение продуктов этих реакций: а) увеличение давления, б) увеличение концентрации водорода?

201. Дана реакция $CH_{4(г)} + H_2O_{(г)} \leftrightarrow CO_{(г)} + 3H_{2(г)}$, $\Delta H = -206$ кДж. Как повлияют на эту реакцию: а) понижение температуры; б) понижение давления; в) разбавление компонентов реакции инертным газом?

202. Дана реакция $ROH_{(ж)} + ROH_{(ж)} \leftrightarrow ROR_{(ж)} + H_2O_{(ж)}$. Как повлияет на положение равновесия отгонка в ходе реакции эфира ROR из реакционной массы?

203. Дана реакция $CH_{4(г)} + H_2O_{(г)} \leftrightarrow CO_{(г)} + 3H_{2(г)}$, $\Delta H = -206$ кДж. Как повлияют на эту реакцию: а) увеличение температуры; б) увеличение давления; в) разбавление компонентов реакции инертным газом?

204. Окисление серы и ее диоксида протекает по уравнениям: а) $S(к) + O_2 = SO_2(г)$; б) $2SO_2(г) + O_2 = 2SO_3(г)$. Как изменится скорость этих реакций, если объемы каждой из систем уменьшить в четыре раза?

205. Напишите выражение для константы равновесия гомогенной системы $N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3$. Как изменится скорость прямой реакции – образования аммиака, если увеличить концентрацию водорода в три раза?

206. Реакция протекает по уравнению $N_2 + O_2 = 2NO$. Концентрации исходных веществ до начала реакции были $[N_2] = 0,049$ моль/л, $[O_2] = 0,01$ моль/л. Вычислите концентрацию этих веществ, когда $[NO] = 0,005$ моль/л.

207. Реакция протекает по уравнению $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$. Концентрации участвующих в ней веществ (моль/л): $[N_2] = 0,80$; $[H_2] = 1,5$; $[NH_3] = 0,10$. Вычислите концентрацию водорода и аммиака, когда $[N_2] = 0,5$ моль/л.

208. Реакция протекает согласно уравнению $H_2 + I_2 = 2HI$. Константа скорости этой реакции при некоторой температуре равна 0,16. Исходные концентрации реагирующих веществ (моль/л): $[H_2] = 0,04$; $[I_2] = 0,05$. Вычислите начальную скорость реакции и ее скорость при $[H_2] = 0,03$ моль/л.

209. Вычислите, во сколько раз уменьшится скорость реакции, протекающей в газовой фазе, если понизить температуру от 120 до 80°C? Температурный коэффициент скорости реакции 3.

210. Как изменится скорость реакции, протекающей в газовой фазе, при повышении температуры на 60°C, если температурный коэффициент скорости данной реакции 2?

211. В гомогенной системе $CO + Cl_2 \leftrightarrow COCl_2$ равновесные концентрации реагирующих веществ (моль/л): $[CO] = 0,2$; $[Cl_2] = 0,3$; $[COCl_2] = 1,2$. Вычислите константу равновесия системы и исходные концентрации Cl_2 и CO .

212. В гомогенной системе $A + 2B \leftrightarrow C$ равновесные концентрации реагирующих газов (моль/л): $[A] = 0,06$; $[B] = 0,12$; $[C] = 0,216$. Вычислите константу равновесия системы и исходные концентрации веществ A и B.

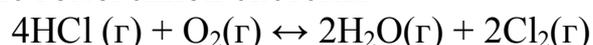
213. В гомогенной газовой системе $A + 2B \leftrightarrow C + D$ равновесие установилось при концентрациях (моль/л): $[B] = 0,06$ и $[C] = 0,02$ моль/л. Константа равновесия системы равна 0,04. Вычислите исходные концентрации веществ A и B.

214. Константа скорости реакции разложения N_2O , протекающей по уравнению $2N_2O = 2N_2 + O_2$, равна $5 \cdot 10^{-4}$. Начальная концентрация N_2O равна 6,0 моль/л. Вычислите начальную скорость реакции и скорость реакции в момент, когда разложится 50% N_2O .

215. Напишите выражение для константы равновесия гетерогенной системы $CO_2 + C \leftrightarrow 2CO$. Как изменится скорость прямой реакции – образования CO , если концентрацию CO_2 уменьшить в четыре раза? Как следует изменить давление, чтобы повысить выход CO ?

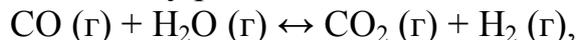
216. Напишите выражение для константы равновесия гетерогенной системы $C + H_2O (г) \leftrightarrow CO + H_2$. Как следует изменить концентрацию и давление, чтобы сместить равновесие в сторону обратной реакции – образования водяных паров?

217. Равновесие гомогенной системы



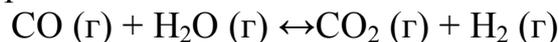
установилось при следующих концентрациях реагирующих веществ (моль/л): $[\text{H}_2\text{O}]_p = 0,14$; $[\text{Cl}_2]_p = 0,14$; $[\text{HCl}]_p = 0,20$; $[\text{O}_2]_p = 0,32$. Вычислите исходные концентрации хлороводорода и кислорода.

218. Вычислите константу равновесия для гомогенной системы



если равновесные концентрации реагирующих веществ (моль/л): $[\text{CO}]_p = 0,004$; $[\text{H}_2\text{O}]_p = 0,064$; $[\text{CO}_2]_p = 0,016$; $[\text{H}_2]_p = 0,016$. Чему равны исходные концентрации воды и CO?

219. Константа равновесия гомогенной системы



при некоторой температуре равна 1. Вычислите равновесные концентрации всех реагирующих веществ, если исходные концентрации равны (моль/л): $[\text{CO}]_{\text{исх.}} = 0,10$; $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{исх.}} = 0,40$.

220. Константа равновесия гомогенной системы $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{NH}_3$ при некоторой температуре равна 0,1. Равновесные концентрации водорода и аммиака соответственно равны 0,2 и 0,08 моль/л. Вычислите равновесную и исходную концентрации азота.

221. Исходные концентрации $[\text{NO}]_{\text{исх.}}$ и $[\text{Cl}_2]_{\text{исх.}}$ в гомогенной системе $2\text{NO} + \text{Cl}_2 \leftrightarrow 2\text{NOCl}$ составляют соответственно 0,5 и 0,2 моль/л. Вычислите константу равновесия, если к моменту наступления равновесия прореагировало 20% NO.

1.12. ЗАДАЧИ К КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЕ №2

1. Определите массу йода и объем спирта, необходимые для приготовления 300 г 10%-ного раствора йода (плотность спирта 0,8 г/мл).

2. Сколько граммов хлорида железа (III) необходимо для приготовления 2 л 0,5N раствора? Определите титр этого раствора.

3. Вычислите молярную концентрацию раствора, в 0,04 л которого содержится 1,74 г сульфата калия. Определите титр этого раствора.

4. Водный раствор содержит 577 г серной кислоты в 1 литре, плотность раствора 1,335 г/мл. Определить массовую долю серной кислоты.

5. Вычислите молярную концентрацию 15%-ного раствора сульфата меди, плотность которого 1,107 г/мл.

6. Плотность 1,4 M раствора серной кислоты составляет 1,085 г/мл. Вычислите массовую долю серной кислоты.

7. Какое количество воды и нитрата калия необходимо для приготовления 400 г 20%-ного раствора?

8. Вычислите молярную концентрацию эквивалента (нормальность) 10%-ного раствора сульфата меди, плотность которого равна 1,107 г/мл.

9. Вычислите молярную концентрацию и молярную концентрацию эквивалента (нормальность) 16%-ного раствора хлорида алюминия плотностью 1,149 г/мл.

10. Определите молярную концентрацию раствора, полученного при растворении сульфата натрия массой 42,6 г в воде массой 300 г, если плотность полученного раствора равна 1,12 г/мл.

11. Определите молярную концентрацию и молярную концентрацию эквивалента (нормальность) 47,7%-ного раствора фосфорной кислоты, плотность которого равна 1,315 г/мл.

12. Вычислите, какие массы 60%-ного раствора и воды потребуются для приготовления 3 кг 10%-ного раствора некоторого вещества.

13. Какой объем раствора серной кислоты плотностью 1,8 г/мл с массовой долей H_2SO_4 88% надо взять для приготовления раствора кислоты объемом 200 мл и плотностью 1,3 г/мл с массовой долей серной кислоты 40%?

14. Определить объем аммиака (условия нормальные), который необходимо растворить в 249 г воды для получения 25%-ного раствора гидроксида аммония.

15. Определить массу воды, в которой нужно растворить 188 г оксида калия для получения 5,6%-ного раствора гидроксида калия.

16. Определить массу 7,93%-ного раствора KOH , в котором нужно растворить 47 г оксида калия для получения 21%-ного раствора KOH .

17. Определить молярную концентрацию раствора, полученного при смешении 200 мл 8 М и 300 мл 2 М растворов серной кислоты.

18. Сколько граммов $CuSO_4$ содержится в 10,0 мл 0,20 М раствора? Какова молярная концентрация эквивалента (нормальность) этого раствора?

19. Сколько миллилитров 60%-ного раствора серной кислоты, плотность которого 1,5 г/мл, нужно взять, чтобы приготовить 5,0 л 12%-ного раствора, плотность которого 1,08 г/мл?

20. Сколько миллилитров 30%-ного раствора гидроксида калия с плотностью 1,29 г/мл нужно взять, чтобы приготовить 3,0 л 0,50 М раствора?

21. До какого объема нужно разбавить 20,2 мл 20%-ного раствора хлорида меди (II), плотность которого 1,20 г/мл, чтобы получить 0,05 М раствор?

22. К 10 мл 12,8%-ного раствора хлорида бария, плотность которого 1,12 г/мл, прибавлен раствор сульфата натрия, в результате чего выпал осадок сульфата бария. Вычислите массу осадка.

23. К 3,5 М раствору хлорида аммония объемом 30 мл и плотностью 1,05 г/мл прилили 40 мл воды (плотность воды 1,00 г/мл). Определите массовую долю соли в полученном растворе.

24. Какой объем раствора с массовой долей карбоната натрия 15% (плотность 1,16 г/мл) надо взять для приготовления 0,45 М раствора карбоната натрия объемом 120 мл?

25. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между: а) $NaHCO_3$ и $NaOH$; б) K_2SiO_3 и HCl ; в) $BaCl_2$ и Na_2SO_4 .

26. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между: а) K_2S и HCl ; б) $FeSO_4$ и $(NH_4)_2S$; в) $Cr(OH)_3$ и KOH .

27. Составьте по три молекулярных уравнения реакций, которые выражаются ионно-молекулярными уравнениями: а) $Mg^{2+} + CO_3^{2-} = MgCO_3$; б) $H^+ + OH^- = H_2O$.

28. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между: а) $KHCO_3$ и H_2SO_4 ; б) $Zn(OH)_2$ и $NaOH$; в) $CaCl_2$ и $AgNO_3$.

29. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между: а) $CuSO_4$ и H_2S ; б) $BaCO_3$ и HNO_3 ; в) $FeCl_3$ и KOH .

30. Составьте по три молекулярных уравнения реакций, которые выражаются ионно-молекулярными уравнениями: а) $Cu^{2+} + S^{2-} = CuS$; б) $SiO_3^{2-} + 2H^+ = H_2SiO_3$.

31. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между: а) $Sn(OH)_2$ и HCl ; б) $BeSO_4$ и KOH ; в) NH_4Cl и $Ba(OH)_2$.

32. Составьте молекулярные уравнения реакций, которые выражаются ионно-молекулярными уравнениями: а) $CaCO_3 + 2H^+ = Ca^{2+} + H_2O + CO_2$; б) $Al(OH)_3 + OH^- = [Al(OH_4)]^-$; в) $Pb^{2+} + 2I^- = PbI_2$.

33. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между: а) $Be(OH)_2$ и $NaOH$; б) $Cu(OH)_2$ и HNO_3 ; в) $Zn(OH)NO_3$ и HNO_3 .

34. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между: а) Na_3PO_4 и $CaCl_2$; б) K_2CO_3 и $BaCl_2$; в) $Zn(OH)_2$ и KOH .

35. Составьте молекулярные уравнения реакций, которые выражаются ионно-молекулярными уравнениями: а) $Fe(OH)_3 + 2H^+ = Fe^{3+} + 3H_2O$; б) $Cd^{2+} + 2OH^- = Cd(OH)_2$; в) $H^+ + NO_2^- = HNO_2$.

36. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между: а) CdS и HCl ; б) $Cr(OH)_3$ и $NaOH$; в) $Ba(OH)_2$ и $CoCl_2$.

37. Составьте молекулярные уравнения реакций, которые выражаются ионно-молекулярными уравнениями: а) $Zn^{2+} + H_2S = ZnS + 2H^+$; б) $HCO_3^- + H^+ = H_2O + CO_2$; в) $Ag^+ + Cl^- = AgCl$.

38. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между: а) H_2SO_4 и $Ba(OH)_2$; б) $FeCl_3$ и NH_4OH ; в) CH_3COONa и HCl .

39. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между: а) $FeCl_3$ и KOH ; б) $NiSO_4$ и $(NH_4)_2S$; в) $MgCO_3$ и HNO_3 .

40. Составьте молекулярные уравнения реакций, которые выражаются ионно-молекулярными уравнениями: а) $Be(OH)_2 + 2OH^- = BeO_2^{2-} + 2H_2O$; б) $CH_3COO^- + H^+ = CH_3COOH$; в) $Ba^{2+} + SO_4^{2-} = BaSO_4$.

41. Какие из веществ: $NaCl$, $NiSO_4$, $Be(OH)_2$, $KHCO_3$, взаимодействуют с раствором гидроксида натрия. Запишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения этих реакций.

42. Произведение растворимости сульфата кальция $CaSO_4$ равно $6,26 \cdot 10^{-5}$. Выпадет ли осадок, если смешать равные объемы 0,01Н раствора $CaCl_2$ и 0,02Н раствора Na_2SO_4 ?

43. Растворимость $BaCO_3$ равна $8,9 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Вычислите произведение растворимости карбоната бария.

44. Произведение растворимости PbI_2 равно $8,7 \cdot 10^{-6}$. Вычислите концентрацию ионов Pb^{2+} и ионов I^- в насыщенном растворе иодида свинца.

45. При $t=20^\circ C$ в 1л насыщенного раствора иодида серебра AgI содержится 0,044г соли. Вычислите произведение растворимости этой соли.

46. В 0,6 л насыщенного раствора $PbSO_4$ содержится 0,186 г ионов свинца (II). Вычислите произведение растворимости этой соли.

47. Произведение растворимости Ag_3PO_4 равно $1,8 \cdot 10^{-18}$. Вычислите концентрацию ионов Ag^+ и PO_4^{3-} в насыщенном растворе этой соли.

48. Произведение растворимости дихромата серебра $Ag_2Cr_2O_7$ равно $2,0 \cdot 10^{-7}$. Выпадет ли осадок при смешивании равных объемов 0,01Н растворов $AgNO_3$ и $K_2Cr_2O_7$?

49. Произведение растворимости сульфата свинца $PP(PbSO_4)=2,3 \cdot 10^{-8}$. Образуется ли осадок, если к 0,1М раствору Na_2SO_4 прибавить равный объем 0,1Н раствора ацетата свинца $Pb(CH_3COO)_2$?

50. В пробирке при комнатной температуре смешаны 1,0 мл 0,2Н раствора нитрата свинца и 2,0 мл 0,01Н раствора хлорида натрия. Выпадет ли осадок, если $PP(PbCl_2)=1,70 \cdot 10^{-5}$?

51. Произведение растворимости иодида серебра $8,5 \cdot 10^{-7}$. Образуется ли осадок, если смешать равные объемы 0,02Н раствора KI и 0,04Н раствора $AgNO_3$?

52. Во сколько раз концентрация водородных ионов в 0,1Н растворе HCl ($\alpha = 0.92$) больше, чем в 0,01Н растворе HCl ($\alpha = 0.98$)?

53. Степень диссоциации H_3PO_4 по первой ступени в 0,1М растворе равна 0,17. Не учитывая диссоциацию по следующим ступеням, вычислите концентрацию водородных ионов в растворе.

54. Степень диссоциации NH_4OH равна 1,3%. Сколько растворенных частиц (молекул и ионов) содержится в 1л такого раствора?

55. При какой молярной концентрации муравьиной кислоты $HCOOH$ 95% ее молекул будут находиться в недиссоциированном состоянии, если $K_D = 2,1 \cdot 10^{-4}$?

56. Константа диссоциации сероводородной кислоты по первой ступени $K_D = 9 \cdot 10^{-8}$. Определите концентрацию водородных ионов в 0,1 М растворе H_2S .

57. Вычислите степень диссоциации азотистой кислоты в ее 0,01 М растворе и концентрацию ионов водорода в растворе, если $K_D = 4,6 \cdot 10^{-4}$.

58. Какова концентрация водородных ионов $[H^+]$ в 0,1Н растворе синильной кислоты HCN , если ее константа диссоциации $K_D = 7 \cdot 10^{-10}$?

59. Определить степень диссоциации и концентрацию ионов $[OH^-]$ в 0,01Н растворе NH_4OH , если $K_D = 2 \cdot 10^{-5}$.

60. Концентрация насыщенного при $t = 20^\circ C$ раствора сероводородной кислоты H_2S составляет 0,13 моль/л. Константа диссоциации по первой ступени $K_D = 1 \cdot 10^{-7}$. Определите концентрации ионов $[H^+]$ и $[HS^-]$.

61. Вычислите степень диссоциации α и $[H^+]$ в 0,1 М растворе хлорноватистой кислоты, если $K_D = 5 \cdot 10^{-8}$.

62. Определите рН 0,001 М раствора KOH , считая диссоциацию полной.

63. Концентрации ионов водорода в растворе $2,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Определите рН и рОН раствора.

64. Определите рН раствора, в 3л которого содержится $0,81 \cdot 10^{-3}$ моль ионов OH^- .

65. Определите константу диссоциации кислоты, если водородный показатель (рН) в 0,08Н растворе одноосновной кислоты равен 2,4.

66. Чему равен рН 0,05 М раствора NH_4OH , константа диссоциации которого $1,77 \cdot 10^{-5}$?

67. Какую величину называют степенью гидролиза соли? Какая из солей имеет большую степень гидролиза: $FeCl_2$ или $FeCl_3$? Ответ мотивируйте, составьте уравнения гидролиза солей в молекулярном и ионном виде.

68. Почему изменение температуры раствора влияет на степень гидролиза соли? Составьте уравнения гидролиза по первой ступени для следующих солей: $CuSO_4$ и Na_3PO_4 , укажите рН.

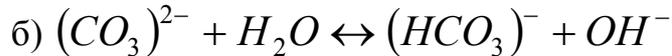
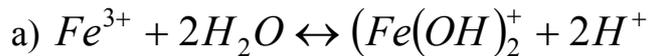
69. При смешении растворов $Al_2(SO_4)_3$ и K_2S в осадок выпадает гидроксид и выделяется газ. Укажите причину этого процесса и составьте соответствующие молекулярные и ионные уравнения.

70. Какую реакцию имеют растворы следующих солей: $Zn(NO_3)_2$; K_2CO_3 ; KNO_3 ; $NaCN$? Ответы подтвердите, составив уравнения гидролиза в молекулярном и ионном виде.

71. В какую сторону сместится равновесие гидролиза KCN , если к раствору прибавить: а) щелочь; б) кислоту? Напишите уравнения гидролиза в молекулярном и ионном виде.

72. Почему растворы K_2CO_3 и $NaCN$ имеют щелочную реакцию, а растворы NH_4Cl и $ZnCl_2$ – кислую? Ответы подтвердите, составив уравнения гидролиза в молекулярном и ионном виде.

73. Подберите по два уравнения в молекулярном виде к каждому из кратких ионных уравнений:



74. При сливании растворов $CrCl_3$ и Na_2CO_3 образуется осадок гидроксида хрома (III). Объясните причину этого явления и напишите соответствующие уравнения в молекулярном и ионном виде.

75. Водородный показатель (рН) 0,003N раствора гипохлорита калия $KClO$ равен 9,5. Вычислите степень гидролиза этой соли и напишите уравнения реакций гидролиза в молекулярном и ионном виде.

76. Определите степень гидролиза (для первой ступени) и рН в 0,001M растворе K_2S ($K_D(H_2S) = 1,1 \cdot 10^{-7}$) и Na_2CO_3 ($K_D(H_2CO_3) = 4,45 \cdot 10^{-7}$). Напишите уравнения реакций в молекулярном и ионном виде.

77. Составьте ионно-молекулярное и молекулярное уравнение гидролиза, происходящего при смешивании растворов K_2S и $CrCl_3$.

78. К раствору $FeCl_3$ добавили следующие вещества: а) HCl ; б) KOH , в) $ZnCl_2$; г) Na_2CO_3 . В каких случаях гидролиз хлорида железа (III) усилится? Почему? Составьте ионно-молекулярное уравнение гидролиза соответствующих солей.

79. Какие из солей – $Al_2(SO_4)$, K_2S , $Pb(NO_3)_2$, KCl – подвергаются гидролизу? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза соответствующих солей. Какое значение рН (больше или меньше 7) имеют растворы этих солей?

80. При смешивании $FeCl_3$ и Na_2CO_3 каждая из взятых солей гидролизуется необратимо до конца с образованием соответствующих основания и кислоты. Выразите этот совместный гидролиз ионно-молекулярным и молекулярным уравнениями.

81. К раствору Na_2CO_3 добавили следующие вещества: а) HCl ; б) $NaOH$; в) $Cu(NO_3)_2$; г) K_2S . В каких случаях гидролиз карбоната натрия усилится? Почему? Составьте ионно-молекулярные уравнения гидролиза соответствующих солей.

82. Какое значение рН (больше или меньше 7) имеют растворы солей Na_2S , $AlCl_3$, $NiSO_4$? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза этих солей.

83. Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей $Pb(NO_3)_2$, Na_2CO_3 , $Fe_2(SO_4)_3$. Какое значение рН (больше или меньше 7) имеют растворы этих солей?

84. Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей CH_3COOK , $ZnSO_4$, $Al(NO_3)_3$. Какое значение рН (больше или меньше 7) имеют растворы этих солей?

85. Какое значение рН ($7 < \text{pH} < 7$) имеют растворы солей Na_3PO_4 , K_2S , CuSO_4 ? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза этих солей.

86. Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей CuCl_2 , Cs_2CO_3 , $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$. Какое значение рН (больше или меньше 7) имеют растворы этих солей?

87. К раствору $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ добавили следующие вещества: а) H_2SO_4 ; б) KOH ; в) Na_2SO_3 ; г) ZnSO_4 . В каких случаях гидролиз сульфата алюминия усилится? Почему? Составьте ионно-молекулярные уравнения гидролиза соответствующих солей.

88. Какая из двух солей при равных условиях в большей степени подвергается гидролизу: Na_2CO_3 или Na_2SO_3 ; FeCl_3 или FeCl_2 ? Почему? Составьте ионно-молекулярные уравнения гидролиза этих солей.

89. При смешивании растворов $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и Na_2CO_3 каждая из взятых солей гидролизуется необратимо до конца с образованием соответствующих основания и кислоты. Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения происходящего совместного гидролиза.

90. Какая из двух солей при равных условиях в большей степени подвергается гидролизу: NaCN или NaClO ; MgCl_2 или ZnCl_2 ? Почему? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза соответствующих солей.

91. Составьте ионно-молекулярное и молекулярное уравнения гидролиза соли, раствор которой имеет: а) щелочную реакцию; б) кислую реакцию.

92. При смешивании растворов $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и Na_2S каждая из взятых солей гидролизуется необратимо до конца с образованием соответствующих основания и кислоты. Выразите этот совместный гидролиз ионно-молекулярным и молекулярным уравнениями.

93. На полное умягчение 500 мл воды израсходовали 0,53 г соды. Определить жесткость воды.

94. Жесткость воды обусловлена содержащимися в ней хлоридами кальция и магния. При действии на 5 л воды раствором, содержащим 5,3 г соды, образовалось 4,52 г карбонатов кальция и магния. Определить жесткость воды и массы хлоридов кальция и магния в исходном растворе.

95. Карбонатная жесткость воды равна 20 ммоль экв/л. При кипячении 60 л этой воды выделилось 54,2 г осадка – смеси карбоната кальция и карбоната гидроксомагния. Определить массовый состав осадка.

96. Определить жесткость воды, в 20 л которой содержится 4,44 г хлорида кальция.

97. Сколько граммов гидроксида кальция необходимо прибавить к 100 л воды, чтобы удалить временную жесткость, равную 2,86 ммоль экв/л?

98. Вычислите временную жесткость воды, зная, что на реакцию с гидрокарбонатом, содержащимся в 100 мл этой воды, потребовалось 5 мл 0,1N раствора соляной кислоты.

