

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Пензенский государственный университет
архитектуры и строительства»

**ХИМИЯ.
ПРОГРАММА КУРСА. ТИПОВЫЕ ЗАДАЧИ
И КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ**

Рекомендовано Редсоветом университета
в качестве учебного пособия для студентов-заочников,
обучающихся по направлению 270800.62 «Строительство»

Под редакцией д-ра хим. наук, проф. П.М. Круглякова

6-е издание, стереотипное

Пенза 2013

УДК 54(075.8)
ББК 24.1я73
Х46

Рецензент – кандидат химических наук, доцент
Э.Ю.Керимов, заведующий кафедрой химии, теории и методики обучения химии Пензенского государственного педагогического университета им. В.Г.Белинского

Авторы: д-р хим. наук, проф. П.М.Кругляков, д-р хим. наук, проф. Н.Г.Вилкова, канд. хим. наук Н.В.Кошева, канд. хим. наук В.Д.Мальков, канд. хим. наук О.Я.Беляева, канд. техн. наук И.А.Шентенкова, канд. хим. наук А.В.Нуштаева, канд. биол. наук Н.В.Балыкова, канд. техн. наук О.В.Зорькина, С.И. Еланева

Химия. Программа курса. Типовые задачи и контрольные задания: учеб. пособие / под ред. д-ра хим. наук, проф. П.М. Круглякова. – 6-е изд., стер. – Пенза: ПГУАС, 2013. – 168 с.

Даны программа курса химии, контрольные задания, примеры решения типовых задач с теоретическим обоснованием и учетом специализации инженеров-строителей.

Учебное пособие разработано на основе методического пособия для студентов-заочников технических специальностей (И.Л.Шиманович. М.: Высшая школа, 1986) и предназначено для студентов-заочников, обучающихся по направлению 270800.62 «Строительство», а также для аспирантов.

© Пензенский государственный университет архитектуры и строительства, 2013

ПРЕДИСЛОВИЕ

Учебное пособие предназначено для студентов факультета заочного и открытого образования, может быть рекомендовано для студентов первого курса различных специальностей.

Пособие состоит из трех разделов, содержит примеры решения задач и контрольные вопросы к каждому разделу.

Разд. 1; подразд. 2.5; 2.6 подготовлены доктором химических наук, профессором П.М.Кругляковым; подразд. 2.4; 2.8; 3.4 – доктором химических наук Н.Г.Вилковой; подразд. 3.2 – кандидатом химических наук Н.В.Кошевой; подразд. 2.2; 2.3; 3.5 – кандидатом химических наук В.Д.Мальковым; подразд. 3.3 – кандидатом химических наук О.Я.Беляевой; подразд. 2.9; 2.10 – кандидатом химических наук И.А.Шентенковой; подразд. 2.1 – кандидатом химических наук А.В.Нуштаевой; подразд. 2.7 – кандидатом химических наук Н.В.Балыковой; подразд. 3.1 – С.И.Еланевой.

В разд. 1 даны программа и вопросы по основным разделам химии для студентов факультета заочного и открытого образования.

В подразд. 2.1 изложены основные понятия и законы химии (моль, эквивалент, закон эквивалентов, уравнение Менделеева–Клайперона), приведены примеры расчета молярных масс, эквивалентов и молярных масс эквивалентов различных соединений.

Основными вопросами, рассмотренными в подразд. 2.2–2.4, являются: строение атома, периодический закон, виды химической связи (ковалентная, ионная, донорно-акцепторная), валентность, электроотрицательность.

Энергетика химических процессов дана в подразд. 2.5. Сформулированы понятия: теплота, работа, внутренняя энергия системы. Приведены примеры расчета тепловых эффектов химических реакций и теплот образования различных химических соединений.

В подразд. 2.6 освещены направление самопроизвольных процессов и химическое сродство. Приведены примеры расчета изобарно-изотермического потенциала и определения возможности самопроизвольного протекания химической реакции при стандартных условиях.

Химическая кинетика и равновесие рассмотрены в подразд. 2.7; приведены примеры расчета скорости реакции при изменении давления, объема и температуры. Сформулированы понятия: химическое равновесие, константа химического равновесия. Обсуждается влияние температуры, давления, концентрации веществ на смещение химического равновесия.

В подразд. «Растворы» проанализированы основные способы выражения концентрации растворов (массовое содержание, молярная доля, молярная концентрация эквивалента, титр раствора). Приведены примеры решения задач.

Электролитическая диссоциация, ионно-молекулярные реакции в растворах электролитов даны в подразд. 2.9. Сформулированы понятия: степень диссоциации, константа диссоциации. На основании теории электролитической диссоциации даны определения кислотам, гидроксидам и солям. Приведены примеры составления молекулярных и молекулярно-ионных уравнений химических реакций.

Гидролиз солей рассмотрен в подразд. 2.10. Приведены примеры гидролиза солей, образованных сильным гидроксидом и слабой кислотой, слабым гидроксидом и сильной кислотой, а также полного гидролиза. Показано влияние рН на смещение равновесия процесса гидролиза солей.

Окислительно-восстановительные реакции представлены в подразд. 3.1. Сформулированы понятия: степень окисления; окислитель; восстановитель. Приведен пример составления уравнения окислительно-восстановительной реакции и определение коэффициентов с использованием метода электронного баланса.

В подразд. 3.2 даны электрохимические процессы, сформулированы понятия: электродный потенциал, водородный электрод, рассмотрен гальванический элемент Даниэля–Якоби (анодный, катодный процесс, суммарное уравнение реакции), приведен пример расчета ЭДС. Рассмотрены также коррозия металлов и электрохимические процессы.

Контрольные вопросы по свойствам *s*, *p*, *d*-элементов и их соединений – в подразд. 3.3.

Жесткость воды, классификация воды по жесткости, методы ее устранения даны в подразд. 3.4. Приведены примеры расчета жесткости воды и количества реагента, необходимого для умягчения воды.

Основные представления об органических соединениях и полимерах освещены в подразд. 3.5; рассмотрены виды связей в органических соединениях; типы химических реакций; классы органических соединений. Приведены примеры реакции полимеризации пропилена, поликонденсации этиленгликоля и терефталевой кислоты, указаны продукты данных реакций.

ВВЕДЕНИЕ

Основной вид учебных занятий студентов-заочников – самостоятельная работа над учебным материалом. При изучении курса химии студент пользуется учебниками и учебными пособиями; выполняет контрольные задания и лабораторный практикум; посещает лекции и индивидуальные консультации (очные и письменные); готовится к зачету по лабораторному практикуму, а также к экзамену по всему курсу.

Изучать курс рекомендуется по темам после предварительного ознакомления с содержанием каждой из них по программе. Следует помнить, что расположение материала курса в программе не всегда совпадает с расположением его в учебнике.

Приступая к занятиям, пользуйтесь следующими рекомендациями:

- при первом чтении какого-либо раздела не задерживайтесь на математических выводах, составлении уравнений реакций; старайтесь получить общее представление по излагаемым вопросам, отмечайте в тексте трудные или неясные места;

- при повторном изучении темы необходимо особое внимание обратить на все теоретические положения, математические зависимости и их выводы, а также принципы составления уравнений реакций;

- не пытайтесь запомнить отдельные факты и явления, вникайте в сущность вопроса, так как это способствует более глубокому и прочному усвоению материала;

- для лучшего запоминания заносите в рабочую тетрадь формулировки законов и основных понятий химии, незнакомые термины и названия, формулы и уравнения реакций, математические зависимости и их выводы и т.п.;

- если материал поддается систематизации, составляйте графики, схемы, диаграммы, таблицы, что облегчит запоминание и позволит уменьшить объем конспектируемого материала;

- обращайтесь к предметному указателю в конце книги. Пока тот или иной раздел не усвоен, переходить к изучению новых разделов не следует;

- составьте краткий конспект изучаемого материала – это поможет вам при повторении той или иной темы в период подготовки к экзамену;

- изучение курса обязательно сопровождайте выполнением упражнений и решением задач (см. список рекомендуемой литературы). Это один из лучших методов прочного усвоения, проверки и закрепления теоретического материала.

Контрольные задания. В процессе изучения курса химии студент должен выполнить две контрольные работы. Контрольные работы не должны быть самоцелью, они являются формой методической помощи студентам при изучении курса. К их выполнению следует приступать только тогда, когда будет усвоена определенная часть курса и тщательно разобраны решения типовых задач, приведенных в данном учебном пособии.

Решения задач и ответы на теоретические вопросы должны быть четко и кратко обоснованы. Исключение составляют те случаи, когда по существу вопроса такая мотивировка не требуется, например при составлении электронной формулы атома, написании уравнения реакции и т.п. При решении задач нужно приводить весь ход решения и математические преобразования.

Контрольная работа должна быть аккуратно оформлена: для замечаний рецензента оставьте широкие поля; запись ведите четко и ясно; номера и условия задач заносите лишь в том порядке, в каком они указаны в задании. В конце работы следует дать список использованной литературы с указанием года издания. Работы должны быть датированы, подписаны студентом и представлены в университет на рецензирование.

Если контрольная работа не зачтена, ее нужно выполнить повторно в соответствии с указаниями рецензента и выслать на рецензирование вместе с незачтенной работой. Исправления следует поместить в конце тетради, а не в рецензированном тексте. Таблица вариантов контрольных заданий приведена в приложении к пособию. Контрольная работа, выполненная не по своему варианту, не рецензируется и не засчитывается.

При отработке лабораторного практикума в дни, установленные преподавателем, необходимо пройти собеседование с преподавателем-рецензентом с целью защиты контрольных работ.

Лабораторные занятия. Для глубокого изучения химии как науки, основанной на эксперименте, необходимо выполнить лабораторный практикум. Он развивает у студентов навыки научного экспериментирования, исследовательский подход к изучению предмета, логическое химическое мышление.

Проведение лабораторных занятий способствует формированию у студентов таких качеств, как трудолюбие, аккуратность, товарищеская взаимопомощь, ответственность за полученные результаты. Студенты, проживающие в месте нахождения университета, выполняют лабораторный практикум параллельно с изучением курса, все остальные – в период лабораторно-экзаменационной сессии.

Консультации. В случае затруднений при изучении курса следует обращаться за письменной консультацией в университет, к преподавателю, рецензирующему контрольные работы, или за устной консультацией – к преподавателю. Консультации можно получить также по вопросам организации самостоятельной работы и по другим организационно-методическим вопросам.

Лекции. В помощь студентам читаются лекции по важнейшим разделам курса, однако в них освещаются не все темы, представленные в программе, а глубоко и детально рассматриваются принципиальные, но недостаточно полно изложенные в учебной литературе вопросы, раскрывающие понятия и закономерности и составляющие теоретический фундамент курса химии. На лекциях даются также методические рекомендации для самостоятельного изучения студентами оставшейся части курса. Студенты, не имеющие возможности посещать лекции одновременно с изучением курса по литературным источникам, слушают лекции в период установочных или лабораторно-экзаменационных сессий.

Зачет. Выполнив лабораторный практикум, студенты сдают зачет. При сдаче зачета необходимо изложить ход выполнения опытов, объяснить результаты работы, сделать выводы из них, уметь составлять уравнения реакций. Студенты, сдающие зачет, предъявляют лабораторный журнал с пометкой преподавателя о выполнении всех работ, предусмотренных планом практикума.

Экзамен. К экзаменам допускаются студенты, которые выполнили и защитили контрольные задания и имеют зачет по лабораторному практикуму. Экзаменатору студенты предъявляют зачетную книжку, направление на экзамен и рецензии на зачетные контрольные работы.

Содержание курса и объем требований, предъявляемых студенту при сдаче экзамена, определяет программа по химии для инженерно-строительных (нехимических) специальностей высших учебных заведений, составленная в соответствии с современным уровнем химической науки и требованиями, предъявляемыми к подготовке высококвалифицированных специалистов. Программа состоит из шести разделов. Первые пять разделов охватывают содержание общей части курса, необходимой для подготовки инженеров любой специальности. Шестой раздел программы посвящен специализации будущих инженеров-строителей.

1. ПРОГРАММА ПО ХИМИИ

1.1. Основные понятия и законы химии

Значение химии в изучении природы и развитии техники. Химия как раздел естествознания – наука о веществах и их превращениях. Понятие о материи, веществе и поле. Предмет химии и связь ее с другими науками.