99. Чему равна временная жесткость воды, в 1 л которой содержится 0,146 г гидрокарбоната магния?

100. Жесткость воды, содержащей только гидрокарбонат кальция, равна 1,785 ммоль экв/л. Определите массу гидрокарбоната в 1 л воды.

101. Сколько карбоната натрия надо добавить к 5 л воды, чтобы устранить общую жесткость, равную 4,6 ммоль экв/л?

102. В 1 литре воды содержится 38 мг ионов Mg^{2+} и 108 мг ионов Ca^{2+} . Вычислите общую жесткость воды.

103. Карбонатная жесткость воды равна 15 ммоль экв/л. Определите массы гидрокарбонатов кальция и магния в 10 л воды, если на их полное осаждение израсходовали 23,68 г гидроксида кальция.

104. При умягчении 1 л воды израсходовали 0,53 г соды. Определить жесткость воды.

105. Карбонатная жесткость воды равна 20 мэкв/л. При кипячении 50 л воды выделилось 27,0 г осадка – смеси карбоната кальция и карбоната гидроксомагния. Определить массовый состав осадка.

106. При осаждении карбонатов из 1 л воды израсходовали 0,265 г соды. Определите жесткость воды.

107. Определите жесткость воды, в 5 л которой содержится 2,22 г хлорида кальция.

108. Найдите временную жесткость воды, если на титрование 0,1 л образца воды, содержащей гидрокарбонат магния, израсходовано 7,2 мл 0,13 н. HCl.

109. Для устранения общей жесткости по известково-содовому методу к 50 л воды добавлено последовательно 7,4 г $Ca(OH)_2$ и 5,3 г Na_2CO_3 . Рассчитайте временную и постоянную жесткость воды.

110. Вычислите обменную емкость сульфогля, если через адсорбционную колонку, содержащую 50 г сульфогля, пропущено 11,35 л воды с общей жесткостью 8,5 ммоль экв/л.

111. Чему равна жесткость воды, содержащей 0,005 моль/л $CaCl_2$?

112. Напишите уравнение окислительно-восстановительной реакции, подберите коэффициенты, составив ионно-электронный баланс:
 $K_2Cr_2O_7 + FeSO_4 + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + Fe_2(SO_4)_3 + H_2O$.

113. Почему азотистая кислота может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства? Какое свойство проявляет нитрит калия в данной реакции? Напишите уравнение окислительно-восстановительной реакции, составив ионно-электронный баланс:



114. Закончите следующее уравнение окислительно-восстановительной реакции, подберите коэффициенты, составив ионно-электронный баланс:
 $MnO_2 + KI + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 \dots$

115. Исходя из степени окисления хрома в молекуле дихромата натрия, определите, какими свойствами обладает данное соединение. Напишите окислительно-восстановительную реакцию, составив ионно-электронный

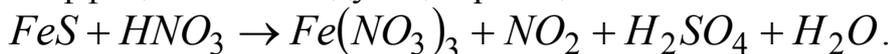
баланс:



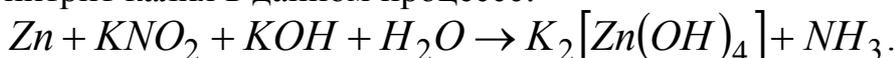
116. Составьте ионно-электронные уравнения и на основании их подберите коэффициенты в уравнениях следующих реакций:



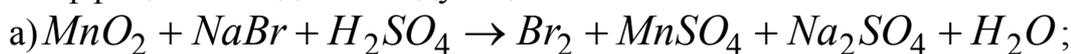
117. Исходя из степени окисления серы в сульфиде железа и азота в азотной кислоте, определите, какое вещество является окислителем, какое восстановителем, составьте ионно-электронные уравнения и расставьте коэффициенты в следующей реакции:



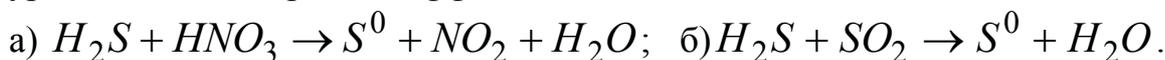
118. Напишите окислительно-восстановительную реакцию, подберите коэффициенты, составив ионно-электронный баланс. Какие свойства проявляет нитрит калия в данном процессе:



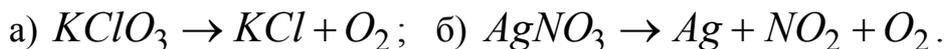
119. Составьте ионно-электронные уравнения и подберите коэффициенты для следующих окислительно-восстановительных реакций:



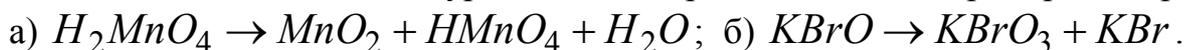
120. Исходя из степеней окисления серы, азота, определите, какими свойствами обладают вещества, участвующие в приведенных ниже окислительно-восстановительных реакциях. Составьте ионно-электронные уравнения, подберите коэффициенты:



121. Закончите уравнения реакций внутримолекулярного окисления-восстановления, подобрав коэффициенты:



122. Составьте уравнения реакций диспропорционирования:



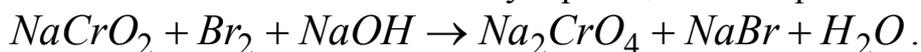
123. Закончите уравнения реакции внутримолекулярного окисления-восстановления, подобрав коэффициенты у реагирующих веществ: а) $NH_4NO_3 \rightarrow N_2O + H_2O$; б) $HgO \rightarrow Hg + O_2$.

124. Напишите уравнение реакции взаимодействия, подберите коэффициенты методом электронно-ионного баланса в окислительно-восстановительной реакции между иодидом калия и пероксидом водорода, если при этом образуются молекулярный йод и едкое кали.

125. Напишите окислительно-восстановительную реакцию, составьте ионно-электронный баланс, определите молярную массу эквивалента восстановителя:



126. Определите молярную массу эквивалента окислителя, написав окислительно-восстановительную реакцию электронно-ионным методом:



127. Сколько литров хлора (н.у.) можно получить из 200,0 г поваренной соли, если реакция идет по уравнению:



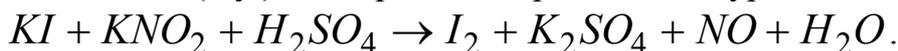
128. Какой объем 0,2Н раствора KNO_2 необходим для восстановления 0,05 л 0,1Н раствора $KMnO_4$ в кислой среде? Реакция идет по уравнению:



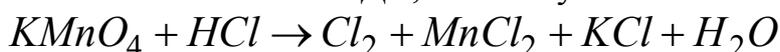
129. Какая масса сульфита натрия Na_2SO_3 потребуется для восстановления 0,05 л 0,1Н раствора перманганата калия в присутствии серной кислоты? Реакция взаимодействия веществ протекает по уравнению:



130. К подкисленному раствору иодида калия KI добавили 0,04 л 0,03Н раствора нитрита калия KNO_2 . Вычислите массу выделившегося йода и объем NO (н.у.), если реакция протекает по уравнению:



131. Напишите уравнение реакции, составив ионно-электронный баланс. Рассчитайте ЭДС, используя величины Red–Ох-потенциалов:



$$\varphi^0_{Cl_2/2Cl^-} = 1,36B; \quad \varphi^0_{(MnO_4)^- + 8H^+ / Mn^{2+} + 4H_2O} = 1,52B.$$

132. Составьте уравнение окислительно-восстановительной реакции, на основании ионно-электронного баланса подберите коэффициенты, рассчитайте ЭДС и определите возможность протекания реакции, пользуясь величинами Red–Ох-потенциалов:



$$\varphi^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,77B; \quad \varphi^0_{I_2/2I^-} = 0,54B.$$

133. В каком направлении будет протекать реакция $CrCl_3 + Br_2 + KOH \rightarrow K_2CrO_4 + KBr + H_2O + KCl$,

$$\text{если } \varphi^0_{CrO_4^{2-} + 3e^- + 4H_2O / Cr^{3+} + 8OH^-} = -0,13B; \quad \varphi^0_{Br_2^0 / 2Br^-} = 1,06B.$$

134. Возможна ли реакция между $KClO_3$ и MnO_2 в кислой среде, если

$$\varphi^0_{(ClO_3)^- / Cl^-} = 1,47B; \quad \varphi^0_{(MnO_4)^- / MnO_2} = 1,69B?$$

135. В каком направлении будет протекать реакция

$CuS + H_2O_2 + HCl = CuCl_2 + S^0 + H_2O$, если

$$\varphi_{2H^+ + S^0 / H_2S}^0 = 0,141B; \quad \varphi_{H_2O_2 / H_2O}^0 = 1,77B?$$

136. Можно ли использовать перманганат калия $KMnO_4$ в качестве окислителя в следующих процессах при стандартных условиях, если

$$\varphi_{(MnO_4)^- + 5e^- + 8H^+ / Mn^{2+} + 4H_2O}^0 = 1,51B:$$

а) $H_2S - 2e^- \rightarrow 2H^+ + S^0$; $\varphi^0 = 0,141B$;

б) $HNO_2 + H_2O - 2e^- \rightarrow NO_3^- + 2H^+$; $\varphi^0 = 0,91B$;

в) $2H_2O - 2e^- \rightarrow H_2O_2 + 2H^+$; $\varphi^0 = 1,77B$?

137. Можно ли при стандартных условиях окислить в щелочной среде Fe^{2+} в Fe^{3+} с помощью хромата калия K_2CrO_4 , если

$$\varphi_{Fe^{3+} / Fe^{2+}}^0 = 0,771B; \quad \varphi_{CrO_4^{2-} / [Cr(OH)_6]^{3-}}^0 = -0,21B?$$

138. Будет ли при стандартных условиях протекать следующая реакция: $H_2S + H_2SO_3 = S^0 + H_2O$, если величины энергии Гиббса для реагирующих веществ следующие:

$$\Delta G_{298}^0 HgS(aq) = -27,36 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta G_{298}^0 H_2SO_3(aq) = -538,41 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta G_{298}^0 H_2O(ж) = -237,5 \text{ кДж/моль}?$$

139. Можно ли при стандартных условиях окислить хлороводород до хлора Cl_2 с помощью серной кислоты, если

$$\Delta G_{298}^0 HCl(\Gamma) = -95,27 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta G_{298}^0 H_2SO_4(aq) = -742,00 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta G_{298}^0 H_2S(\Gamma) = -33,02 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta G_{298}^0 H_2O(ж) = -237,50 \text{ кДж/моль}?$$

140. Какой из окислителей: $KMnO_4$, PbO_2 или $K_2Cr_2O_7$ лучше всего использовать для получения хлора из HCl ? Стандартные Red – Ox-потенциалы равны:

$$\varphi^0_{(MnO_4)^- + 8H^+ / Mn^{2+} + 4H_2O} = 1,51B; \quad \varphi^0_{PbO_2 / Pb^{2+}} = 1,456B;$$

$$\varphi^0_{(Cr_2O_7)^{2-} + 14H^+ / 2Cr^{3+} + 7H_2O} = 1,33B; \quad \varphi^0_{Cl_2 / 2Cl^-} = 1,36B.$$

141. Составьте уравнения реакций: а) получения гидроксида калия; б) взаимодействия гидроксида калия с водой. Какой газ и в каком объеме получится при взаимодействии 5,3 г гидроксида калия с водой?

142. Пропуская водяной пар над раскаленным углем, получают водяной газ. Какой объем водяного газа (н.у.) можно получить из 2,5 кг угля, содержащего 30% примесей?

143. Какой объем водорода, измеренный при $t = 22^\circ C$ и $p = 1,03 \cdot 10^5 Pa$, необходимо затратить для получения 3,55 г молибдена из молибденового ангидрида MoO_3 ?

144. Составьте уравнения реакций взаимодействия пероксида водорода: а) с дихроматом калия в кислой среде; б) с хромитом натрия в щелочной среде.

145. К подкисленному водному раствору иодида калия добавили 50 г водного раствора пероксида водорода. В результате реакции выделилось 20 г йода. Каково содержание (%) пероксида водорода в растворе?

146. Колба вместимостью 0,75 л, наполненная кислородом, при $15^\circ C$ имеет массу 115,0 г. Масса пустой колбы 111,5 г. Определите давление газа в колбе.

147. Какими химическими свойствами обладает озон? Закончите уравнения реакций: а) $Ag + O_3 \rightarrow \dots$; б) $Na_2S + O_3 \rightarrow \dots$; в) $KI + O_3 + H_2O \rightarrow \dots$

148. Как можно получить озон из кислорода? Какова объемная доля (%) озона в озонированном кислороде, если после разложения озона объем озонированного кислорода увеличился на 5%?

149. Какая масса раствора с массовой долей $NaOH$ 2% необходима для получения 63,3 л дифторида кислорода?

150. Сколько литров кислорода можно получить из 0,75 кг пероксида натрия при действии на него диоксида углерода?

151. Закончите уравнения химических реакций:
а) $KMnO_4 + HCl \rightarrow \dots$; б) $K_2Cr_2O_7 + HCl \rightarrow \dots$; в) $CaOCl_2 + HCl \rightarrow \dots$

К каждой из реакций составьте электронно-ионную схему и рассчитайте ЭДС.

152. Сколько граммов белильной извести $CaOCl_2$ может быть получено, если через раствор, содержащий 1,7 г гашеной извести, пропустить 5,6 л хлора?

153. Составьте уравнения реакций, которые надо провести, чтобы осуществить превращения:

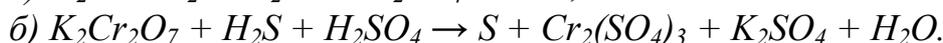


154. Какие продукты образуются при разложении 1,23 г бертолетовой соли по двум возможным вариантам (в присутствии катализатора и без катализатора) и какова их масса?

155. Какова массовая доля $NaOCl_3$ (%) в растворе, если 0,15 кг раствора $NaOCl_3$, реагируя с избытком иодида калия в сернокислом растворе, образует 0,013 кг йода?

156. Сколько литров фтора надо пропустить через раствор $NaBrO_3$ в щелочной среде, чтобы получить 0,05 кг $NaBrO_4$. Вычислите молярную массу эквивалента восстановителя в этой реакции.

157. Реакции выражаются схемами:



Составьте электронные уравнения. Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций. Для каждой реакции укажите, какое вещество является окислителем, какое – восстановителем; какое вещество окисляется, какое – восстанавливается.

158. Реакции выражаются схемами: а) $KClO_3 + Na_2SO_3 \rightarrow KCl + Na_2SO_4$; б) $KMnO_4 + HBr \rightarrow Br_2 + KBr + MnBr_2 + H_2O$. Составьте электронно-ионные уравнения. Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций. Для каждой реакции укажите, какое вещество является окислителем, какое – восстановителем; какое вещество окисляется, какое – восстанавливается.

159. Могут ли происходить окислительно-восстановительные реакции между веществами: а) PH_3 и HBr ; б) $K_2Cr_2O_7$ и H_3PO_3 ; в) HNO_3 и H_2S ? Почему? На основании электронных уравнений расставьте коэффициенты в уравнении реакции, идущей по схеме: $AsH_3 + HNO_3 \rightarrow H_3AsO_4 + NO_2 + H_2O$.

160. Реакции выражаются схемами: а) $P + HClO_3 + H_2O \rightarrow H_3PO_4 + HCl$; б) $H_3AsO_3 + KMnO_4 \rightarrow H_3AsO_4 + MnSO_4 + K_2SO_4 + H_2O$. Составьте электронно-ионные уравнения. Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций. Для каждой реакции укажите окислитель, восстановитель, процесс окисления и процесс восстановления.

161. Реакции выражаются схемами: а) $NaCrO_2 + Br_2 + NaOH \rightarrow Na_2CrO_4 + NaBr + H_2O$; б) $FeS + HNO_3 \rightarrow Fe(NO_3)_2 + S + NO + H_2O$. Составьте электронно-ионные уравнения. Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций. Для каждой реакции укажите, какое вещество является окислителем, какое – восстановителем; какое вещество окисляется, какое – восстанавливается.

162. Реакции выражаются схемами: а) $HNO_3 + Zn \rightarrow N_2O + Zn(NO_3)_2 + H_2O$; б) $FeSO_4 + KClO_3 + H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + KCl + H_2O$. Составьте электронно-ионные уравнения. Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций. Для каждой реакции укажите окислитель, восстановитель, процесс окисления и процесс восстановления.

163. Реакции выражаются схемами: а) $K_2Cr_2O_7 + HCl \rightarrow Cl_2 + CrCl_3 + KCl + H_2O$; б) $Au + HNO_3 + HCl \rightarrow AuCl_3 + NO + H_2O$. Составьте электронно-

ионные уравнения. Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций. Для каждой реакции укажите, какое вещество является окислителем, какое – восстановителем; какое вещество окисляется, какое – восстанавливается.

164. Могут ли происходить окислительно-восстановительные реакции между веществами: а) NH_3 и $KMnO_4$; б) HNO_2 и HI ; в) HCl и H_2Se ? Почему? На основании электронных уравнений расставьте коэффициенты в уравнении реакции, идущей по схеме: $KMnO_4 + KNO_2 + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + KNO_3 + K_2SO_4 + H_2O$.

165. Реакции выражаются схемами: а) $HCl + CrO_3 \rightarrow Cl_2 + CrCl_3 + H_2O$; б) $Cd + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow CdSO_4 + MnSO_4 + K_2SO_4 + H_2O$. Составьте электронно-ионные уравнения. Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций. Для каждой реакции укажите, какое вещество является окислителем, какое – восстановителем; какое вещество окисляется, какое – восстанавливается.

166. Реакции выражаются схемами: а) $Cr_2O_3 + KClO_3 + KOH \rightarrow K_2CrO_4 + KCl + H_2O$; б) $MnSO_4 + PbO_2 + HNO_3 \rightarrow HMnO_4 + Pb(NO_3)_2 + PbSO_4 + H_2O$. Составьте электронно-ионные уравнения. Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций. Для каждой реакции укажите, какое вещество является окислителем, какое – восстановителем; какое вещество окисляется, какое – восстанавливается.

167. Реакции выражаются схемами: а) $H_2SO_3 + HClO_3 \rightarrow H_2SO_4 + HCl$; б) $FeSO_4 + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$. Составьте электронно-ионные уравнения. Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций. Для каждой реакции укажите, какое вещество является окислителем, какое – восстановителем; какое вещество окисляется, какое – восстанавливается.

168. Реакции выражаются схемами: а) $I_2 + Cl_2 + H_2O \rightarrow HIO_3 + HCl$; б) $K_2Cr_2O_7 + H_3PO_3 + H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + H_3PO_4 + K_2SO_4 + H_2O$. Составьте электронно-ионные уравнения. Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций. Для каждой реакции укажите окислитель, восстановитель, процесс окисления и процесс восстановления.

169. Вычислите электродный потенциал $Cu/0,1M\ CuSO_4$, если $\alpha_{CuSO_4} = 40\%$.

170. Определите величины потенциалов водородного электрода $Pt, H_2/2H^+$ (мВ) при следующих значениях $[H^+]$ (в моль/л): 0,1; 0,01; 0,001; 0,0001; 0,00001.

171. Вычертите кривую зависимости потенциала водородного электрода от концентрации ионов H^+ в растворе. Как изменяется величина этого потенциала по мере убывания кислотности приэлектродной жидкости (т.е. по мере уменьшения концентрации водородных ионов в ней)?

172. Вычислите потенциалы электродов:

а) $Pt, H_2/0,01n. HCl$; г) $Pt, H_2/раствор\ с\ рН = 3$;

- б) $Pt, H_2 / 0,01M. HNO_3$; д) $Pt, H_2 / \text{раствор с } pOH=5$;
 в) $Pt, H_2 / 0,01н. H_2SO_4$; е) $Pt, H_2 / H_2O$.

173. Потенциал электрода $Pt, H_2 / \text{раствор с } pH \ x$ равен – 295 мв.

Чему равен x ?

174. Потенциал электрода $Pt, H_2 / \text{раствор } HCl$ неизвестной концентрации равен – 118 мв. Определите нормальность раствора соляной кислоты.

175. Потенциал электрода $Pt, H_2 / [NaOH] = x \text{ моль/л}$ равен – 767 мв. Какова нормальность раствора едкого натра?

176. Гальванические цепи, представленные ниже в молекулярной форме, запишите в ионной форме:

- а) $Zn / ZnSO_4 \parallel CuSO_4 / Cu$;
 б) $Al / Al_2(SO_4)_3 \parallel AgNO_3 / Ag$;
 в) $Fe / FeCl_3 \parallel H_3PO_4 / H_2, Pt$.

177. Цепи, записанные в ионной форме, представьте в молекулярной форме:

- а) $Hg / Hg^{2+} \parallel Mn^{2+} / Mn$; в) $Pt / Pt^{4+} \parallel Cr^{3+} / Cr$;
 б) $Fe / Fe^{3+} \parallel Au^{3+} / Au$; г) $H_2 / 2H^+ \parallel Ag^+ / Ag$.

178. Составьте химические цепи следующих компонентов:

- а) Ag, Fe, Fe^{2+}, Ag^+ ; б) $MnSO_4, Mn, CuSO_4, Cu$.

179. Гальванический элемент содержит взаимодействующие между собой компоненты $Zn, ZnSO_4, Pb$ и $Pb(NO_3)_2$. Укажите состав электрода-окислителя и электрода-восстановителя.

180. Имеются гальванические цепи:

- а) $Cd / Cd^{2+} \parallel Al^{3+} / Al$; в) $Cu / Cu^{2+} \parallel Ag^+ / Ag$;
 б) $Sn / Sn^{2+} \parallel Hg^{2+} / Hg$; г) $Mg / Mg^{2+} \parallel Co^{2+} / Co$.

Для каждой из этих цепей укажите:

1) окислитель (акцептор электронов) и восстановитель (донор электронов);

2) электрод-окислитель и электрод-восстановитель;

3) положительный и отрицательный полюсы гальванического элемента;

4) направление потока электронов по внешней цепи.

181. Составьте схемы (в ионной форме) двух гальванических цепей, в одной из которых никель являлся бы отрицательным электродом, а в другом – положительным.

182. Приведите примеры записей в молекулярной форме двух гальванических элементов, в одном из которых медь играла бы роль положительного полюса, а в другом – отрицательного.

183. Цепи для определения электродных потенциалов металлов имеют вид:



Для каждой из перечисленных цепей:

1) укажите, какую роль (окислителя или восстановителя) и в какой форме (H_2 или H^+) играет водород;

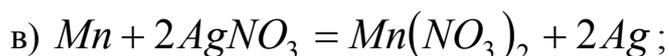
2) обозначьте знаки полюсов и направление перемещения электронов по внешнему металлическому проводнику;

3) запишите электронно-ионные уравнения электродных реакций. Как сдвигается равновесие $2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2$ в каждом отдельном случае.

184. Запишите в ионной форме гальванические цепи для определения электродных потенциалов металлов по водородному электроду: а) цинка; б) кобальта; в) меди и г) алюминия. Для каждой из этих цепей укажите положительный и отрицательный полюсы, а также направление потока электронов по металлическому проводнику, образующему внешнюю цепь гальванического элемента.

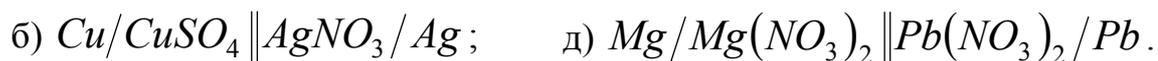
185. Гальванический элемент составлен из железных и медных нормальных электродов. Запишите схему элемента (цепь) в ионной форме. Укажите электрод-окислитель и электрод-восстановитель. Обозначьте знаки полюсов и направление потока электронов во внешней цепи.

186. Как должна быть составлена гальваническая цепь для того, чтобы осуществить электрохимическим путём следующие реакции:



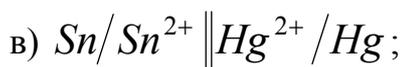
Для каждого случая укажите: а) электрод – восстановитель и электрод – окислитель; б) знаки полюсов и в) направление перемещения электронов по внешней цепи.

187. Напишите уравнения реакций, соответствующих следующим гальваническим цепям, и укажите окислители и восстановители:



188. Укажите направление электрического тока (т.е. направление перемещения положительных зарядов) во внешней и внутренней цепях следующих гальванических элементов:





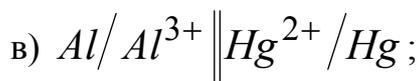
189. При работе гальванического элемента $(-)\text{Zn}/\text{Zn}^{2+} \parallel \text{Cu}^{2+}/\text{Cu}(+)$ цинковый электрод вследствие окисления металла по уравнению $\text{Zn} - 2e^- \rightarrow \text{Zn}^{2+}$ потерял в массе 10 мг Zn . Вычислите, какое количество электричества в кулонах протекло при этом по внешней цепи гальванического элемента.