Химия и охрана окружающей среды.

Основные химические понятия и законы в свете современной диалектико-материалистической философии. Закон сохранения и взаимосвязи массы и энергии. Стехиометрические законы и атомно-молекулярные представления. Молекулярные и атомные массы, моль. Закон Авогадро, закон эквивалентов, химический эквивалент.

1.2. Строение вещества

1.2.1. Строение атомов и систематика химических элементов

Основные сведения о строении атомов. Состав атомных ядер. Изотопы. Современное понятие о химическом элементе.

Электронные оболочки атомов. Характеристика поведения электронов в атомах. Строение электронных оболочек атомов. Электронные аналоги. Нормальное и возбужденное состояние атомов.

Периодическая система элементов Д.И.Менделеева. Диалектический характер периодического закона. Экспериментальное обоснование периодической системы. Общенаучное значение периодического закона. Изменение свойств химических элементов. Электроотрицательность. Окисление и восстановление.

1.2.2. Химическая связь

Химическая связь и валентность элементов. Образование молекул из атомов. Основные виды и характеристики химической связи. Валентность химических элементов. Метод валентных связей. Насыщаемость и направленность ковалентных связей. Гибридизация электронных орбиталей. Полярность связи. Обменный и донорно-акцепторный механизмы образования ковалентной связи.

Строение простейших молекул. Электрическая полярность молекул и ее влияние на агрегацию молекул. Силы Ван-дер-Ваальса. Водородная связь. Понятие о конденсированном состоянии веществ.

Строение кристаллов. Особенности кристаллического состояния вещества. Кристаллические системы. Типы кристаллических решеток. Ионная связь.

Металлическая связь и общие свойства металлов.

Свойства веществ в различных состояниях. Особенности свойств поверхности жидких и твердых тел.

1.3. Общие закономерности химических процессов

1.3.1. Энергетика химических процессов

Энергетические эффекты химических реакций. Внутренняя энергия и энтальпия. Термохимические законы. Энтальпия образования химических соединений. Энергетические эффекты при фазовых переходах. Термохимические расчеты. Энтропия и ее изменение при химических процессах в фазовых переходах. Энергия Гиббса и ее изменение при химических процессах.

1.3.2. Химическая кинетика и равновесие

Скорость химических реакций. Зависимость скорости гомогенных реакций от концентрации реагирующих веществ. Закон действия масс. Зависимость скорости гомогенных реакций от температуры. Энергия активации. Уравнение Аррениуса. Химическое равновесие в гомогенных системах. Ускорение гомогенных реакций. Катализаторы и ингибиторы. Общие понятия о цепных реакциях.

Фазовые переходы и равновесия. Скорость гетерогенных химических реакций. Химическое равновесие в гетерогенных системах. Основные факторы, определяющие направление реакций и химическое равновесие. Общие представления об адсорбции и абсорбции.

1.4. Общая характеристика химических элементов и их соединений

Химические элементы в периодической системе. Классификация элементов по химической природе. Классификация элементарных (простых) веществ. Аллотропия, полиморфизм. Физические свойства элементарных веществ. Химические свойства элементарных веществ.

Общий обзор простых соединений элементов и характер химической связи в них. Простые соединения водорода: кислоты, гидриды. Соединения галогенов – галогениды. Соединения кислорода: оксиды и гидроксиды. Сульфиды, нитриды, карбиды.

Строение и свойства органических соединений. Изомерия. Особенности свойств органических соединений.

Классификация органических соединений. Углеводороды, галогенсодержащие производные углеводородов. Кислород- и азотсодержащие органические соединения. Полимеры и полимерные материалы.

1.5. Растворы и дисперсные системы. Электрохимические процессы

1.5.1. Основные характеристики растворов и дисперсных систем

Общие понятия о растворах и дисперсных системах. Классификация дисперсных систем. Способы выражения состава растворов и дисперсных систем. Растворимость и ее зависимость от различных факторов.

Плотность и давление паров растворов. Фазовые превращения в растворах. Осмотическое давление.

Особенности воды как растворителя. Электролитическая диссоциация. Характеристика поведения электролитов. Свойства растворов электролитов. Сильные и слабые электролиты. Электролитическая диссоциация различных соединений.

Ионные реакции и равновесия. Произведение растворимости. Электролитическая диссоциация воды. Водородный показатель. Гидролиз солей. Теория кислот и оснований. Амфотерные электролиты.

Общие сведения о твердых растворах.

1.5.2. Дисперсные системы

Агрегативная и кинетическая устойчивость дисперсных систем. Образование дисперсных систем. Грубодисперсные системы – суспензии, эмульсии, пены. Поверхностно-активные вещества и их влияние на свойства дисперсных систем.

Структура и электрический заряд коллоидных частиц. Свойства лиофобных и лиофильных коллоидных систем. Образование и свойства гелей.

1.5.3. Окислительно-восстановительные реакции

Степень окисления. Окислитель. Восстановитель. Окисление. Восстановление. Составление уравнений. Типы окислительно-восстановительных реакций.

1.5.4. Электрохимические процессы

Электрохимические процессы. Законы Фарадея.

Понятия об электродных потенциалах. Гальванические элементы. Электродвижущая сила и ее измерение. Стандартный водородный электрод и водородная шкала потенциалов. Потенциалы металлических, газовых и окислительно-восстановительных электродов. Электрохимический ряд напряжений.

Электролиз. Последовательность электродных процессов. Выход по току. Электролиз с нерастворимыми и растворимыми анодами. Практическое применение электролиза: получение и рафинирование металлов, нанесение гальванических покрытий. Получение водорода, кислорода и других продуктов. Аккумуляторы.

1.5.5. Коррозия и защита металлов

Основные виды коррозии. Вред, наносимый коррозией народному хозяйству. Классификация коррозионных процессов. Химическая коррозия металлов. Электрохимическая коррозия металлов.

Борьба с коррозией металлов. Создание коррозионно-стойких материалов. Методы защиты металлов от коррозии. Изоляция металлов от агрессивной среды: защитные покрытия. Электрохимические методы защиты (протекторная, катодная и анодная защита). Изменение свойств коррозионной среды; ингибиторы коррозии. Экономическое значение защиты металлов от коррозии.

1.6. Специальные вопросы химии (для инженеров-строителей)

1.6.1. Химия воды

Строение молекул воды. Внутреннее строение и свойства воды в жидком состоянии. Строение кристаллов и свойства льда. Различные формы связанной воды. Химически связанная вода. Термическая диссоциация гидроксидов.

Гидрогели. Процессы гидратации и дегидратации гидрогелей. Гидрофильность и гидрофобность. Кристаллизация воды и водных растворов в различных условиях. Химические свойства воды. Взаимодействие воды с элементарными веществами и химическими соединениями. Процессы гидратации и гидролиза.

1.6.2. Магний, кальций и алюминий

Магний: свойства и соединения. Природные соединения магния. Оксид и гидроксид магния; огнеупоры. Магнезиальное вяжущее вещество. Карбонат и гидрокарбонат магния.

Кальций. Природные соединения кальция: известняки, мергели, разновидности природного сульфата кальция. Оксид и гидроксид кальция: свойства, получение и применение. Сульфат, карбонат, гидрокарбонат, силикаты кальция. Карбид кальция.

Жесткость природных вод. Происхождение жесткости воды: единицы измерения жесткости. Карбонатная и некарбонатная жесткость. Методы умягчения воды. Другие процессы обработки воды, методы ионного обмена.

Алюминий: свойства и соединения. Природные соединения алюминия. Получение алюминия. Применение алюминия и его сплавов в строительстве. Коррозия алюминиевых сплавов и методы защиты от нее. Оксид и гидроксид алюминия.

1.6.3. Переходные металлы

Железо: свойства и соединения. Железные руды. Чугун, сталь, специальные стали. Применение соединений железа.

Никель; медь: свойства и соединения. Применение никеля, меди, их сплавов и соединений.

Цинк: свойства и соединения. Применение цинка и его соединений.

1.6.4. Элементы подгруппы углерода

Углерод. Аллотропные формы углерода. Углерод в природе. Виды топлива. Природный газ. Моноксид углерода: свойства, получение и применение. Диоксид углерода: свойства и применение. Угольная кислота и карбонаты.

Кремний. Полупроводниковые свойства кремния. Диоксид кремния, его полиморфные видоизменения. Кремниевые кислоты. Силикаты, их гидролиз и гидратация. Взаимодействие диоксида кремния с оксидом кальция; силикаты и гидросиликаты кальция; алюмо-

силикаты. Стекло и стекломатериалы. Ситаллы. Фторосиликаты и их применение.

1.6.5. Неорганические вяжущие вещества

Воздушные и гидравлические вяжущие вещества. Физико-химические свойства вяжущих веществ. Значение степени дисперсности. Гипсовые вяжущие вещества. Ступенчатая дегидратация двухводного сульфата кальция. Полуводный сульфат кальция. Физико-химическая природа процессов схватывания и твердения.

Портландцемент, его получение и процессы, происходящие при его обжиге. Состав цементного клинкера и взаимодействие его с водой. Процессы схватывания и твердения. Основные составляющие цементного камня.

Коррозия бетона и методы борьбы с ней. Взаимодействие составных частей цементного камня с водой. Сульфатная, углекислотная, магниезиальная коррозия. Методы защиты бетона от коррозии. Техничко-экономическое значение борьбы с коррозией бетона.

1.6.6. Органические полимеры

Получение полимеров. Реакция полимеризации. Полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, полистирол. Реакции поликонденсации. Фенолформальдегидные смолы, карбамидоформальдегидные смолы, эпоксидные смолы, фурановые смолы. Кремнийорганические полимеры. Битумы и дегти.

Физико-химические свойства полимеров. Особенности внутреннего строения полимеров. Пластические массы и полимербетоны, заполненные полимеры, наполнители, добавки к бетонам. Полимерные покрытия и клеи. Способы переработки пластических масс и получения элементов строительных конструкций.

Стойкость и старение различных полимерных материалов в условиях длительной эксплуатации. Физиологическая активность полимерных материалов.

2. КОНТРОЛЬНОЕ ЗАДАНИЕ №1

Каждый студент обязан выполнить два контрольных задания. Номер варианта контрольного задания №1 соответствует двум последним цифрам номера студенческого билета (шифра), а номер контрольного задания №2 равен сумме вариантов контрольного задания №1 и второй цифры номера студенческого билета (шифра). Например, номер студенческого билета 93168, две последние цифры 68, а вторая – 3. Следовательно, вариант первого контрольного задания – 68, а второго – 71 (68+3).

2.1. Моль. Эквивалент. Закон эквивалентов. Уравнение Менделеева – Клайперона

Относительная атомная масса элемента A_r (безразмерная величина) – это масса атома элемента, отнесенная к $1/12$ массы атома углерода $^{12}_6\text{C}$. Относительные атомные массы элементов приведены в «Периодической системе Менделеева».

Относительная молекулярная масса M_r – это масса молекулы вещества, отнесенная к $1/12$ массы атома углерода.

Например, $A_r(\text{S}) = 32,06$; $A_r(\text{O}) = 16,00$; $M_r(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2A_r(\text{H}) + A_r(\text{S}) + 4A_r(\text{O}) = 98,08$.

Количество вещества (n) в химии измеряют в молях. Один моль – это такое количество вещества, которое содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ структурных единиц (то есть молекул, атомов или ионов).

Масса одного моль вещества называется *молярной массой* M (единица измерения – кг/моль или г/моль). Молярная масса численно равна относительной молекулярной массе (или относительной атомной массе) вещества. Например, $M(\text{S}) = 32,06$ г/моль; $M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98,08$ г/моль.

Зная массу (m) или число структурных единиц (N) вещества или объем (V) газообразного вещества, можно найти количество вещества:

$$n = \frac{m}{M} = \frac{N}{N_A} = \frac{V}{V_m}, \text{ моль,} \quad (2.1)$$

где $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ – число Авогадро;

$V_m = 22,4$ л/моль ($22,4 \cdot 10^{-3}$ м³/моль) – молярный объем любого газа при нормальных условиях (н.у. $P = 101325$ Па = =760 мм рт.ст., $T = 273$ К = 0 °С).

Пример 2.1. Выразить в молях: а) $3,01 \cdot 10^{21}$ атомов Fe; б) 67,2 л газа CO_2 ; в) 180,2 г H_2O .

Р е ш е н и е

а) число атомов железа $N = 3,01 \cdot 10^{21}$. Из уравнения (2.1) количество вещества равно:

$$n = \frac{N}{N_A} = \frac{3,01 \cdot 10^{21}}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}} = 0,005 \text{ моль};$$

б) по условию объем CO_2 равен $V = 67,2$ л. Из уравнения (2.1) количество вещества равно:

$$n = \frac{V}{V_m} = \frac{67,2 \text{ л}}{22,4 \text{ л/моль}} = 3 \text{ моль};$$

в) масса воды $m = 180,2$ г. По таблице Менделеева найдем молекулярную и численно ей равную молярную массу воды:

$$M(\text{H}_2\text{O}) = 2 \cdot 1,01 + 16,00 = 18,02 \text{ г/моль}.$$

Тогда количество вещества

$$n = \frac{m}{M} = \frac{180,2 \text{ г}}{18,02 \text{ г/моль}} = 10 \text{ моль}.$$

Пример 2.2. Вычислите абсолютную массу молекулы ортофосфорной кислоты в граммах.

Дано: $N = 1$ молекула.

Найти: $m - ?$

Р е ш е н и е

Найдем молярную массу ортофосфорной кислоты $M(\text{H}_3\text{PO}_4) = 3 \cdot 1 + 31 + 4 \cdot 16 = 98$ г/моль. Из уравнения (2.1) можно выразить массу одной молекулы:

$$m = \frac{M \cdot N}{N_A} = \frac{98 \text{ г/моль} \cdot 1}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}} = 1,63 \cdot 10^{-22} \text{ г}.$$

Пример 2.3. Вычислите массу 100 дм³ кислорода при н.у.

Дано: $V(\text{O}_2) = 100 \text{ дм}^3 = 100 \text{ л}$

Найти: $m - ?$

Р е ш е н и е

Молярная масса кислорода $M(\text{O}_2) = 16 \cdot 2 = 32$ г/моль. Из уравнения (2.1):

$$m = \frac{M \cdot V}{V_m} = \frac{32 \text{ г/моль} \cdot 100 \text{ л}}{22,4 \text{ л}} = 142,8 \text{ г}.$$

Эквивалент – это реальная или условная единица, которая эквивалентна одному иону водорода в кислотно-основных и обменных реакциях или одному электрону в окислительно-восстановительных реакциях.

Например, в реакции $2\text{Na} + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{H}_2$ один атом Na замещает один ион водорода; поэтому эквивалентом натрия будет реальная частица – атом Na.

А в реакции $\text{Ca} + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{H}_2$ один атом Ca замещает два иона водорода; поэтому эквивалентом кальция будет условная частица – $1/2$ атома Ca.

Таким образом, в одной структурной единице (молекуле или атоме) может содержаться z эквивалентов этого вещества. Число z – эквивалентное число ($z \geq 1$).

Для элемента: z – валентность элемента ($V_{\text{эл}}$).

Для кислоты: z – число атомов водорода, которые замещаются на металл (N_{H}).

Для гидроксида: z – число гидроксогрупп, которые замещаются на кислотный остаток (N_{OH}).

Для соли: z – валентность металла, умноженная на число атомов металла в формуле ($V_{\text{ме}} \cdot N_{\text{ме}}$).

Для оксида: z – валентность элемента, умноженная на число атомов элемента ($V_{\text{эл}} \cdot N_{\text{эл}}$).

Для окислителя или восстановителя: $z =$ число отданных или принятых электронов ($N\bar{e}$).

Количество эквивалентов вещества n_3 (моль) связано с количеством вещества:

$$n_3 = z \cdot n. \quad (2.2)$$

Например, если $n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 3$ моль, то $n_3(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \cdot 3 = 6$ моль. Если $n(\text{AlCl}_3) = 0,5$ моль, то $n_3(\text{AlCl}_3) = 3 \cdot 0,5 = 1,5$ моль.

Один моль эквивалентов – это количество вещества, содержащее $6,02 \cdot 10^{23}$ эквивалентов. Массу одного моля эквивалентов называют *молярной массой эквивалентов вещества (M_3)*. Единица измерения – г/моль.

Молярная масса эквивалентов вещества равна:

$$M_3 = \frac{M}{z}. \quad (2.3)$$

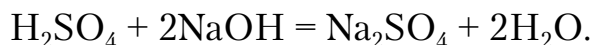
Пример 2.4. Найти молярные массы эквивалентов: NaOH, Mg, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

$$M_3(\text{NaOH}) = \frac{40 \text{ г/моль}}{1} = 40 \text{ г/моль},$$

$$M_{\text{э}}(\text{Mg}) = \frac{24 \text{ г/моль}}{2} = 12 \text{ г/моль},$$

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

Пример 2.5. Вычислите эквивалент и молярную массу эквивалента H_2SO_4 в реакции, выраженной уравнением



Р е ш е н и е

В данной реакции два иона водорода замещаются на металл; поэтому $z=2$. Эквивалентом серной кислоты в этой реакции будет $1/2$ молекулы H_2SO_4 . Молярная масса эквивалента:

$$M_{\text{э}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{98}{2} = 49 \text{ г/моль}.$$

Зная массу вещества и молярную массу его эквивалента, можно определить количество эквивалента вещества:

$$n_{\text{э}} = \frac{m}{M_{\text{э}}}, \quad (2.4)$$

Пример 2.6. Найти количество эквивалентов, содержащееся в 142 г сульфата натрия.

Р е ш е н и е

Молярная масса эквивалента Na_2SO_4 равна:

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

Тогда по уравнению (2.4):

$$n_{\text{э}} = \frac{142 \text{ г}}{71 \text{ г/моль}} = 2 \text{ моль}.$$

Объем одного моля эквивалентов газообразного вещества называется эквивалентным объемом ($V_{\text{э}}$). Эквивалентный объем газа равен произведению числа $1/z$ на молярный объем:

$$V_{\text{э}} = \frac{1}{z} \cdot V_m. \quad (2.5)$$

Пример 2.7. Для H_2 $z = 2$ (валентность водорода умножить на число атомов в молекуле); следовательно, при н.у. эквивалентный объем водорода равен:

$$V_{\text{э}}(\text{H}_2) = 1/2 \cdot 22,4 = 11,2 \text{ л/моль}.$$

Для O_2 $z = 4$ (валентность умножить на число атомов); тогда эквивалентный объем кислорода

$$V_3(O_2) = 1/4 \cdot 22,4 = 5,6 \text{ л/моль.}$$

Закон эквивалентов: вещества взаимодействуют друг с другом в эквивалентных количествах, или массы (объемы) реагирующих веществ пропорциональны молярным массам их эквивалентов (эквивалентным объемам):

$$\frac{m(x_1)}{m(x_2)} = \frac{M_3(x_1)}{M_3(x_2)} \quad \text{или} \quad \frac{V(x_1)}{V(x_2)} = \frac{V_3(x_1)}{V_3(x_2)}, \quad (2.6)$$

где x_1 и x_2 – реагирующие вещества.

Пример 2.8. При восстановлении 6,5 г оксида образовалось 4,45 г металла. Вычислите молярные массы эквивалентов металла и его оксида. Какой это металл, если его валентность равна 3?

Дано:

$$m(\text{MeO}) = 6,5 \text{ г,}$$

$$m(\text{Me}) = 4,45 \text{ г,}$$

$$V_{\text{Me}} = 3.$$

Найти: $M_3(\text{Me})$ – ?; $M_3(\text{MeO})$ – ?

Р е ш е н и е

Решаем задачу на основе закона эквивалентов. Молярная масса эквивалентов сложного вещества может быть определена как сумма молярных масс эквивалентов элементов, входящих в состав этого вещества. Пусть молярная масса эквивалента металла равна $M_3(\text{Me}) = y$. Тогда

$$M_3(\text{MeO}) = M_3(\text{Me}) + M_3(\text{O}) = \frac{M(\text{Me})}{z(\text{Me})} + \frac{M(\text{O})}{z(\text{O})} =$$

$$y + \frac{16}{2} = y + 8 \text{ (г/моль).}$$

Подставляем данные задачи в закон эквивалентов:

$$\frac{m(\text{MeO})}{m(\text{Me})} = \frac{M_3(\text{MeO})}{M_3(\text{Me})}$$

$$\frac{6,5 \text{ г}}{4,45 \text{ г}} = \frac{y + 8 \text{ г/моль}}{y \text{ г/моль}};$$

$$M_3(\text{Me}) = y = \frac{4,45 \cdot 8}{6,5 - 4,45} = 17,4 \text{ г/моль.}$$

Молярная масса эквивалента оксида будет равна:

$$M_3(\text{MeO}) = 17,4 + 8 = 25,4 \text{ г/моль.}$$

Молярная масса металла будет иметь значение:

$$M = M_3(\text{Me}) \cdot V_{\text{Me}} = 17,4 \cdot 3 = 52,1 \text{ г/моль.}$$

Следовательно, $A_r(\text{Me}) = 52,1$.

По периодической таблице Менделеева определяем название металла – хром.

Пример 2.9. На восстановление 7,09 г оксида двухвалентного металла требуется 2,24 л водорода при н.у. Вычислите молярные массы эквивалентов оксида и металла. Какой это металл?

Дано:

$$m(\text{MeO}) = 7,09 \text{ г,}$$

$$V_{\text{Me}} = 2,$$

$$V(\text{H}_2) = 2,24 \text{ л} = 2,24 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3.$$

Найти: $M_3(\text{MeO})$ – ?; $M_3(\text{Me})$ – ?

Р е ш е н и е

Согласно закону эквивалентов:

$$\frac{m(\text{MeO})}{M_3(\text{MeO})} = \frac{m(\text{H}_2)}{M_3(\text{H}_2)}.$$

Отношение $\frac{m(\text{H}_2)}{M_3(\text{H}_2)}$ можно заменить равным ему отношением

$\frac{V(\text{H}_2)}{V_3(\text{H}_2)}$. Тогда

$$\frac{m(\text{MeO})}{M_3(\text{MeO})} = \frac{V(\text{H}_2)}{V_3(\text{H}_2)}.$$

Эквивалентный объем водорода $V_3(\text{H}_2) = 11,2$ л/моль (см. пример 2.7). Отсюда молярная масса эквивалента оксида равна:

$$M_3(\text{MeO}) = \frac{m(\text{MeO}) \cdot V_3(\text{H}_2)}{V(\text{H}_2)} = \frac{7,09 \text{ г} \cdot 11,2 \text{ л/моль}}{2,24 \text{ л}} = 35,45 \text{ г/моль.}$$

По закону эквивалентов,

$$M_3(\text{MeO}) = M_3(\text{Me}) + M_3(\text{O}).$$

Следовательно, молярная масса эквивалента металла равна:

$$M_3(\text{Me}) = M_3(\text{MeO}) - M_3(\text{O}) = 35,45 - 8 = 27,45 \text{ г/моль.}$$

Тогда молярная масса металла $M(\text{Me}) = M_3(\text{Me}) \cdot V(\text{Me}) = 27,45 \cdot 2 = 54,9$ г/моль, а относительная атомная масса $A_r = 54,9$.

Определяем по таблице Менделеева название металла – марганец.

Пример 2.10. Сколько металла, молярная масса эквивалента которого равна 12,16 г/моль, взаимодействует с 310 см³ кислорода (н.у.)?

Дано:

$$M_э(\text{Me}) = 12,16 \text{ г/моль},$$

$$V(\text{O}_2) = 310 \text{ см}^3 = 0,310 \text{ л}.$$

Найти: $m(\text{Me})$ – ?