190. На положительном электроде гальванического элемента $(-)\text{Al}/\text{Al}^{3+} \parallel \text{Cr}^{3+}/\text{Cr}(+)$ за 40 сек его работы отложилось 20,8 мг хрома.

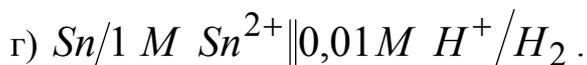
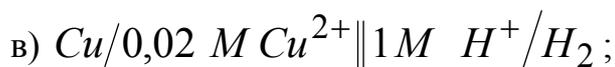
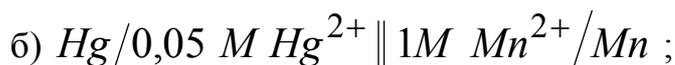
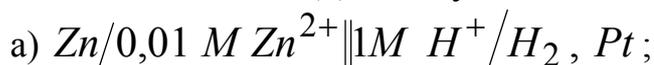
Определите, на сколько миллиграммов уменьшилась при этом масса алюминиевого электрода. Вычислите силу тока в амперах.

191. Гальванический элемент $(-)\text{Al}/\text{Al}^{3+} \parallel \text{Pb}^{2+}/\text{Pb}(+)$ даёт ток силой 4 а. Сколько алюминия окислится и сколько восстановится за 15 сек работы элемента (в мг)?

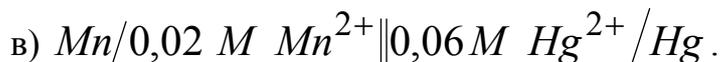
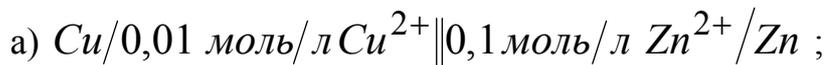
192. Отметьте электродные потенциалы, укажите знаки полюсов и вычислите ЭДС химических цепей, составленных из стандартных электродов:



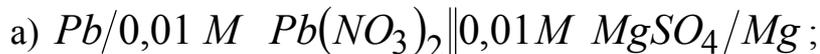
193. Вычислите ЭДС следующих гальванических цепей:

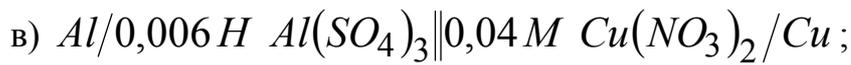


194. Вычислите ЭДС следующих гальванических цепей:

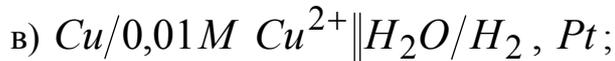
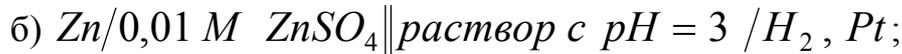


195. Вычислите ЭДС следующих гальванических цепей:





196. Вычислите ЭДС следующих гальванических цепей:



197. Гальваническая цепь составлена из нормального водородного электрода и свинцового электрода, погружённого в насыщенный раствор сульфата свинца. $PP(PbSO_4) = 2 \cdot 10^{-8}$. Найдите величину электродного потенциала Pb/Pb^{2+} . Запишите цепь, укажите знаки полюсов, а также отметьте направление потока электронов. Вычислите ЭДС цепи.

198. Укажите знаки полюсов, направление потока электронов и ЭДС следующей цепи (α - степень диссоциации):



199. ЭДС цепи: $xH\ Cu/[CuSO_4]\|0,1M\ Zn^{2+}/Zn$ равна 1,04 В.

Определите концентрацию катионов меди (в моль/л) и нормальность раствора $CuSO_4$, обозначенную через x .

200. ЭДС цепи $(-)Fe/[Fe^{2+}] = 0,1M\ \| [Ag^+] = xM / Ag(+)$ равна

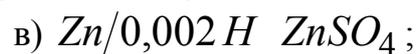
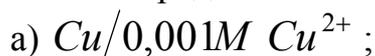
1,152 В. Вычислите x .

201. Имеется гальваническая цепь $Ni/[Ni^{2+}] = xM\ \| [Co^{2+}] = 1M / Co$.

Чему должен равняться x для того, чтобы электродный потенциал никеля стал равным нормальному электродному потенциалу кобальта?

202. Имеется гальваническая цепь $Zn/[Zn^{2+}] = 0,001M\ \| [Fe^{2+}] = xM / Fe$. Какой концентрации надо было взять катионы железа (в моль/л) для того, чтобы ЭДС цепи стала равной нулю?

203. Определите величину электродных потенциалов:



204. Электролиз раствора K_2SO_4 проводили при силе тока 5А в течение 3 ч. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на электродах. Какая масса воды при этом разложилась и чему равен объем газов (н.у.), выделившихся на катоде и аноде?

205. При электролизе соли некоторого металла в течение 1,5 ч при силе тока 1,8А на катоде выделилось 1,75 г этого металла. Вычислите эквивалентную массу металла.

206. При электролизе раствора $CuSO_4$ на аноде выделилось 168 см³ газа (н.у.). Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на электродах, и вычислите, какая масса меди выделилась на катоде.

207. Электролиз раствора Na_2SO_4 проводили в течение 5 ч при силе тока 7А. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на электродах. Какая масса воды при этом разложилась и чему равен объем газов (н.у.), выделившихся на катоде и аноде?

208. Электролиз раствора нитрата серебра проводили при силе тока 2А в течение 4 ч. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на электродах. Какая масса серебра выделилась на катоде и каков объем газа (н.у.), выделившегося на аноде?

209. Электролиз раствора сульфата некоторого металла проводили при силе тока 6А в течение 45 мин, в результате чего на катоде выделилось 5,49 г металла. Вычислите эквивалентную массу металла.

210. На сколько уменьшится масса серебряного анода, если электролиз раствора $AgNO_3$ проводить при силе тока 2 А в течение 38 мин 20 с? Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на графитовых электродах.

211. Электролиз раствора сульфата цинка проводили в течение 5 ч, в результате чего выделилось 6 л кислорода (н.у.). Составьте уравнения электродных процессов и вычислите силу тока.

212. Электролиз раствора $CuSO_4$ проводили с медным анодом в течение 4 ч при силе тока 50 А. При этом выделилось 224 г меди. Вычислите выход по току (отношение массы выделившегося вещества к теоретически возможной). Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на электродах в случае медного и угольного анодов.

213. Электролиз раствора NaI проводили при силе тока 6 А в течение 2,5 ч. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на угольных электродах, и вычислите массу вещества, выделившегося на катоде и аноде?

214. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на угольных электродах при электролизе раствора $AgNO_3$. Если электролиз проводить с серебряным анодом, то его масса уменьшается на 5,4 г. Определите расход электричества при этом.

215. Электролиз раствора $CuSO_4$ проводится в течение 15 минут при силе тока 2,5 А. Выделилось 0,72 г меди. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на электродах в случае медного и угольного анодов. Вычислите выход по току (отношение массы выделившегося вещества к теоретически возможной).

216. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на графитовых электродах при электролизе расплавов и водных растворов $NaCl$ и KOH . Сколько литров (н.у.) газа выделится на аноде при электролизе гидроксида калия, если электролиз проводить в течение 30 мин при силе тока 0,5 А?

217. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на графитовых электродах при электролизе раствора KBr . Какая масса вещества выделяется на катоде и аноде, если электролиз проводить в течение 1 ч 35 мин при силе тока 15 А?

218. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на угольных электродах при электролизе раствора $CuCl_2$. Вычислите массу меди, выделившейся на катоде, если на аноде выделилось 560 мл газа (н.у.).

219. При электролизе соли трехвалентного металла при силе тока 1,5 А в течение 30 мин на катоде выделилось 1,071 г металла. Вычислите атомную массу металла.

220. При электролизе растворов $MgSO_4$ и $ZnCl_2$, соединенных последовательно с источником тока, на одном из катодов выделилось 0,25 г водорода. Какая масса вещества выделится на другом катоде; на анодах?

221. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на угольных электродах при электролизе раствора Na_2SO_4 . Вычислите массу вещества, выделяющегося на катоде, если на аноде выделяется 1,12 л газа (н.у.). Какая масса H_2SO_4 образуется при этом возле анода?

222. При электролизе раствора соли кадмия израсходовано 3434 Кл электричества. Выделилось 2 г кадмия. Чему равна молярная масса эквивалента кадмия?

223. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на электродах при электролизе раствора KOH . Чему равна сила тока, если в течение 1 ч 15 мин 20 с на аноде выделилось 6,4 г газа? Сколько литров газа (н.у.) выделилось при этом на катоде?

224. Как происходит атмосферная коррозия луженого и оцинкованного железа при нарушении покрытия? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процесса.

225. Медь не вытесняет водород из разбавленных кислот. Почему? Однако, если к медной пластинке, опущенной в кислоту, прикоснуться цинковой, то на меди начинается бурное выделение водорода. Дайте этому объяснение, составив электронные уравнения анодного и катодного процессов. Напишите уравнение протекающей химической реакции.

226. Как происходит атмосферная коррозия луженого железа и луженой меди при нарушении покрытия? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов.

227. Если пластинку из чистого цинка опустить в разбавленную кислоту, то начавшееся выделение водорода вскоре почти прекращается. Однако при прикосновении к цинку медной палочкой на последней начинается бурное выделение водорода. Дайте этому объяснение, составив электронные уравнения анодного и катодного процессов. Напишите уравнения протекающей химической реакции.

228. В чем сущность протекторной защиты металлов от коррозии? Приведите пример протекторной защиты железа в электролите, содержащем растворенный кислород. Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов.

229. Железное изделие покрыли никелем. Какое это покрытие – анодное или катодное? Почему? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов коррозии этого изделия при нарушении покрытия во влажном воздухе и в хлороводородной (соляной) кислоте. Какие продукты коррозии образуются в первом и во втором случаях?

230. Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов с кислородной и водородной деполяризацией при коррозии пары магний – никель. Какие продукты коррозии образуются в первом и во втором случаях?

231. В раствор хлороводородной (соляной) кислоты поместили цинковую пластинку и цинковую пластинку, частично покрытую медью. В каком случае процесс коррозии цинка происходит интенсивнее? Ответ мотивируйте, составив электронные уравнения соответствующих процессов.

232. Почему химически чистое железо более стойко против коррозии, чем техническое железо? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов, происходящих при коррозии технического железа во влажном воздухе и в кислой среде.

233. Какое покрытие металла называется анодным и какое – катодным? Назовите несколько металлов, которые могут служить для анодного и катодного покрытий железа. Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов, происходящих при коррозии железа, покрытого медью, во влажном воздухе и в кислой среде.

234. Железное изделие покрыли свинцом. Какое это покрытие – анодное или катодное? Почему? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов коррозии этого изделия при нарушении покрытия во влажном воздухе и в хлороводородной (соляной) кислоте. Какие продукты коррозии образуются в первом и во втором случаях?

235. Две железные пластинки, частично покрытые одна оловом, другая медью, находятся во влажном воздухе. На какой из этих пластинок быстрее образуется ржавчина? Почему? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов коррозии этих пластинок. Каков состав продуктов коррозии железа?

236. Какой металл целесообразней выбрать для протекторной защиты от коррозии свинцовой оболочки кабеля: цинк, магний или хром? Почему? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов атмосферной коррозии. Каков состав продуктов коррозии?

237. Если опустить в разбавленную серную кислоту пластинку из чистого железа, то выделение на ней водорода идет медленно и со временем почти прекращается. Однако, если цинковой палочкой прикоснуться к железной пластинке, то на последней начинается бурное выделение водорода. Почему? Какой металл при этом растворяется? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов.

238. Цинковую и железную пластинки опустили в раствор сульфата меди. Составьте электронные и ионно-молекулярные уравнения реакций, происходящих на каждой из этих пластинок. Какие процессы будут проходить на пластинках, если наружные концы их соединить проводником?

239. Как влияет pH среды на скорость коррозии железа и цинка? Почему? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов атмосферной коррозии этих металлов.

240. В раствор электролита, содержащий растворенный кислород, опустили цинковую пластинку и цинковую пластинку, частично покрытую медью. В каком случае процесс коррозии цинка проходит интенсивнее? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов.

241. Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов с кислородной и водородной деполяризацией при коррозии пары алюминий – железо. Какие продукты коррозии образуются в первом и во втором случаях?

242. Как протекает атмосферная коррозия железа, покрытого слоем никеля, если покрытие нарушено? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов. Каков состав продуктов коррозии?