Р е ш е н и е

По закону эквивалентов можно записать:

$$\frac{m(\text{Me})}{M_э(\text{Me})} = \frac{V(\text{O}_2)}{V_э(\text{O}_2)}.$$

Эквивалентный объем кислорода $V_э(\text{O}_2) = 5,6$ л/моль (см. пример 2.7). Тогда масса металла равна:

$$m(\text{Me}) = \frac{M_э(\text{Me}) \cdot V(\text{O}_2)}{V_э(\text{O}_2)} = \frac{12,16 \text{ г/моль} \cdot 0,310 \text{ л}}{5,6 \text{ л/моль}} = 0,673 \text{ г}.$$

Уравнение Менделеева–Клайперона для n молей газообразного вещества:

$$PV = \frac{m}{M} \cdot RT = nRT, \quad (2.7)$$

где P – давление газа, Па;

V – объем газа, м³;

m – масса газа, г;

M – молярная масса, г/моль;

$R = 8,314$ Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная;

T – абсолютная температура, К.

Пример 2.11. При температуре 25 °С и давлении 740 мм рт. ст. газ массой 2,23 кг занимает объем 2 м³. Определите молярную массу газа.

Дано:

$$t = 25 \text{ °С},$$

$$P = 740 \text{ мм рт. ст.},$$

$$m = 2,23 \text{ кг},$$

$$V = 2 \text{ м}^3.$$

Найти: M – ?

Р е ш е н и е

Сначала переведем данные задачи в единицы СИ:

$$t = 25 \text{ °С} = (25 + 273) \text{ К} = 298 \text{ К},$$

$$P = 740 \text{ мм рт. ст.} = 740 \text{ мм рт. ст.} \cdot \frac{101325 \text{ Па}}{760 \text{ мм рт. ст.}} = 98657 \text{ Па},$$

$$m = 2,23 \text{ кг}.$$

Переведем массу в граммы и рассчитаем молярную массу:

$$M = \frac{mRT}{PV} = \frac{2230 \cdot 8,314 \cdot 298}{98657 \cdot 2} = 28 \text{ г/моль.}$$

Контрольные вопросы и задания

1. На восстановление 2,8 г оксида металла израсходован водород объемом 1,118 л (н.у.). Рассчитайте молярные массы эквивалентов металла и его оксида.

2. Определите молярные массы эквивалентов азота, селена и хлора в соединениях NH_3 , H_2Se , HCl .

3. Рассчитайте массу одной молекулы хлорида железа FeCl_3 в граммах.

4. Какой объем займут при нормальных условиях $2 \cdot 10^{20}$ молекул водорода?

5. Определите количество эквивалентов вещества: а) в 120 г гидроксида натрия NaOH ; б) в 37 г гидроксида кальция Ca(OH)_2 .

6. Какая масса кислорода расходуется при сгорании 36,5 г магния?

7. Сколько молекул содержится: а) в 11,2 г оксида кальция CaO ; б) в 88 г оксида углерода CO_2 ?

8. Газ массой 1,18 г занимает объем $6 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$ при температуре 87°C и давлении $8,31 \cdot 10^4 \text{ Па}$. Вычислите молярную массу газа.

9. Рассчитайте массу: а) $1,3 \cdot 10^{22}$ молекул азота N_2 ; б) $2,05 \cdot 10^{24}$ молекул хлора Cl_2 ; в) $3,5 \cdot 10^{23}$ молекул оксида углерода CO_2 .

10. Выразите в молях и граммах массу: а) $6,02 \cdot 10^{22}$ молекул ацетилен C_2H_2 ; б) $2,0 \cdot 10^{23}$ молекул фосгена COCl_2 .

11. Рассчитайте молярную массу газа, 728 г которого занимают объем $0,3 \text{ м}^3$ при температуре 57°C и давлении, равном 624 мм рт. ст.

12. Сколько молекул содержится в: а) 0,5 моль оксида кремния SiO_2 ; б) 10 г нитрата калия KNO_3 ; в) 2 л кислорода O_2 (н.у.)?

13. Определите количество вещества в: а) 98 г сульфата хрома $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$; б) 0,4 г кальция; в) 162 г гидрокарбоната кальция $\text{Ca(HCO}_3)_2$.

14. Вычислите массу 1 м^3 (при нормальных условиях) следующих газов: а) кислорода O_2 ; б) оксида азота NO ; в) оксида серы SO_3 .

15. Исходя из относительных атомных масс азота, натрия и аргона, найдите массы атомов этих элементов в граммах.

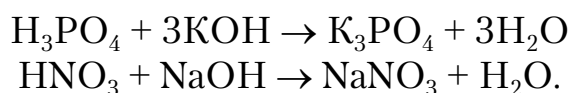
16. Рассчитайте молярные массы эквивалентов следующих солей: а) сульфата хрома $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$; б) хлорида бария BaCl_2 ; в) нитрата натрия NaNO_3 .

17. При температуре 17 °С и давлении 780 мм рт. ст. газ массой 1,56 кг занимает объем 0,821 м³. Вычислите молярную массу газа.

18. На нейтрализацию 0,943 г фосфористой кислоты Н₃РO₃ израсходовано 1,291 г КОН. Вычислите молярную массу эквивалента Н₃РO₃ в этой реакции.

19. Исходя из молярных масс углерода С и воды Н₂О, рассчитайте массы атома углерода и молекулы воды в граммах.

20. Рассчитайте молярные массы эквивалентов кислот в следующих реакциях:



2.2. Строение атома

В настоящем разделе приведены примеры решения задач по определению строения вещества, написанию электронных формул элементов, распределению электронов на орбиталях с помощью графических схем. Правильно распределив электроны, можно получить информацию о числе валентных электронов в атоме, а также определить, будет ли изменяться валентность при возбуждении атома.

Для решения приведенных в данном разделе задач необходимо изучить: основные сведения о строении атомов, состав и строение атомных ядер, изотопы, электронные оболочки атомов, постулаты Бора, двойственную природу электрона, поведение электронов в атоме, размещение электронов в атоме, электронные аналоги, нормальное и возбужденное состояние атомов, правила Паули и Хунда, периодическую систему элементов Д.И.Менделеева, изменение свойств химических элементов, электроотрицательность, энергию ионизации.

Пример 2.12. Какие квантовые числа однозначно определяют: а) атомную орбиталь; б) энергетическое состояние электрона в атоме? Какие значения они могут принимать?

Р е ш е н и е

Движение электронов в атоме не может быть описано через понятие траектории, так как оно носит вероятностный, квантованный характер. Пространство, в котором с вероятностью (0,9-0,95) может находиться электрон, называется атомной орбиталью. В квантовой механике каждая атомная орбиталь описывается тремя квантовыми числами (n, l, m_l). Квантовые числа принимают дискретные, определенные значения.

Главное квантовое число (n) характеризует номер орбитали и энергию электрона, находящегося на данном электронном уровне. Главное квантовое число может принимать любые целые значения от 1

до ∞ . Ближайший к ядру уровень характеризуется минимальной энергией. При увеличении n увеличивается и энергия уровня. Тонкая структура спектральных линий свидетельствует о том, что электроны, находящиеся на одном и том же уровне энергии, все же несколько различаются между собой, т.е. находятся на разных подуровнях (оболочках). Электроны, занимающие разные подуровни данного уровня, отличаются величиной орбитального момента количества движения, равного $\sqrt{l(l+1)}\hbar / 2\pi$, где l – орбитальное квантовое число. Оно может принимать значения от 0 до $n-1$.

Каждому значению l соответствует подуровень энергии. Если $n=1$ (первый электронный уровень), то l принимает только одно значение, равное 0. Следовательно, первый уровень состоит из одного подуровня. Для $n=2$ имеет два значения, 0 и 1, т.е. второй уровень содержит два подуровня, третий уровень включает три подуровня (табл.2.1).

Для удобства подуровни обозначают не цифрами, а буквами. Все подуровни с $l=0$ обозначают буквой s , независимо от того, на каком уровне энергии они находятся. Цифра перед буквой означает главное квантовое число или номер уровня. Например, $2s$ -подуровень ($2s$ -оболочка) означает, что s -подуровень принадлежит 2-му уровню энергии ($n=2$). Подуровни, для которых $l=1$, обозначают буквой p , $l=2$ соответствует d -подуровню, а $l=3$ – f -подуровню.

Орбитальное квантовое число определяет структуру слоя (число подуровней). Кроме того, оно характеризует форму электронного облака и энергию электронов в атоме.

Таблица 2.1

Значения квантовых чисел и максимальное число электронов на уровнях и подуровнях

Главное квантовое число n	Орбитальное число l	Обозначение подуровня	Магнитное квантовое число m_l	Спин m_s	Число состояний	
					на подуровне	на уровне
1	0	s	0	$\pm 1/2$	2	2
2	0	s	0	$\pm 1/2$	2	8
	1	p	1, 0, -1	$\pm 1/2$	6	
3	0	s	0	$\pm 1/2$	2	18
	1	p	1, 0, -1	$\pm 1/2$	6	
	2	d	2, 1, 0, -1, -2	$\pm 1/2$	10	
4	0	s	0	$\pm 1/2$	2	32
	1	p	1, 0, -1	$\pm 1/2$	6	
	2	d	2, 1, 0, -1, -2	$\pm 1/2$	10	
	3	f	3, 2, 1, 0, -1, -2, -3	$\pm 1/2$	14	

В спектрах атомов, находящихся во внешнем магнитном или электрическом поле, наблюдается расщепление спектральных линий на более тонкие линии. Это свидетельствует о том, что подуровни имеют сложную структуру, которая проявляется при наложении магнитного поля. Данный факт можно объяснить следующим образом. Орбитальный момент количества движения – величина векторная. При наложении внешнего поля направление вектора может совпадать с направлением поля, иметь противоположное направление или принимать промежуточные значения. Количество положений вектора и проекции его на ось, совпадающую с направлением магнитного поля, определяют магнитным квантовым числом m_l .

Магнитное квантовое число может принимать любые целые значения от $-l$ до $+l$, включая нуль. Например, $m_l=0$. Это означает, что подуровень s состоит из одной атомной орбитали. Для $l=1$ (p -подуровень) m_l принимает три значения: $-1, 0, +1$, т.е. p -подуровень имеет три атомные орбитали. Подуровень d ($l=2$) состоит из 5 атомных орбиталей, а подуровень f ($l=3$) – из 7. Таким образом, магнитное квантовое число характеризует ориентацию электронных облаков в пространстве относительно друг друга и внешнего магнитного поля.

Атомная орбиталь является той частью объема атома, где может находиться электрон. Форма атомной орбитали различна. s -орбиталь имеет сферическую симметрию (в виде шара). P -орбитали имеют вид объемных восьмерок или гантелей, по-разному ориентированных в пространстве (в трех взаимно перпендикулярных направлениях). Соответственно p -орбитали обозначаются как P_x, P_y, P_z .

Если для описания свойств электронов использовать только три квантовых числа – главное, орбитальное и магнитное, то электроны, находящиеся на одной и той же атомной орбитали, окажутся полностью идентичными. Эксперименты же свидетельствуют о том, что они различаются между собой. Выяснилось, что существует положительная характеристика электрона, называемая спином или внутренним количеством движения. Спин характеризуется спиновым квантовым числом m_s , которое может принимать два значения: $+\frac{1}{2}\left(\frac{h}{2\pi}\right)$

и $-\frac{1}{2}\left(\frac{h}{2\pi}\right)$. Часто множитель $\frac{h}{2\pi}$ опускают.

В табл.2.1 приведены все возможные энергетические состояния электронов на первых четырех уровнях энергии. Пользуясь данными табл.2.1, легко сделать вывод о том, что на первом электронном уровне может быть только 2 электрона, на 2-м уровне – 8, на 3-м – 18, на 4-м –

32 и так далее. Максимальное количество электронов N на уровне определяется по формуле

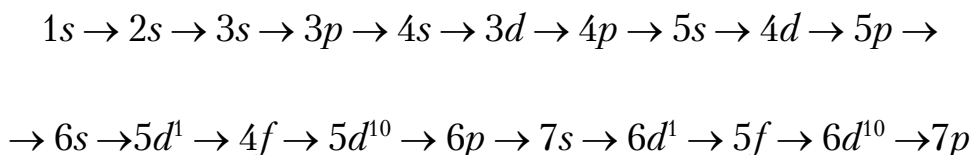
$$N=2n^2,$$

где n – главное квантовое число (номер уровня).

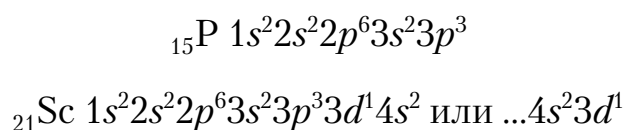
Пример 2.13. Напишите электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 15 и 21. Покажите распределение электронов в атомах по энергетическим ячейкам (АО).

Р е ш е н и е

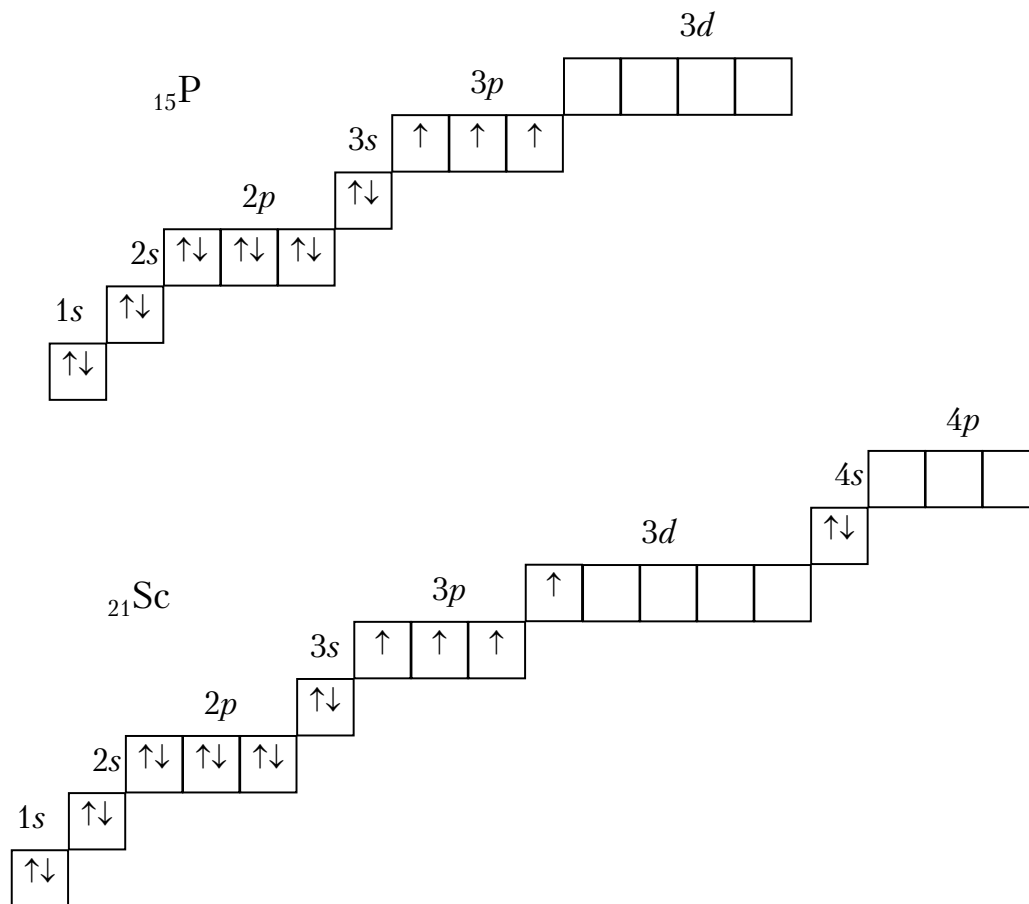
Число электронов в атоме равно порядковому номеру элемента в периодической системе. Электронная формула отображает распределение электронов в атоме по уровням и подуровням. Последовательность заполнения уровней и подуровней выглядит следующим образом:



Электронные формулы для элементов № 15 (фосфор) и № 21 (скандий) имеют вид:



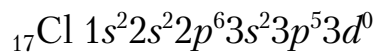
Изобразим электронные формулы атомов фосфора и скандия в графической форме, т.е. в виде квантовых ячеек, которые служат схематическим отображением атомных орбиталей. Квантовую ячейку изображают чаще всего в виде прямоугольника \square , стрелка в квантовой ячейке обозначает электрон с определенным спином. Следует отметить, что структура в виде квантовых ячеек полнее отображает структуру атома и дает о нем более полную информацию, чем электронная формула. Так, например, по графической формуле атома можно судить о том, какую валентность будет иметь атом данного конкретного элемента в нормальном, невозбужденном состоянии и какую – в возбужденном состоянии и так далее. На одной орбитали в соответствии с принципом Паули могут находиться два электрона. Орбитали данного подуровня заполняются сначала по одному электрону с одинаковыми спинами, а затем по второму электрону с противоположным спином (правило Хунда). Например: p $\begin{array}{|c|c|c|} \hline \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ \hline \end{array}$, но не $\begin{array}{|c|c|c|} \hline \uparrow\downarrow & \uparrow & \\ \hline \end{array}$



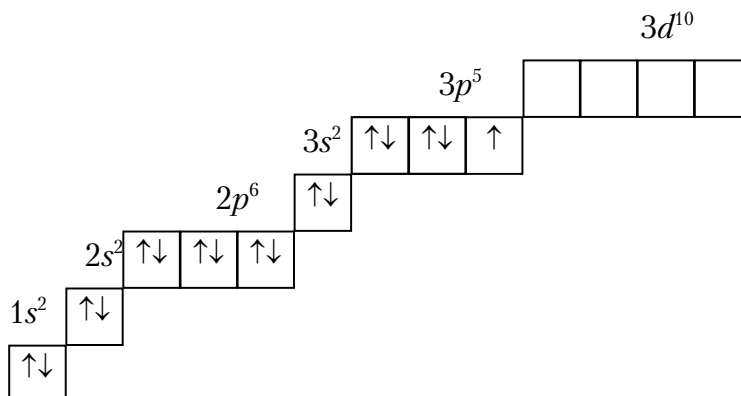
Пример 2.14. Распределите электроны атома хлора по АО (энергетическим ячейкам) в нормальном и возбужденном состояниях электронной оболочки и укажите возможные валентные состояния хлора при этом.

Решение

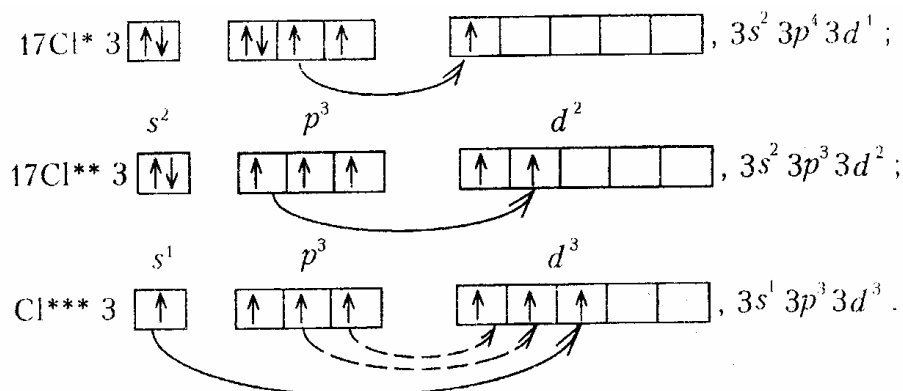
Электронно-структурная формула атома хлора в нормальном состоянии имеет вид:



или в графической форме



Хлор относится к p -элементам, валентные электроны у него находятся на 3-м уровне s - и p -подуровнях. Свободные АО имеются в валентном слое на $3d$ -подуровне; поэтому в реакциях с химическими элементами, обладающими более высокой ЭО, будет наблюдаться последовательный переход части электронов с $3p$ - и $3s$ -подуровней в свободные орбитали. При этом возможны три стадии возбуждения:



Так как валентность элементов определяется прежде всего числом электронов с неспаренным спином, то согласно приведенным электронным конфигурациям хлор может проявлять четыре валентных состояния:



Контрольные вопросы и задания

21. Напишите электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 10 и 29. Укажите распределение электронов этих атомов по квантовым ячейкам. К какому электронному семейству относятся эти элементы?

22. Напишите электронные формулы атомов бария и лантана. Распределите электроны по квантовым ячейкам. К какому электронному семейству относятся данные элементы?

23. Какое максимальное количество электронов могут иметь p - и d -подуровни в энергетическом уровне? Почему? Напишите электронную формулу атомов элемента с порядковым номером 32.

24. К какому типу (s, p, d, f) относится элемент, у которого внешние электроны характеризуются квантовыми числами $n=4, l=1$?

25. Электронная формула элемента заканчивается $3p^5$. В каком периоде и группе находится данный элемент? Напишите полную электронную формулу элемента, назовите этот элемент.

26. Сколько свободных орбиталей в основном состоянии у атомов ${}^5\text{B}$, ${}^{16}\text{S}$, ${}^7\text{N}$?

27. Какие орбитали заполняются электронами раньше: $3d$ или $4s$, $5s$ или $4p$? Напишите электронную формулу атома элемента с порядковым номером 22.

28. Что такое изотопы? Могут ли атомы разных элементов иметь одинаковую массу? Как они называются?

29. Каково максимальное число электронов и структура атомных уровней, для которых $n=2, 3, 4$?

30. Напишите электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 15 и 43. Сколько свободных d -орбиталей у атома последнего элемента (№ 43)?

31. Укажите ионы элементов третьего периода, изоэлектронные (содержащие одинаковое число электронов) атому неона (Ne).

32. Напишите электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 14 и 27. Сколько свободных p -орбиталей и d -орбиталей на валентных подуровнях этих элементов?

33. К какому семейству относятся элементы с порядковыми номерами 20 и 24? Напишите их электронные формулы. Сколько свободных d -орбиталей у элемента № 24?

34. Напишите электронную формулу гафния. К какому электронному семейству относится данный элемент? Сколько электронов находится у него на $5d$ -подуровне?

35. Напишите электронные формулы атомов элементов, имеющих соответственно у первого на $3p$ -, а у второго на $4f$ -подуровнях по 3 электрона.

36. 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) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3$;

г) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$; д) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3d^1$?

Почему? Назовите атомы элементов, которым соответствуют правильные электронные формулы.

37. Сколько свободных d -орбиталей имеется в атоме ванадия? По какой формуле определяется максимальное количество электронов на подуровне?

38. Напишите электронную формулу серы. Сколько неспаренных электронов имеет атом серы в нормальном и возбужденном состояниях?

39. 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?

40. Изобразите с помощью электронных формул строение следующих ионов: Na^+ , S^{2-} , Al^{3+} . В чем заключается принцип Паули?

2.3. Периодическая система элементов Д.И.Менделеева

Пример 2.15. Какую высшую и низшую степени окисления проявляют сера, мышьяк и бром? Составьте формулы соединений данных элементов с этими степенями окисления.

Решение

Высшая степень окисления элемента равняется номеру группы периодической системы Д.И.Менделеева, в которой он находится. Низшая степень окисления определяется тем условным зарядом, который приобретает атом при соединении такого количества электронов, которое требуется для образования устойчивой восьмиэлектронной оболочки (ns^2 , np^6). Другими словами, низшая степень окисления элемента равна разности между восемью и номером группы, взятым с обратным знаком. Данные элементы находятся в VA, VIA, VIIA группах соответственно и имеют структуру внешнего энергетического уровня s^2p^4 , s^2p^3 , s^2p^5 . Ответ на вопрос представлен в табл.2.2.

Таблица 2.2

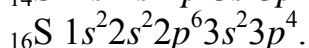
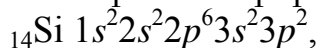
Степени окисления серы, мышьяка и брома

Элемент	Степени окисления		Соединения
	высшая	низшая	
S	+6	-2	H_2SO_4 , H_2S
As	+5	-3	H_3AsO_4 , AsH_3
Br	+7	-1	KBrO_4 , HBr

Пример 2.16. У какого элемента третьего периода – кремния или серы – сильнее выражены окислительные свойства?

Решение

Электронные формулы данных элементов:



На внешнем энергетическом уровне у атома кремния 4 электрона, а у атома серы – 6; поэтому у серы будет более выражена тенденция к присоединению электронов, чем у атома кремния. Следовательно, окислительные свойства будут сильнее выражены у серы, чем у кремния.

Контрольные вопросы и задания

41. Какой из оксидов – N_2O_5 или P_2O_5 – обладает более выраженными кислотными свойствами?