243. Установите термодинамическую вероятность протекания электрохимической коррозии при механическом повреждении сплошности катодного покрытия на стальном изделии во влажной атмосфере воздуха. Запишите схему коррозионной гальванопары, уравнения анодного и катодного процессов. Укажите вид и состав конечного продукта коррозии.

244. Гальванопара образуется на поверхности алюминиевого изделия с медными заклепками во влажной атмосфере воздуха. Установите термодинамическую вероятность протекания электрохимической коррозии. Запишите схему коррозионной гальванопары, уравнения анодного и катодного процессов. Укажите вид и состав конечного продукта коррозии.

245. Установите термодинамическую вероятность протекания электрохимической коррозии на поверхности стального изделия с цинковым протектором в нейтральной водной среде (морская вода) в присутствии растворенного кислорода. Запишите схему коррозионной гальванопары, уравнения анодного и катодного процессов. Укажите вид и состав конечного продукта коррозии. Можно ли использовать в качестве протектора в этом случае олово?

246. Установите термодинамическую вероятность протекания электрохимической коррозии при механическом повреждении сплошности анодного покрытия на стальном изделии во влажной атмосфере воздуха. Запишите схему коррозионной гальванопары, уравнения анодного и катодного процессов. Укажите вид и состав конечного продукта коррозии. Надежна ли защита при помощи анодного покрытия?

247. Установите термодинамическую вероятность протекания электрохимической коррозии при коррозии латуни (сплав цинка с медью) во влажной атмосфере воздуха. Запишите схему коррозионной гальванопары, уравнения анодного и катодного процессов. Укажите вид и состав конечного продукта коррозии. В какой среде латунные изделия обладают большей коррозионной устойчивостью: в кислой среде или во влажной атмосфере воздуха?

248. Установите термодинамическую вероятность протекания электрохимической коррозии на поверхности стального изделия с магниевым

протектором в нейтральной водной среде, содержащей растворенные соли ($NaCl$, Na_2SO_4) в присутствии растворенного кислорода. Запишите схему коррозионной гальванопары, уравнения анодного и катодного процессов. Укажите вид и состав конечного продукта коррозии.

249. Установите термодинамическую вероятность протекания электрохимической коррозии при повреждении катодного покрытия на стальном изделии в растворе серной кислоты. Запишите схему коррозионной гальванопары, уравнения анодного и катодного процессов. Укажите вид и состав конечного продукта коррозии. Надежна ли защита при помощи катодных покрытий?

250. Установите термодинамическую вероятность протекания электрохимической коррозии при механическом повреждении анодного покрытия на стальном изделии во влажной атмосфере воздуха. Запишите схему коррозионной гальванопары, уравнения анодного и катодного процессов. Укажите вид и состав конечного продукта коррозии. Надежен ли такой способ защиты от коррозии?

251. Магниево-алюминиевый сплав эксплуатируется во влажной атмосфере воздуха. В какой среде (кислой или нейтральной) этот сплав будет обладать большей коррозионной устойчивостью? Ответ обоснуйте, запишите соответствующие уравнения катодного и анодного процессов, сделайте расчеты.

252. Медное изделие, паянное серебром, эксплуатируется а) в растворе соляной кислоты; б) во влажной атмосфере воздуха. Является ли коррозионный процесс в данных случаях термодинамически возможным? Ответ обоснуйте, запишите соответствующие уравнения катодного и анодного процессов, сделайте расчеты.

253. Пользуясь таблицей восстановительных потенциалов и рядом напряжений металлов, укажите, какие металлы являются термодинамически неустойчивыми в следующих эксплуатационных средах: кислая среда в присутствии растворенного кислорода; щелочная среда ($pH=10$) без кислорода; соляная кислота. Ответ поясните.

254. Пользуясь таблицей восстановительных потенциалов и рядом напряжений металлов, укажите, какие металлы являются термодинамически неустойчивыми в следующих эксплуатационных средах: пленка влаги; раствор щелочи; разбавленная серная кислота в присутствии перманганат-ионов. Ответ объясните.

255. Пользуясь таблицей восстановительных потенциалов и рядом напряжений металлов, а также, исходя из расчетов по уравнению Нернста, укажите, какие металлы являются термодинамически неустойчивыми в следующих эксплуатационных средах: щелочная среда ($pH=10$); 0,1Н раствор серной кислоты; щелочная пленка влаги.

256. Пользуясь таблицей восстановительных потенциалов и рядом напряжений металлов, а также, исходя из расчетов по уравнению Нернста, укажите, какие металлы являются термодинамически устойчивыми в

следующих эксплуатационных средах: кислая пленка влага (pH=3); разбавленный раствор серной кислоты (0,1 М); раствор щелочи (pH=14).

257. Определите заряд комплексного иона, степень окисления и координационное число комплексообразователя в соединениях $[Cu(NH_3)_4]SO_4$, $K_2[PtCl_6]$, $K[Ag(CN)_2]$. Назовите их. Напишите уравнения диссоциации этих соединений в водных растворах.

258. Составьте координационные формулы следующих комплексных соединений платины: $PtCl_4 \cdot 6NH_3$; $PtCl_4 \cdot 4NH_3$; $PtCl_4 \cdot 2NH_3$. Координационное число платины (IV) равно шести. Напишите уравнение диссоциации этих соединений в водных растворах. Какое из соединений является комплексным неэлектролитом?

259. Составьте координационные формулы следующих комплексных соединений кобальта: $CoCl_3 \cdot 6NH_3$; $CoCl_3 \cdot 5NH_3$; $CoCl_3 \cdot 4NH_3$. Координационное число кобальта (III) равно шести. Напишите уравнения диссоциации этих соединений в водных растворах.

260. Составьте координационные формулы следующих комплексных соединений серебра: $AgCl \cdot 2NH_3$; $AgCN \cdot KCN$; $AgNO_2 \cdot NaNO_2$. Координационное число серебра равно двум. Напишите уравнения диссоциации этих соединений в водных растворах.

261. Определите заряд комплексного иона, степень окисления и координационное число комплексообразователя в соединениях $K_4[Fe(CN)_6]$, $K_4[TiCl_8]$, $K_2[HgI_4]$. Назовите их. Как диссоциируют эти соединения в водных растворах?

262. Из сочетания частиц Co^{3+} , NH_3 , NO_2^- и K^+ можно составить семь координационных формул комплексных соединений кобальта, одна из которых $[Co(NH_3)_6](NO_2)_3$. Составьте формулы других шести соединений и напишите уравнения их диссоциации в водных растворах.

263. Определите, чему равен заряд следующих комплексных ионов: $[Cr(H_2O)_4Cl_2]$, $[HgBr_4]$, $[Fe(CN)_6]$, если комплексообразователями являются Cr^{3+} , Hg^{2+} , Fe^{3+} . Напишите формулы соединений, содержащих эти комплексные ионы. Назовите их.

264. Определите заряд следующих комплексных ионов: $[Cr(NH_3)_5NO_3]$, $[Pt(NH_3)Cl_3]$, $[Ni(CN)_4]$, если комплексообразователями являются Cr^{3+} , Pt^{2+} , Ni^{2+} . Напишите формулы комплексных соединений, содержащих эти ионы. Назовите их.

265. Из сочетания частиц Cr^{3+} , H_2O , Cl^- и K^+ можно составить семь координационных формул комплексных соединений хрома, одна из которых $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$. Составьте формулы других шести соединений и напишите уравнения их диссоциации в водных растворах.

266. Составьте координационные формулы следующих комплексных соединений кобальта: $3NaNO_2 \cdot Co(NO_2)_3$; $CoCl_3 \cdot 3NH_3 \cdot 2H_2O$; $2KNO_2 \cdot NH_3 \cdot Co(NO_2)_6$. Координационное число кобальта (III) равно шести. Напишите уравнения диссоциации этих соединений в водных растворах.

267. Напишите выражения для констант нестойкости комплексных ионов $[Ag(NH_3)_2]^+$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[PtCl_6]^{2-}$. Чему равны степень окисления и координационное число комплексообразователей в этих ионах?

268. Константы нестойкости комплексных ионов $[Co(CN)_4]^{2-}$, $[Hg(CN)_4]^{2-}$, $[Cd(CN)_4]^{2-}$ соответственно равны $8 \cdot 10^{-20}$; $4 \cdot 10^{-41}$; $1,4 \cdot 10^{-17}$. В каком растворе, содержащем эти ионы, при равной молярной концентрации ионов CN^- больше?

269. Напишите выражения для констант нестойкости следующих комплексных ионов: $[Ag(CN)_2]^-$, $[Ag(NH_3)_2]^+$, $[Ag(SCN)_2]^-$. Зная, что они соответственно равны $1,0 \cdot 10^{-21}$; $6,8 \cdot 10^{-8}$; $2,0 \cdot 10^{-11}$, укажите, в каком растворе, содержащем эти ионы, при равной молярной концентрации ионов Ag^+ больше?

270. При прибавлении раствора KCN к раствору $[Zn(NH_3)_4]SO_4$ образуется растворимое комплексное соединение $K_2[Zn(CN)_4]$. Напишите молекулярное и ионно-молекулярное уравнения реакции. Константа нестойкости какого иона, $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ или $[Zn(CN)_4]^{2-}$, больше? Почему?

271. Напишите уравнения диссоциации солей $K_3[Fe(CN)_6]$ и $NH_4Fe(SO_4)_2$ в водном растворе. К каждой из них прилили раствор щелочи. В каком случае выпадает осадок гидроксида железа (III)? Напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций. Какие комплексные соединения называются двойными солями?

272. Составьте координационные формулы следующих комплексных соединений платины (II), координационное число которой равно четырем: $PtCl_2 \cdot 3NH_3$; $PtCl_2 \cdot NH_3 \cdot KCl$; $PtCl_2 \cdot 2NH_3$. Напишите уравнения диссоциации этих соединений в водных растворах. Какое из соединений является комплексным неэлектролитом?

273. Хлорид серебра растворяется в растворах аммиака и тиосульфата натрия. Дайте этому объяснение и напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения соответствующих реакций.

274. Какие комплексные соединения называют двойными солями? Напишите уравнения диссоциации солей $K_4[Fe(CN)_6]$ и $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ в водном растворе. В каком случае выпадает осадок гидроксида железа (II), если к каждой из них прилить раствор щелочи? Напишите молекулярное и ионно-молекулярное уравнения реакции.

275. Константы нестойкости комплексных ионов $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$ соответственно равны $6,2 \cdot 10^{-36}$; $1,0 \cdot 10^{-37}$; $1,0 \cdot 10^{-44}$. Какой из этих ионов является более прочным? Напишите выражения для констант нестойкости указанных комплексных ионов и формулы соединений, содержащих эти ионы.