42. Исходя из положения германия и ванадия в периодической системе, составьте формулы соединений ванадия, отвечающие их высшей степени окисления. Напишите графические формулы этих соединений.

43. Что такое энергия ионизации и сродство к электрону? В каких единицах они выражаются? Как изменяется энергия ионизации в группах периодической системы сверху вниз, в периодах – слева направо?

44. У какого из элементов первой группы – у калия или меди – сильнее выражены металлические свойства?

45. Как изменяется окислительная способность неметаллов в периоде и группе периодической системы с увеличением порядкового номера?

46. Как зависят химические свойства элементов от величины энергии их ионизации?

47. Какой из элементов четвертого периода – германий или мышьяк – обладает более выраженными металлическими свойствами? Какой из этих элементов образует соединение с водородом?

48. Где в периодической системе расположены самые активные неметаллы, самые активные металлы?

49. У какого элемента четвертого периода – хрома или селена – сильнее выражены металлические свойства? Напишите формулу газообразного соединения соответствующего элемента с водородом.

50. Какой из оксидов – BeO или CaO – обладает более выраженными основными свойствами?

51. Какую низшую степень окисления проявляют бром, селен, фосфор и кремний? Почему? Напишите формулы соединений магния с данными элементами в этой степени окисления, назовите соединения.

52. Исходя из положения металла в периодической системе, дайте ответ на вопрос: какой из двух гидроксидов является более сильным основанием – $Ba(OH)_2$ или $Mg(OH)_2$; $Ca(OH)_2$ или $Sr(OH)_2$?

53. У какого из р-элементов 5-й группы периодической системы – фосфора или сурьмы – сильнее выражены неметаллические свойства? Какое из водородных соединений данных элементов является более сильным восстановителем?

54. Какую низшую степень окисления проявляют водород, хлор, теллур и азот? Напишите формулы соединений бария с данными элементами в этой степени окисления, назовите эти соединения.

55. Какой элемент обладает бóльшим сродством к электрону: бор или фтор, бор или индий? Почему?

56. Хром образует соединения, в которых он проявляет степени окисления +2, +3, +6. Напишите формулы его оксидов и гидроксидов, соответствующие этим степеням окисления. Напишите реакции, доказывающие амфотерность гидроксида хрома (III).

57. Какой элемент обладает бóльшим сродством к электрону: сера или теллур?

58. Какую – низшую и высшую – степень окисления проявляют углерод, фосфор, сера и йод? Напишите формулы соединений, соответствующих этим степеням окисления.

59. Почему фосфор проявляет неметаллические свойства, а ванадий – металлические? Дайте ответ, исходя из представления о строении атомов этих элементов.

60. Атомы каких элементов четвертого периода периодической системы образуют оксид, соответствующий их высшей степени окисления $\text{Э}_2\text{O}_5$? Какой элемент дает газообразное соединение с водородом? Напишите формулы кислот, отвечающих этим оксидам.

2.4. Химическая связь. Основные виды химической связи

Химическая связь возникает при взаимодействии атомов, которое обуславливает образование химически устойчивой двух- или многоатомной системы.

Рассмотрим образование химической связи на примере взаимодействия атомов водорода. Атом водорода состоит из ядра и электрона. Электронное облако атома водорода имеет сферическую симметрию. При сближении двух атомов водорода их электронные облака перекрываются. Такое перекрытие возможно лишь тогда, когда электроны имеют антипараллельные спины.



В области перекрывания облаков повышается электронная плотность. Вследствие повышения электронной плотности возрастают силы притяжения между атомами. Возникает система, в которой два ядра взаимодействуют с двумя электронами. Это взаимодействие приводит к выделению энергии; общая энергия системы понижается, и система становится более устойчивой.

Количество энергии, выделяющейся при образовании химической связи, называется *энергией связи*. Эта величина является важнейшей

характеристикой прочности связи, ее выражают в *килоджоулях на 1 моль* образующегося вещества.

Например, энергия связи хлорида водорода, равная 431,8 кДж/моль, показывает, что по сравнению с основным состоянием водорода $1s^1$ и основным состоянием хлора $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$, сумма энергий которых принята за исходный уровень, при образовании HCl выделилась энергия в количестве 431,8 кДж/моль.

Для трех- и многоатомных молекул с одинаковым типом связи рассчитывают среднюю энергию связи. Среднюю энергию связи определяют делением энергии образования молекулы из атомов на число связей. Например, энергия образования молекулы аммиака (NH_3) при 298 К равна 1170 кДж/моль. Средняя энергия связи равна $1170/3=390$ кДж/моль.

Длиной химической связи называют расстояние между ядрами атомов в молекуле. Например, длины связей в молекулах HX равны:

молекула	H–F	H–Cl	H–Br	H–I
длина связи, нм	0,092	0,128	0,142	0,162

То есть по мере увеличения атомного номера и соответственно размера атома галогена длина их химической связи с водородом возрастает.

Существует три основных вида химической связи: металлическая, ковалентная, ионная. Дадим характеристики ковалентной и ионной типов связи.

Ковалентная связь. Химическая связь между атомами, осуществляемая обобществленными электронами, называется *ковалентной связью*.

Ковалентная связь существует между атомами как в молекулах, так и в кристаллах. Она возникает как между одинаковыми атомами (например, в молекулах H_2 , Cl_2 , в кристалле алмаза), так и между разными атомами (например, в молекулах H_2O , NH_3 , в кристаллах SiC).

Характерными особенностями ковалентной связи являются ее насыщенность и направленность. *Насыщаемость* ковалентных связей обусловлена тем, что в химическом взаимодействии участвуют электроны только внешних энергетических уровней, то есть ограниченное число электронов. *Направленность* ковалентной связи обусловлена тем, что электронные облака атомов имеют определенную пространственную ориентацию.

Полярность связи. В молекулах, содержащих ядра атомов одного и того же элемента, одна или несколько пар электронов в равной мере

принадлежат обоим атомам. При образовании молекул H_2 , Cl_2 , F_2 , O_2 и т.п. каждое ядро атома с одинаковой силой притягивает пару связывающих электронов. Такая связь называется *неполярной* ковалентной связью.

Согласно Полингу, сила притяжения электрона к атому в ковалентной связи характеризуется электроотрицательностью (ЭО). Если взаимодействующие атомы характеризуются различной электроотрицательностью, то обобществленная пара электронов смещается к ядру более электроотрицательного атома. Например, электроотрицательность фтора (4,0) больше электроотрицательности водорода (2,1); поэтому обобществленная пара в молекуле HF смещена в сторону фтора.

Если пара электронов, образующих химическую связь, смещена к одному из ядер атомов, то связь называют *полярной* ковалентной связью.

Вследствие смещения пары электронов от одного ядра к другому средняя плотность заряда у одного из атомов приобретает избыточный отрицательный заряд, у другого – избыточный положительный заряд. Эти заряды называют эффективными зарядами атомов в молекуле.

Ионная связь. Немецкий ученый В.Коссель (1916) выдвинул идею о том, что при взаимодействии двух атомов один из них отдает, а другой принимает электроны. Электростатическое взаимодействие образующихся при этом ионов приводит к образованию химического соединения. На основе идеи Косселя сформировалось представление об ионной связи.

Ионная связь осуществляется в результате образования электростатического взаимодействия противоположно заряженных ионов. Ионная связь возникает лишь при больших различиях в значениях электроотрицательностей (ЭО) (см. табл.2.3).

Например, ионная связь возникает между цезием и фтором, разница ЭО у которых составляет более трех единиц. К типичным соединениям с ионной связью относят галогениды щелочных металлов: CsF; CsCl; NaCl.

Так как электрическое поле иона имеет сферическую симметрию, то в отличие от ковалентной ионная связь не обладает направленностью. Взаимодействие двух противоположно заряженных ионов не приводит к полной взаимной компенсации их полей, они сохраняют способность притягивать и другие ионы. Поэтому в отличие от ковалентной ионная связь не обладает насыщенностью. Из-за отсутствия у ионной связи направленности и насыщенности каждый ион окружен ионами противоположного знака, число которых

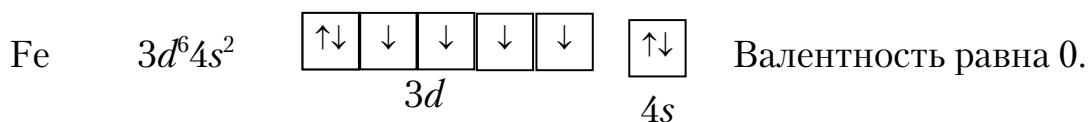
определяется размерами и силой отталкивания одноименно заряженных ионов. Поэтому соединения с ионной связью представляют собой гигантскую молекулу, состоящую из очень большого числа ионов.

Ионную связь можно рассматривать как предельную полярную химическую связь, для которой эффективный заряд атома близок к единице. В то же время для неполярной химической связи эффективный заряд атомов равен нулю. Химическая связь для большинства соединений является полярной, то есть имеет промежуточный характер между неполярной ковалентной и ионной связями.

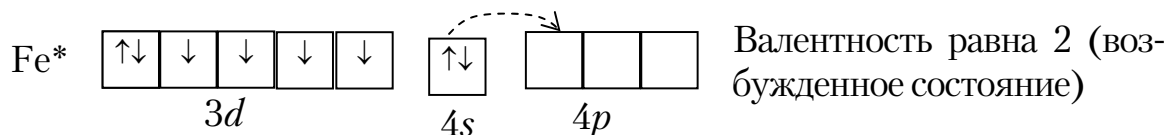
Валентность. Способность атома к образованию химических связей называется валентностью элемента. Количественной мерой валентности принято считать число разных атомов в молекуле, с которыми данный атом образует связи.

Согласно методу валентных связей валентность элементов определяется числом содержащихся в атоме неспаренных электронов. Для *s*- и *p*-элементов – это электроны внешнего уровня, для *d*-элементов – внешнего и предыдущего уровня. Спаренные (расположенные по два на атомных орбиталях) электроны при возбуждении могут разъединиться при наличии свободных ячеек того же уровня.

Например, для большинства *d*-элементов валентность в невозбужденном состоянии равна нулю, так как на внешнем уровне нет неспаренных электронов. Электронно-графическая формула атома железа имеет вид:



При возбуждении атома железа *s*-электроны разъединяются и переходят на соседний *p*-подуровень четвертого уровня:

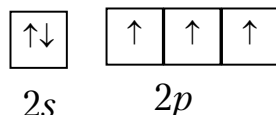


Валентность атома железа с учетом *d*-электронов может быть равна 3, 4, 5 и максимально 6 (см. подразд. 2.2).

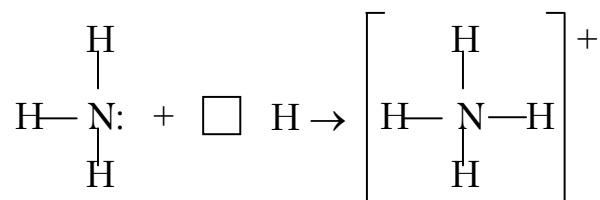
Донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи. Образование ковалентной связи может происходить также при взаимодействии одного атома или иона с заполненной атомной орбиталью с другим атомом или ионом со свободной валентной атомной

орбиталью. Такая связь называется донорно-акцепторной. Атом или ион, поставляющий пару электронов, называется донором, а атом или ион, к которому эта пара электронов перемещается, – акцептором.

Рассмотрим пример. Атом азота имеет на внешнем энергетическом уровне два спаренных и три неспаренных электрона



В молекуле NH_3 неспаренные электроны атома азота образуют три электронные пары с атомами водорода. У атома азота остается одна неподеленная пара электронов ($2s^2$). Атомная орбиталь иона водорода (H^+) не содержит электронов. При сближении молекулы аммиака и иона водорода происходит взаимодействие неподеленной пары атома азота и вакантной орбитали водорода:



Пример 2.17. Вычислить разность относительных электроотрицательностей атомов для связей $\text{H}-\text{O}$ и $\text{O}-\text{Э}$ в соединениях $\text{Э}(\text{OH})_2$, где $\text{Э} - \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}$. Определить, какая из связей ($\text{H}-\text{O}$ или $\text{O}-\text{Э}$) характеризуется в каждой молекуле большей степенью ионности. Каков характер диссоциации этих молекул в водном растворе?