II. ВАРИАНТЫ КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЫ № 1

Номер варианта	Номера задач, относящихся к данному варианту									
1	1	17	33	68	105	131	138	163	188	205
2	2	18	34	69	106	132	139	164	190	207
3	3	19	35	70	107	133	140	165	192	209
4	4	20	36	71	108	134	141	166	194	211
5	5	21	37	72	109	122	142	167	196	213
6	6	22	38	73	110	123	143	168	198	215
7	7	23	39	74	111	124	144	169	200	217
8	8	24	40	75	112	125	145	170	202	219
9	9	25	41	76	113	126	146	171	204	221
10	10	26	42	77	114	127	147	172	189	206
11	11	27	43	78	115	128	148	173	191	208
12	12	28	44	79	116	129	149	174	193	210
13	13	29	45	80	117	130	150	175	195	212
14	14	30	46	81	118	135	151	176	197	214
15	15	31	47	82	119	136	152	177	199	216
16	16	32	48	83	120	137	153	178	201	218
17	2	17	49	84	121	122	154	179	203	220
18	4	21	50	85	105	124	155	180	188	205
19	6	23	51	86	107	126	156	181	189	206
20	8	25	52	87	109	128	157	182	190	207
21	10	27	53	88	111	130	158	183	191	208
22	12	29	54	89	113	136	159	184	192	209
23	14	31	55	90	115	137	160	185	193	210
24	16	30	56	91	117	135	161	186	194	211
25	1	18	57	92	119	133	162	187	195	212
26	3	20	58	93	121	131	138	163	196	213
27	5	22	59	94	120	130	139	164	197	214
28	7	24	60	95	118	129	140	165	198	215
29	9	26	61	96	116	128	141	166	199	216
30	11	28	62	97	114	127	142	167	200	217
31	13	30	63	98	112	126	143	168	201	218
32	15	32	64	99	110	125	144	169	202	219
33	16	31	65	100	108	124	145	170	203	220
34	14	30	66	101	106	123	146	171	204	221
35	12	29	67	102	105	122	147	172	203	220
36	10	27	66	103	107	124	148	173	202	219
37	8	26	65	104	106	125	149	174	201	218
38	6	25	64	100	108	127	150	175	200	217
39	4	24	63	68	109	126	151	176	199	216

40	2	23	62	70	111	128	152	177	198	215
41	1	22	61	72	110	129	153	178	197	214
42	10	21	60	74	112	131	154	179	196	213
43	2	20	59	76	113	132	155	180	195	212
44	3	29	58	78	115	134	156	181	194	211
45	4	18	57	80	114	133	157	182	193	210
46	5	17	56	82	116	135	158	183	192	209
47	6	18	55	84	117	136	159	184	191	208
48	7	20	54	86	119	137	160	185	190	207
49	8	22	53	88	118	123	161	186	189	206
50	9	24	52	90	120	125	162	187	188	205
51	10	20	51	92	107	133	140	165	192	209
52	11	22	50	94	106	132	139	164	190	208
53	12	24	49	96	105	131	138	163	188	207
54	13	26	48	98	108	134	141	166	194	210
55	14	28	47	100	109	122	142	167	196	211
56	15	30	46	102	110	123	143	168	198	212
57	16	31	45	104	111	124	144	169	200	213
58	2	24	44	103	112	125	145	170	202	214
59	4	25	43	101	113	126	146	171	204	215
60	6	26	40	99	114	127	147	172	189	216
61	8	27	42	97	115	128	148	173	191	217
62	10	28	41	95	116	129	149	174	193	218
63	12	29	40	93	117	130	150	175	195	219
64	14	32	39	91	118	135	151	176	197	220
65	16	31	38	89	119	136	152	177	199	221
66	1	32	37	87	120	137	153	178	201	220
67	3	18	36	85	121	122	154	179	203	219
68	5	20	35	83	105	124	155	180	188	218
69	7	22	34	81	107	126	156	181	189	217
70	9	25	33	79	109	128	157	182	190	216
71	11	26	34	77	111	130	158	183	191	215
72	13	28	36	75	113	136	159	184	192	214
73	15	32	38	73	115	137	160	185	193	213
74	16	30	40	71	117	135	161	186	194	212
75	14	17	42	69	119	133	162	187	195	211
76	12	19	434	70	121	131	161	185	196	210
77	10	21	46	71	120	130	160	183	197	209
78	8	17	48	72	118	129	159	181	198	208
79	6	18	50	73	116	128	158	179	199	207
80	4	19	52	74	114	127	157	177	200	206
81	2	20	54	75	112	126	156	175	201	210
82	1	21	56	76	110	125	155	173	202	205

83	3	22	58	77	108	124	154	171	203	207
84	5	23	60	78	106	123	153	169	204	209
85	7	24	62	79	105	122	152	167	203	211
86	9	26	64	80	107	124	150	165	202	213
87	11	25	66	81	106	125	149	163	201	215
88	13	27	67	82	108	127	148	164	200	217
89	15	28	65	83	109	126	147	166	199	219
90	14	29	63	84	111	128	145	168	198	221
91	13	30	61	85	110	129	143	170	197	206
92	12	31	59	86	112	131	141	172	196	208
93	11	32	57	87	113	132	139	174	195	210
94	1	18	55	88	115	134	146	176	194	212
95	9	20	53	89	114	133	144	178	193	214
96	8	22	51	100	116	135	142	180	192	216
97	7	27	49	101	117	136	140	182	191	218
98	6	24	47	102	119	137	138	184	190	220
99	5	25	45	103	118	123	150	186	189	205
100	4	26	43	104	120	125	160	187	188	206

ВАРИАНТЫ КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЫ № 2

Номер варианта	Номера задач, относящихся к данному варианту									
1	1	25	42	68	94	112	169	204	224	275
2	2	26	43	69	93	113	170	205	226	274
3	3	27	44	70	98	114	171	206	228	273
4	4	28	45	71	97	115	172	207	230	272
5	5	29	46	72	96	116	173	208	232	271
6	6	30	47	73	95	117	174	209	234	270
7	7	31	48	74	99	118	175	210	236	269
8	8	32	49	75	100	119	176	211	238	268
9	9	33	50	76	101	120	177	212	240	267
10	10	34	51	77	102	121	178	213	242	266
11	11	35	52	78	103	122	179	214	244	265
12	12	36	53	79	104	123	180	215	246	264
13	13	37	54	80	105	124	181	216	248	263
14	14	38	55	81	106	125	182	217	250	262
15	15	39	56	82	107	126	183	218	252	261
16	16	40	57	83	108	127	184	219	254	260
17	17	41	58	84	109	128	185	220	256	259
18	18	26	59	85	110	129	186	221	225	258
19	19	28	60	86	111	130	187	222	227	257
20	20	30	61	87	93	131	188	223	229	258
21	21	32	62	88	95	132	189	204	231	260
22	22	34	63	89	97	133	190	206	233	262
23	23	36	64	90	99	134	191	208	235	264
24	24	38	65	91	101	135	192	210	237	266
25	2	40	66	92	103	136	193	212	239	268
26	4	25	42	67	105	137	194	214	241	270
27	6	27	66	68	107	138	195	216	243	272
28	8	29	65	69	109	139	196	218	245	274
29	10	31	64	70	111	140	197	220	247	275
30	12	33	63	71	94	141	198	222	249	273
31	14	35	62	72	96	142	199	205	251	271
32	16	37	61	73	98	143	200	207	253	269
33	18	39	60	74	100	144	201	209	255	267
34	20	41	59	75	102	145	202	211	224	265
35	22	40	58	76	104	146	203	213	225	263
36	24	38	57	77	106	147	169	215	226	261
37	1	36	56	78	108	148	171	217	227	259
38	3	34	55	79	110	149	173	219	228	257
39	5	32	54	80	94	150	175	221	229	258

40	7	30	53	81	93	151	177	223	230	260
41	9	28	52	82	98	152	179	222	231	262
42	11	26	51	83	97	153	181	221	232	264
43	13	27	50	84	96	154	183	220	233	266
44	15	29	49	85	95	155	185	219	234	268
45	17	25	48	86	99	156	187	218	235	270
46	19	26	47	87	100	157	189	217	236	272
47	21	27	46	88	101	158	191	216	237	274
48	23	28	45	89	102	159	193	215	238	273
49	1	29	44	90	103	160	195	214	239	271
50	24	30	43	91	104	161	197	213	240	269
51	10	31	42	92	94	162	199	212	241	265
52	11	32	43	91	96	163	201	211	242	267
53	12	33	44	89	98	164	203	210	243	273
54	13	34	45	87	100	165	170	209	244	271
55	14	35	46	85	102	166	172	208	245	275
56	15	36	47	83	104	167	174	207	246	273
57	16	37	48	81	103	168	176	206	247	275
58	17	38	49	79	101	150	178	205	248	274
59	18	39	50	77	99	151	180	204	249	273
60	19	40	51	75	97	152	182	211	250	272
61	20	41	52	73	95	153	184	212	251	271
62	21	28	53	71	93	154	186	213	252	270
63	22	29	54	69	105	155	188	214	253	269
64	23	30	55	67	106	156	190	215	254	268
65	24	31	56	70	107	157	192	216	255	267
66	23	32	57	71	108	158	194	217	256	266
67	22	33	58	72	109	159	196	218	224	265
68	21	34	59	73	110	160	198	219	226	264
69	20	35	60	74	111	140	200	220	228	263
70	19	36	61	75	93	141	202	221	230	262
71	18	26	62	76	95	142	169	222	232	261
72	17	28	63	77	97	143	170	223	234	260
73	16	30	64	78	99	144	171	204	236	259
74	15	32	65	79	101	145	172	206	238	258
75	14	34	66	80	103	146	173	208	240	257
76	13	36	44	81	105	147	174	210	242	258
77	12	38	46	82	107	148	175	212	244	260
78	11	40	48	83	109	149	176	214	246	262
79	10	39	50	84	111	150	177	216	248	264
80	9	38	52	85	94	112	178	218	250	265
81	8	37	54	86	96	113	179	220	252	266
82	7	36	56	87	98	114	180	222	254	275

83	6	35	58	88	100	115	181	205	256	274
84	5	34	60	89	102	116	182	207	225	273
85	4	33	62	90	104	117	183	209	227	272
86	3	25	64	91	106	118	184	211	229	271
87	2	26	66	92	108	119	185	213	231	270
88	1	27	42	67	110	120	186	215	233	269
89	3	28	65	68	111	140	187	217	235	268
90	5	29	63	69	109	131	188	219	237	267
91	7	30	61	70	107	132	189	221	239	266
92	9	31	59	71	105	133	190	223	241	265
93	11	32	57	72	103	134	191	222	243	264
94	13	33	55	73	101	135	192	221	245	263
95	15	34	53	74	99	136	193	220	247	262
96	17	35	51	75	97	137	194	219	249	261
97	19	36	49	77	95	138	195	218	251	260
98	21	37	47	79	93	139	196	217	253	259
99	23	25	45	81	94	130	197	216	255	258
100	24	26	43	83	96	135	198	215	256	257

III. ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1. Термодинамические константы некоторых веществ

Вещество	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	ΔG_{298}^0 , кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/(моль·К)
Al (к)	0	0	28,31
Al ₂ O ₃ (к)	-1675,0	-1576,4	50,94
BaCO ₃ (к)	-1202,0	-1138,8	112,1
BeCO ₃ (к)	-981,57	-944,75	199,4
C (алмаз)	1,897	2,866	2,38
C (графит)	0	0	5,74
CO (г)	-110,5	-137,27	197,4
CO ₂ (г)	-393,51	-394,38	213,6
COCl ₂ (г)	-223,0	-210,5	289,2
CS ₂ (г)	-115,3	65,1	237,8
CS ₂ (ж)	-87,8	63,6	151,0
C ₂ H ₂ (г)	226,75	209,2	200,8
C ₂ H ₄ (г)	52,28	68,12	219,4
CH ₄ (г)	-74,85	-50,79	186,19
C ₂ H ₆ (г)	-84,67	-32,89	229,5
C ₆ H ₆ (ж)	49,04	124,50	173,2
CH ₃ OH (ж)	-238,7	-166,31	126,7
C ₂ H ₅ OH (ж)	-227,6	-174,77	160,7
Ca (к)	0	0	41,62
CaO (к)	-635,1	-604,2	39,7
Ca(OH) ₂ (к)	-986,2	-896,76	83,4
CaCO ₃ (к)	-1206,0	-1128,8	92,9
Cl ₂ (г)	0	0	223,0
HCl (г)	-92,30	-95,27	186,7
HCl (ж)	-167,5	-131,2	55,2
Cu (к)	0	0	33,3
Cu ₂ O (к)	-167,36	-146,36	93,93
CuO (к)	-165,3	-127,19	42,64
Cu ₂ S (к)	-82,01	-86,19	119,24
Fe (к)	0	0	27,15
FeO (к)	-263,68	-244,35	58,79
FeCl ₂ (к)	-341,0	-302,08	119,66
Fe ₂ O ₃ (к)	-821,32	740,99	89,96
Fe ₃ O ₄ (к)	-1117,1	-1015,5	146,2
Ge (к)	0	0	31,09
GeO (к)	-305,4	-276,1	50,2
GeO ₂ (к)	-539,74	-531,4	52,30
H ₂ (г)	0	0	130,6

H ₂ O (г)	- 241,84	- 228,8	188,74
H ₂ O (ж)	285,84	- 237,5	69,96
N ₂ (г)	0	0	191,5
N ₂ O (г)	81,55	103,6	220,0
NO (г)	90,37	86,69	210,62
NO ₂ (г)	33,89	51,84	240,45
NH ₃ (г)	- 46,19	- 16,64	192,5
NH ₄ Cl (к)	- 315,39	- 343,64	94,56
NH ₄ OH (ж)	- 366,69	- 263,8	179,9
NaOH (к)	- 426,6	- 377,0	64,18
NaCl (к)	- 410,9	- 384,0	72,36
O ₂ (г)	0	0	205,03
Pb (к)	0	0	64,9
PbO (к)	- 217,86	- 188,49	67,4
PbO ₂ (к)	- 276,6	- 218,99	76,44
SO ₂ (г)	- 296,9	- 300,37	248,1
H ₂ S (г)	- 20,15	- 33,02	205,64
H ₂ S (ж)	- 39,33	- 27,36	122,2
Sn (к)	0	0	51,55
SnO (к)	- 286,0	- 257,32	56,74
SnO ₂ (к)	- 580,8	- 519,65	52,34
Ti (к)	0	0	30,6
TiO ₂ (к)	- 938,6	- 852,2	49,92

Таблица 2. Константы диссоциации некоторых слабых электролитов
в водных растворах, $t^\circ = 25^\circ\text{C}$

Электролит		K_d	$pK = -\lg K$
HNO ₂		$4.0 \cdot 10^{-4}$	3.40
NH ₄ OH		$1.8 \cdot 10^{-5}$	4.75
H ₂ SiO ₃	K ₁	$2.2 \cdot 10^{-10}$	9.66
	K ₂	$1.6 \cdot 10^{-12}$	11.80
H ₂ SO ₄	K ₂	$1.2 \cdot 10^{-2}$	1.92
H ₂ SO ₃	K ₁	$1.6 \cdot 10^{-2}$	1.80
	K ₂	$6.3 \cdot 10^{-8}$	7.21
H ₂ S	K ₁	$6.0 \cdot 10^{-8}$	7.22
	K ₂	$1.0 \cdot 10^{-14}$	14.0
H ₂ CO ₃	K ₁	$4.5 \cdot 10^{-7}$	6.35
	K ₂	$4.7 \cdot 10^{-11}$	10.33
CH ₃ COOH		$1.8 \cdot 10^{-5}$	4.75
H ₃ PO ₄	K ₁	$7.5 \cdot 10^{-3}$	2.12
	K ₂	$6.3 \cdot 10^{-8}$	7.20
	K ₃	$1.3 \cdot 10^{-12}$	11.89
HF		$6.6 \cdot 10^{-4}$	3.18
HCN		$7.9 \cdot 10^{-10}$	9.10

Таблица 3. Степень диссоциации кислот, щелочей и солей
в водных растворах, $t = 18^\circ\text{C}$.