Р е ш е н и е

Для оценки способности атома оттягивать к себе электроны пользуются значением относительной электроотрицательности (ОЭО) (χ) (см. табл.2.3). Чем больше ОЭО атома, тем сильнее притягивает он обобществленные электроны. При увеличении $\Delta\chi$ степень ионности связи возрастает. При $\Delta\chi \geq 3$ ионность связи равна 100 %.

По данным табл. 2.3 вычисляем разность электроотрицательностей ($\Delta\chi$) для связей $\text{O}-\text{Э}$:

$$\Delta\chi_{\text{MgO}} = 3,5 - 1,2 = 2,3;$$

$$\Delta\chi_{\text{Ca-O}} = 3,5 - 1,04 = 2,46;$$

$$\Delta\chi_{\text{Sr-O}} = 3,5 - 0,99 = 2,51.$$

Разность электроотрицательностей для связи $\text{O}-\text{H}$ равна 1,4. Таким образом, во всех рассмотренных молекулах связь $\text{Э}-\text{O}$ более полярна, то есть характеризуется большей степенью ионности.

Диссоциация на ионы будет осуществляться по наиболее ионной связи по схеме $\text{Э}(\text{OH})_2 = \text{Э}^{2+} + 2\text{OH}^-$; то есть все рассмотренные соединения будут диссоциировать в водном растворе по типу гидроксидов.

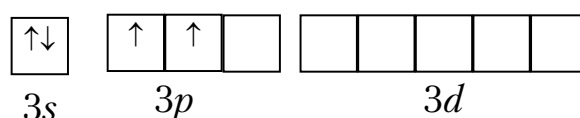
Таблица 2.3

Относительная электроотрицательность атомов (по Полингу)

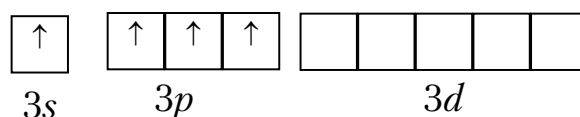
H 2,1						
Li 0,98	Be 1,5	B 2,0	C 2,5	N 3,07	O 3,5	F 4,0
Na 0,93	Mg 1,2	Al 1,6	Si 1,9	P 2,2	S 2,6	Cl 3,0
K 0,91	Ca 1,04	Ga 1,8	Ge 2,0	As 2,1	Se 2,5	Br 2,8
Rb 0,98	Sr 0,99	Zn 1,5	Sn 1,7	Sb 1,8	Te 2,1	J 2,6

Пример 2.18. Объяснить механизм образования молекулы SiF_4 и иона SiF_6^{2-} . Может ли существовать ион CF_6^{2-} ?

Решение

Электронная конфигурация атома кремния $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ 

При возбуждении атом кремния переходит в состояние $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^3$



Четыре неспаренных электрона возбужденного атома могут участвовать в образовании четырех ковалентных связей по обычному (обменному) механизму с атомами фтора ($1s^2 2s^2 2p^5$), имеющими по одному неспаренному электрону, с образованием молекулы SiF_4 . Для образования иона SiF_6^{2-} к молекуле SiF_4 должны присоединиться два иона F^{1-} ($1s^2 2s^2 2p^6$), все валентные электроны которых спарены. Связь осуществляется по донорно-акцепторному механизму за счет пары электронов каждого из фторид-ионов и двух вакантных $3d$ -орбиталей атома кремния.

Углерод ($1s^2 2s^2 2p^2$) может подобно кремнию образовать соединение CF_4 , но при этом валентные возможности углерода будут исчерпаны (нет вакантных орбиталей). Ион CF_6^{2-} образоваться не может.

Контрольные вопросы и задания

61. Энергия ионизации атомов фтора и хлора составляет соответственно 11,4 и 13,0 эВ, а энергия сродства к электрону – 3,45 и 3,61 эВ. Для какого из этих элементов более характерно образование ионных соединений? Указать знак заряда иона галогенов этих соединений.

62. Пользуясь таблицей относительных электроотрицательностей, вычислить их разность для связей K-Cl, Ca-Cl, Fe-Cl, Ge-Cl. Какая связь характеризуется наибольшей степенью ионности?

63. Какой характер имеют связи в молекулах NF_3 , OF_2 , ClF , CO_2 ? Указать для каждого из них направление смещения электронной плотности.

64. Вычислить разность относительных электроотрицательностей атомов для связей Н–О; Эл–О (Эл – это Cl, Br, J) в соединениях НОЭл и определить: а) какая из связей в каждой молекуле характеризуется большей степенью ионности; б) каков характер диссоциации молекул в водном растворе?

65. Вычислить разность относительных электроотрицательностей атомов для связей Н–О и О–As. Какая из связей более полярна? К какому классу гидроксидов относится $\text{As}(\text{OH})_3$?

66. Сравнить способы образования ковалентных связей в молекулах CH_4 , NH_3 и в ионе NH_4^+ . Могут ли существовать ионы CH_5^+ и NH_5^{2+} ?

67. Какой атом или ион служит донором электронной пары при образовании BH_4^- ?

68. Какие типы химических связей вам известны? Одинаковый ли тип связи в следующих молекулах: HCl , Cl_2 , RbCl ?

69. Какие атомные орбитали принимают участие при образовании химической связи в молекулах H_2S и CH_4 ? Полярны ли эти молекулы?

70. В каком из соединений – LiF , MgF_2 , CF_4 – химическая связь более всего приближается к ионной?

71. Какая связь называется донорно-акцепторной? Приведите примеры таких соединений. Объясните механизм ее образования.

72. Какую связь называют полярной эквивалентной связью? Приведите примеры соединений с таким видом связи.

73. Почему существует ион NH_4^+ и не существует ион CH_5^+ ?

74. Используя донорно-акцепторный механизм образования химической связи, объясните, почему гидроксид алюминия легко может присоединить OH^- -группу, образуя ион $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$.

75. С точки зрения образования донорно-акцепторной связи объясните, почему ион водорода (H^+) в водном растворе не существует

в свободном состоянии, а образует ион гидроксония H_3O^+ . Напишите схему процесса.

76. Сопоставьте разности электроотрицательностей в гидроксидах щелочных металлов – от лития к цезию. Как меняется характер связи в гидридах?

77. Как изменяется полярность в ряду молекул: а) HF , HCl , HBr , HI ; б) NH_3 , PH_3 , AsH_3 ?

78. Напишите формулы двух сложных соединений, имеющих одновременно ионную и ковалентную связи.

79. Объясните, почему водородное соединение фосфора менее прочно, чем водородное соединение азота.

80. Пользуясь шкалой электроотрицательностей, определите, какое из следующих соединений будет наиболее устойчивым, какое – наименее устойчивым: CaF_2 , Al_2O_3 , PH_3 , TiO_2 , NCl_3 , SeI_2 .

2.5. Энергетика химических процессов (термохимические расчеты)

При решении задач, приведенных в подразд. 2.5 и 2.6, используйте табл. 2.4, 2.5 и 2.6 или Краткий справочник физико-химических величин (М.: Химия, 1983).

Химические реакции протекают с выделением или поглощением энергии, чаще всего в виде тепла. Раздел химии, в котором изучаются тепловые эффекты химических реакций, называют термохимией. Реакции, которые сопровождаются выделением тепла, называются экзотермическими, а реакции, при которых теплота поглощается, – эндотермическими. Выделение (или поглощение) тепла в химических реакциях свидетельствует о том, что до реакции исходные вещества обладали энергией, которая была представлена в какой-то иной форме. Эта форма энергии, «скрытая» в веществах и выделяющаяся при реакциях, называется внутренней энергией (единица измерения – Дж).

Внутренняя энергия системы U складывается из кинетической (поступательной, вращательной или колебательной) энергии молекул, атомов, электронов и других частиц и потенциальной энергии (энергии взаимодействия) этих же частиц, но без потенциальной энергии системы, связанной с ее положением в пространстве, и кинетической энергии системы в целом. Значение внутренней энергии зависит от массы и природы тела (системы) и от его состояния. Изменение внутренней энергии однозначно определяется начальным и конечным

состоянием системы и не зависит от пути перехода, по которому протекает процесс:

$$\Delta U = U_2 - U_1, \quad (2.7)$$

где ΔU – изменение внутренней энергии при переходе из состояния 1 в состояние 2.

Такие функции, у которых приращение (изменение) не зависит от пути перехода, называют функциями состояния. Изменение внутренней энергии может происходить вследствие поглощения (подвода) (+ Q) или отвода (- Q) тепла, а также в результате работы, совершаемой системой (+ W) против внешних сил, или работы, совершаемой внешними силами над системой (- W). По закону сохранения энергии,

$$\Delta U = Q - W. \quad (2.8)$$

Теплота и работа являются формой передачи энергии от одной системы к другой, они не являются функциями состояния и зависят от пути перехода (условий проведения процесса). При химических реакциях W – это чаще всего работа против сил внешнего давления (P); при $P=\text{const}$ $W_{\text{расш}}=P\Delta V$, где ΔV – изменение объема. (В электрохимических реакциях: $W_{\text{эл}}=E\Delta e$, где e – заряд, E – разность потенциалов – ЭДС.) В изохорическом процессе (при $\Delta V=0$, $W_{\text{расш}}=0$)

$$Q_V=\Delta U. \quad (2.9)$$

Для реакций, протекающих изобарически (то есть при $P=\text{const}$),

$$Q_P = \Delta U + P\Delta V = U_2 - U_1 + P(V_2 - V_1). \quad (2.10)$$

Введем новую функцию состояния – энтальпию (H):

$$H = U + PV, \quad (2.11)$$

тогда

$$Q_P = H_2 - H_1 = \Delta H. \quad (2.12)$$

Видно, что теплота при $V=\text{const}$ и $P=\text{const}$ приобретает свойства функции состояния, то есть не зависит от пути протекания реакции (процесса).

В экзотермических реакциях $\Delta U < 0$ и $\Delta H < 0$, а в эндотермических $\Delta U > 0$ и $\Delta H > 0$. Для термохимических расчетов чаще всего используют значение ΔH .

Термохимические расчеты основаны на законе Гесса: *тепловой эффект реакций, протекающих при $V=\text{const}$ или $P=\text{const}$, зависит только от природы и физического состояния исходных веществ и конечных продуктов, но не зависит от пути перехода (промежуточных стадий).*

Результаты термохимических измерений и расчетов принято относить к одному молю образующегося вещества. Теплота, выделяющаяся при образовании одного моля соединения из простых веществ, взятых в устойчивом состоянии при данных условиях, называется теплотой образования.

Если элемент, из которого образуется соединение, может существовать в виде нескольких простых веществ (O_2 – кислород, O_3 – озон; C – графит, алмаз и т.д.), то при расчете этот элемент берется в виде того вещества, которое более устойчиво, то есть при $\Delta H=0$.

В качестве стандартного состояния, к которому относят теплоту образования, приняты $t=25$ °С (298 К) и давление $P=1,013 \cdot 10^5$ Па (1 атм). Стандартная теплота образования обозначается как $\Delta_f H_{298}^0$.

Теплота образования и теплота реакции зависят от температуры; это изменение можно рассчитать по закону Кирхгофа, однако в нешироком интервале температур ($\Delta t \approx 1000$ °С) изменение ΔH обычно невелико. Для упрощения будем считать далее изменение энтальпии независимым от температуры и равным $\Delta_f H_{298}^0$.

По закону Гесса, как следствие вытекает, что теплота реакции ($\Delta_r H_{298}^0$) равна сумме теплот образования продуктов реакции за вычетом суммы теплот образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов – коэффициентов перед формулами веществ в уравнении реакции.

$$\Delta_r H_{298}^0 = \sum \Delta_f H_{298}^0 (\text{пр}) - \sum \Delta_f H_{298}^0 (\text{исх}). \quad (2.13)$$

Согласно термодинамической системе знаков, если система принимает теплоту из окружающего пространства, то теплоте приписывают положительный знак ($\Delta H > 0$), а процесс называют эндотермическим. При передаче теплоты из системы энергия системы понижается, а теплота имеет отрицательный знак ($\Delta H < 0$), процесс является экзотермическим.