Электролит и его ионы	α %	
	1Н	0,1Н
<u>Кислоты</u>		
$\text{HCl} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$	78	91
$\text{HNO}_3 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$	82	92
$\text{H}_2\text{SO}_4 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$	51	58
$\text{H}_2\text{S} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HS}^-$	-	0,07
$\text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	-	0,17
$\text{CH}_3\text{COOH} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$	0,4	1,3
$\text{H}_3\text{PO}_4 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	6	26
$\text{H}_2\text{SO}_3 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HSO}_3^-$	-	20
$\text{HCN} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{CN}^-$	-	0,01
<u>Основания</u>		
$\text{NaOH} \leftrightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$	73	84
$\text{KOH} \leftrightarrow \text{K}^+ + \text{OH}^-$	77	89
$\text{Ba}(\text{OH})_2 \leftrightarrow \text{Ba}^{2+} + 2\text{OH}^-$	-	77
$\text{NH}_4\text{OH} \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	0,4	1,3
<u>Соли</u>		
$\text{NaCl} \leftrightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$	67	84
$\text{KNO}_3 \leftrightarrow \text{K}^+ + \text{NO}_3^-$	64	83
$\text{K}_2\text{SO}_4 \leftrightarrow 2\text{K}^+ + \text{SO}_4^-$	53	71
$\text{CuSO}_4 \leftrightarrow \text{Cu}^+ + \text{SO}_4^-$	25	38

Таблица 4. Стандартные восстановительные потенциалы, E° при 25°C .

	Процесс	E° , В
1	$F_2 + 2e^- = 2F^-$	+2,87
2	$MnO_4 + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,51
3	$HClO + H^+ + 2e^- = Cl^- + H_2O$	+1,50
4	$Cl_2 + 2e^- = 2Cl^-$	+1,36
5	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,33
6	$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- = Mn^{2+} + 2H_2O$	+1,23
7	$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$	+1,23
8	$Br_2 + 2e^- = 2Br^-$	+1,07
9	$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- = NO + 2H_2O$	+0,96
10	$NO_3^- + 10H^+ + 8e^- = NH_4^+ + 3H_2O$	+0,87
11	$O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$	+0,815
12	$NO_3^- + 2H^+ + e^- = NO_2 + H_2O$	+0,80
13	$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$	+0,77
14	$ClO_3^- + 3H_2O + 6e^- = Cl^- + 6OH^-$	+0,63
15	$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- = MnO_2 + 4OH^-$	+0,60
16	$MnO_4^- + e^- = MnO_4^{2-}$	+0,56
17	$I_2 + 2e^- = 2I^-$	+0,54
18	$SO_4^{2-} + 8H^+ + 6e^- = S + 4H_2O$	+0,36
19	$SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e^- = H_2S + 4H_2O$	+0,31
20	$JO_3^- + 3H_2O + 6e^- = J^- + 6OH^-$	+0,26
21	$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- = SO_2 + 2H_2O$	+0,17
22	$2H^+ + 2e^- = H_2$	0,000
23	$2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^- \quad pH = 7 \quad (pH=9)$	-0,413 (-0,53)
24	$[Pb(OH)_4]^{2-} + 2e^- = Pb^\circ + 4OH^-$	-0,54
25	$2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^- \quad (pH = 14)$	-0,83
26	$NO_3^- + H_2O + e^- = NO_2 + 2OH^-$	-0,86
27	$[Sn(OH)_4]^{2-} + 2e^- = Sn^\circ + 4OH^-$	-0,91
28	$[Zn(OH)_4]^{2-} + 2e^- = Zn^\circ + 4OH^-$	-1,22
29	$[Al(OH)_4]^- + 3e^- = Al^\circ + 4OH^-$	-2,35
30	$[Be(OH)_4]^{2-} + 2e^- = Be^\circ + 4OH^-$	-2,55

Таблица 4. Ряд напряжений металлов.
 Нормальные (стандартные) электродные потенциалы, E° (В) при 25°C.

Электрод	Электродный процесс		E°
Li / Li^+	↓ окислительная активность иона возрастает ↓	$Li^+ + e^- \leftrightarrow Li$	-3,02
Ca / Ca^{2+}		$Ca^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Ca$	-2,84
Mg / Mg^{2+}		$Mg^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Mg$	-2,38
Al / Al^{3+}		$Al^{3+} + 3e^- \leftrightarrow Al$	-1,66
Mn / Mn^{2+}		$Mn^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Mn$	-1,05
Zn / Zn^{2+}		$Zn^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Zn$	-0,76
Cr / Cr^{3+}		$Cr^{3+} + 3e^- \leftrightarrow Cr$	-0,74
Fe / Fe^{2+}		$Fe^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Fe$	-0,44
Cd / Cd^{2+}		$Cd^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Cd$	-0,40
Tl / Tl^+		$Tl^+ + e^- \leftrightarrow Tl$	-0,33
Co / Co^{2+}		$Co^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Co$	-0,27
Ni / Ni^{2+}		$Ni^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Ni$	-0,23
Mo / Mo^{3+}		$Mo^{3+} + 3e^- \leftrightarrow Mo$	-0,20
Sn / Sn^{2+}		$Sn^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Sn$	-0,14
Pb / Pb^{2+}		$Pb^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Pb$	-0,13
W / W^{3+}		$W^{3+} + 3e^- \leftrightarrow W$	-0,05
$H_2 / 2H^+$		$2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2$	±0,00
Sb / Sb^{3+}		$Sb^{3+} + 3e^- \leftrightarrow Sb$	+0,20
Bi / Bi^{3+}		$Bi^{3+} + 3e^- \leftrightarrow Bi$	+0,23
Cu / Cu^{2+}		$Cu^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Cu$	+0,34
Ag / Ag^+	$Ag^+ + e^- \leftrightarrow Ag$	+0,80	
Hg / Hg^{2+}	$Hg^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Hg$	+0,85	
Au / Au^+	$Au^+ + e^- \leftrightarrow Au$	+1,50	

Таблица 5. Константы устойчивости некоторых комплексов

<i>Аммиакаты и др.</i>		<i>Гидроксокомплексы</i>	
<i>Комплекс</i>	<i>lgβ_n</i>	<i>Комплекс</i>	<i>lgβ_n</i>
$Ag(NH_3)_2^+$	7,24	$Al(OH)_4^-$	33,00
$Cd(NH_3)_4^{2+}$	6,56	$Be(OH)_3^-$	15,00
$Cd(NH_3)_6^{2+}$	5,13	$Cr(OH)_4^-$	30,00
$Co(NH_3)_6^{2+}$	5,13	$Cu(OH)_4^-$	18,50
$Co(NH_3)_6^{3+}$	32,51	$Fe(OH)_4^-$	38,00
$Cu(NH_3)_4^{2+}$	12,67	$Sn(OH)_4^-$	25,13
$Fe(NH_3)_2^{2+}$	2,20	$Zn(OH)_4^-$	14,66
$Ni(NH_3)_4^{2+}$	7,95	<i>Цианиды</i>	
$Ni(NH_3)_6^{2+}$	8,73	$Ag(CN)_2^-$	21,00
$Zn(NH_3)_6^{2+}$	9,46	$Co(CN)_6^{4-}$	19,00
$Cu(NH_3)_2^+$	10,87	$Co(CN)_6^{3-}$	64,00
HI_4^{2-}	30,20	$Cu(CN)_6^{2-}$	30,30
$Fe(SCN)_6^{3-}$	25,00	$Fe(CN)_6^{4-}$	35,00
$Ag(S_2O_3)_3^{5-}$	13,50	$Fe(CN)_6^{3-}$	42,00

Таблица 6. Растворимость солей, кислот и оснований в воде

Катионы Анионы	H ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Na ⁺	Ag ⁺	Hg ⁺	Hg ²⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Zn ²⁺	Mn ²⁺	Sn ²⁺	Pb ²⁺	Cu ²⁺	Fe ²⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺	Bi ³⁺
OH ⁻		P	P	P	-	-	-	P	M	M	H	H	H	M	H	H	H	H	H
NO ₃ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	-	P	P	P	P	P	P
F ⁻	P	P	P	P	P	H	M	M	H	H	M	M	P	H	H	M	P	P	H
Cl ⁻	P	P	P	P	H	H	P	P	P	P	P	P	-	M	P	P	P	P	-
Br ⁻	P	P	P	P	H	H	P	P	P	P	P	P	P	M	P	P	P	P	-
I ⁻	P	P	P	P	H	H	H	P	P	P	P	P	M	H	-	P	P	P	-
S ²⁻	P	P	P	P	H	H	H	P	M	P	H	H	H	H	H	H	-	-	H
SO ₃ ²⁻	P	P	P	P	H	H	H	M	M	H	M	H	-	H	H	M	-	-	H
SO ₄ ²⁻	P	P	P	P	M	M	P	H	M	P	P	P	P	M	P	P	P	P	P
CO ₃ ²⁻	P	P	P	P	H	H	H	H	M	M	H	H	-	H	H	H	-	-	H
SiO ₃ ²⁻	H	-	P	P	H	-	-	H	H	H	H	H	H	H	-	H	-	-	-
PO ₄ ³⁻	P	P	P	P	H	H	H	H	H	M	H	H	H	H	H	H	H	H	H
HCOO ⁻	P	P	P	P	P	M	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
CH ₃ COO ⁻	P	P	P	P	P	M	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	M	P	P
C ₁₇ H ₃₅ COO ⁻	H	P	P	P	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H

P- растворимые
(больше 1 г в 100 г воды)

M - малорастворимые
(от 0,001 до 1г в 100 г воды)

H - нерастворимые
(меньше 0,001 г в 100 г воды)

IV. СОДЕРЖАНИЕ

Программа дисциплины.....	3
I. Контрольные задания.	6
1.1. Основные понятия химии и единицы их измерения.....	6
1.2. Строение атома. Периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева. Периодичность свойств элементов и их соединений.....	11
1.3. Химическая связь и строение молекул.....	23
1.4. Энергетика химических реакций.....	36
1.5. Химическая кинетика и равновесие.....	43
1.6. Растворы.....	52
1.7. Окислительно-восстановительные реакции	68
1.8. Электрохимические процессы	75
1.9. Коррозия и защита металлов и сплавов от коррозии	87
1.10. Комплексные соединения	94
1.11. Задачи контрольной работы №1.....	101
1.12. Задачи контрольной работы №2.....	118
II. Варианты контрольных работ.....	143
III. Приложение.....	149
IV. Содержание	157

Рассмотрено на заседании
кафедры химии
Протокол № 8 от 24.06.04.
Зав. кафедрой
_____ В.А. Алферов

Нормоконтролер,
Ответственный по стандартизации
на кафедре
_____ Л.Д. Асулян
25.06.04.