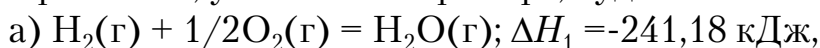
В термохимической системе знаков тепловой эффект экзотермической реакции считают положительным, а эндотермической – отрицательным. В настоящее время термохимическая система знаков не рекомендована к применению.

Пример 2.19. При взаимодействии водорода и кислорода образуется вода. Реакция сопровождается выделением 241,18 кДж теплоты (если вода газообразна), или 286 кДж (для жидкой воды). Напишите термохимическое уравнение этой реакции. Определите мольную теплоту парообразования $\Delta H_{\text{п}}$.

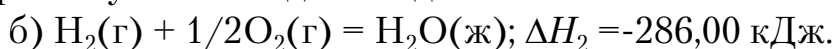
Р е ш е н и е

Уравнения реакций, в которых около символов химических соединений указываются их агрегатные состояния (газообразное – Г, жидкое – Ж, кристаллическое – К) и кристаллическая модификация (например, в случае углерода – алмаз или графит), а также численное значение тепловых эффектов, называют термохимическими. В термохимических уравнениях указывают теплоту реакции (Q_v или чаще всего Q_p) или соответствующее ей изменение энтальпии ΔH (в правой части, отделяя его от уравнения запятой или точкой с запятой).

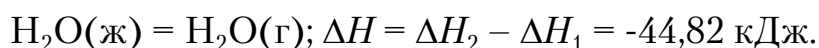
Уравнение, указанное в примере, будет иметь вид:



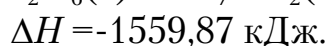
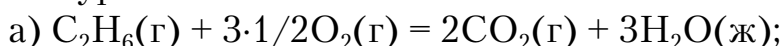
а при получении жидкой воды



Вычитая из (б) (а), получаем:



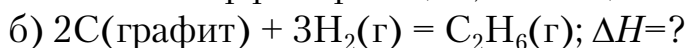
Пример 2.20. Реакция горения этана выражается термохимическим уравнением:



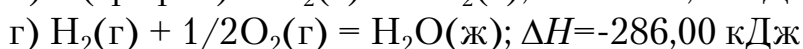
Вычислить теплоту образования этана, если известны теплоты образования $\text{CO}_2(\text{г})$ и $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ (см. табл.2.4).

Р е ш е н и е

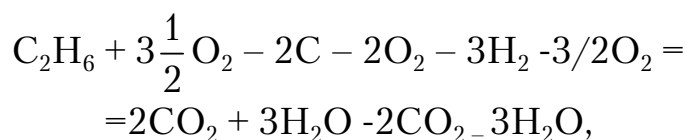
Исходя из определения теплоты образования необходимо вычислить тепловой эффект реакции, имеющей вид



Исходя из уравнений (а), (б), а также уравнений



для получения требуемого результата следует уравнение (в) умножить на 2, а уравнение (г) – на 3, а затем сумму этих уравнений вычесть из уравнения (а):



$$\Delta H = -1559,87 - 2(-393,51) - 3(-286,00) = 85,15,$$

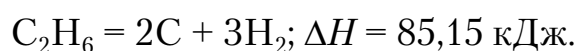


Таблица 2.4

Стандартные теплоты (энтальпии) образования $\Delta_f H_{298}^0$
некоторых веществ

Вещество	Состояние	кДж/моль	Вещество	Состояние	кДж/моль
C_2H_2	г	+226,75	CO	г	-110,52
CS_2	г	+115,28	CH_3OH	г	-201,17
NO	г	+90,37	C_2H_5OH	г	-234,96
C_6H_6	г	+82,93	C_2H_5OH	ж	-276,00
C_2H_4	г	+52,50	H_2O	г	-241,18
H_2S	г	-20,15	H_2O	ж	-286,00
NH_3	г	-46,19	NH_4Cl	к	-315,39
CH_4	г	-74,85	CO_2	г	-393,51
C_2H_6	г	-85,15	Fe_2O_3	к	-822,10
HCl	г	-92,31	$CaCO_3$	кальцит	-1206,83
$Ca(OH)_2$	к	-986,50	Al_2O_3	к	-1669,80
			CaO	к	-635,10

Так как теплота разложения равна теплоте образования с обратным знаком, то $\Delta_f H_{298}^0(C_2H_6)(г) = -85,15$ кДж/моль. Этот же результат будет получен более простым путем, если воспользоваться следствием из закона Гесса, применяя его к исходному уравнению (а):

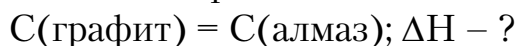
$$\Delta_f H_{298}^0 = 2\Delta_f H_{298}^0(CO_2) + 3\Delta_f H_{298}^0(H_2O) - \Delta_f H_{298}^0(C_2H_6) - 3\frac{1}{2}\Delta_f H_{298}^0(O_2).$$

Учитывая, что теплоты образования простых веществ равны нулю, получаем:

$$\Delta_f H_{298}^0(C_2H_6) = 2(-393,51) + 3(-286,00) + 1559,87 = -85,15,$$

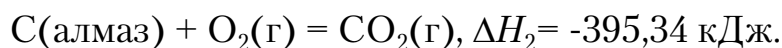
$$\Delta_f H_{298}^0(C_2H_6) = -85,15 \text{ кДж/моль.}$$

Пример 2.21. Определить тепловой эффект превращения графита в алмаз из анализа реакций их горения

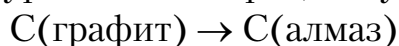


Решение

При горении графита и алмаза получается оксид углерода(IV) и выделяются соответствующие теплоты



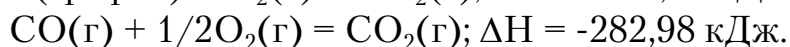
Вычитая из первого уравнения второе, получаем:



$$\Delta H = \Delta H_1 - \Delta H_2 = 1,83 \text{ кДж.}$$

Контрольные вопросы и задания

81. Определить теплоту образования оксида углерода(II) – CO по теплоте сгорания графита и CO с превращением их в CO₂ (г)

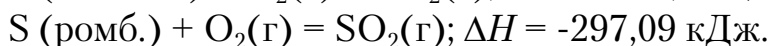


Ответ: $\Delta H = -110,53$ кДж/моль.

82. Написать уравнение реакции разложения карбоната кальция и определить тепловой эффект этой реакции по теплотам образования CO₂ и CaCO₃, а также тепловой эффект разложения 500 кг CaCO₃.

Ответ: $\Delta H = 177,39$ кДж; $Q^* = 88693,0$ кДж.

83. Рассчитайте теплоту перехода одного моля моноклинической серы в ромбическую при $t = 25^\circ\text{C}$ по теплотам сгорания:



Ответ: 0,3 кДж.

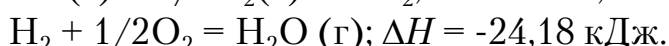
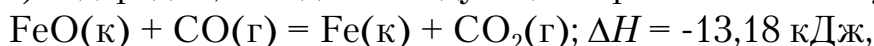
84. Вычислите, какое количество теплоты выделится при восстановлении Fe₂O₃ металлическим алюминием, если было получено 335,1 г железа.

Ответ: $\Delta H = -2543,1$ кДж.

85. Газообразный этиловый спирт C₂H₅OH можно получить при воздействии этилена C₂H₄(г) и водяных паров. Напишите термохимическое уравнение этой реакции, вычислив ее тепловой эффект.

Ответ: $\Delta H = -45,76$ кДж.

86. Вычислите тепловой эффект реакции восстановления оксида железа(II) водородом, исходя из следующих термохимических уравнений:



Ответ: $\Delta H = -28,01$ кДж.

87. При взаимодействии газообразных сероводорода и диоксида углерода образуются пары воды и сероуглерода CS₂(г). Напишите термохимическое уравнение этой реакции, вычислив ее тепловой эффект.

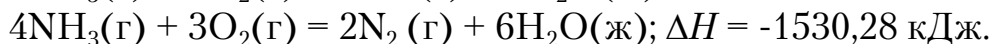
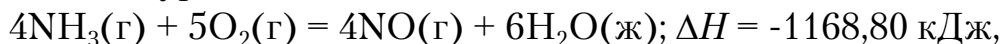
Ответ: $\Delta H = +65,43$ кДж.

88. Напишите термохимическое уравнение реакции между CO(г) и водородом, в результате которой образуются CH₄(г) и H₂O(г). Сколько теплоты выделилось при этой реакции, если было получено 67,2 л метана в пересчете на нормальные условия?

Ответ: $\Delta H = -616,53$ кДж.

* Имеет положительный знак в термодинамической системе.

89. Тепловой эффект какой реакции равен теплоте образования NO? Вычислите теплоту образования NO, исходя из следующих термохимических уравнений:

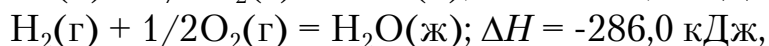


Ответ: $\Delta H = 90,37 \text{ кДж/моль}$.

90. Кристаллический хлорид аммония образуется при взаимодействии газообразных аммиака и хлорида водорода. Напишите термохимическое уравнение этой реакции, вычислив ее тепловой эффект. Сколько теплоты выделится, если в реакции было израсходовано 10 л аммиака в пересчете на нормальные условия?

Ответ: $\Delta H = -78,97 \text{ кДж}$.

91. Тепловой эффект какой реакции равен теплоте образования гидроксида кальция? Вычислите теплоту образования гидроксида кальция, исходя из следующих термохимических уравнений:



Ответ: $\Delta H = -986,5 \text{ кДж}$.

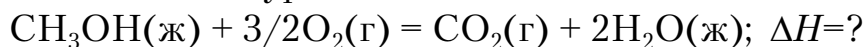
92. Вычислите, сколько теплоты выделится при сгорании 16,5 л (н.у.) ацетилена C_2H_2 , если продуктами сгорания являются диоксид углерода и пары воды?

Ответ: $\Delta H = -924,41 \text{ кДж}$.

93. При сгорании газообразного аммиака образуются пары воды и оксид азота(II). Сколько теплоты выделяется при этой реакции, если было получено 44,8 л NO в пересчете на нормальные условия?

Ответ: $\Delta H = -452,37 \text{ кДж}$.

94. Реакция горения метилового спирта выражается следующим термохимическим уравнением:



Вычислить тепловой эффект этой реакции, если известно, что мольная теплота парообразования $\text{CH}_3\text{OH}(\text{ж})$ равна +37,4 кДж.

Ответ: $\Delta H = -726,62 \text{ кДж}$.

95. 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 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{ж})$.

Ответ: $\Delta H = -278,12 \text{ кДж}$.

96. Вычислите тепловой эффект и напишите термохимическое уравнение реакции горения 1 моля этана $\text{C}_2\text{H}_6(\text{г})$, в результате которой обра-

зуются пары воды и диоксид углерода. Сколько теплоты выделяется при сгорании 1 м³ этана в пересчете на нормальные условия?

Ответ: $\Delta H = -63741,52$ кДж.

97. Реакция горения аммиака выражается термохимическим уравнением $4\text{NH}_3(\text{г}) + 3\text{O}_2(\text{г}) = 2\text{N}_2(\text{г}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$; $\Delta H = -1530,28$ кДж.

Вычислите теплоту образования $\text{NH}_3(\text{г})$.

Ответ: $\Delta H = -46,43$ кДж/моль.

98. При взаимодействии 6,3 г железа с серой выделилось 11,31 кДж теплоты. Вычислите теплоту образования сульфида железа FeS.

Ответ: $\Delta H = -100,26$ кДж/моль.

99. При сгорании 1 л ацетилена (н.у.) выделяется 53,71 кДж теплоты. Напишите термохимическое уравнение реакции, в результате которой образуются пары воды и диоксид углерода. Вычислите теплоту образования $\text{C}_2\text{H}_2(\text{г})$.

Ответ: $\Delta H = 226,75$ кДж/моль.

100. При получении моля эквивалента гидроксида кальция (гашеной извести) из $\text{CaO}(\text{к})$ и $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ выделяется 32,53 кДж теплоты. Напишите термохимическое уравнение этой реакции и вычислите стандартную энтальпию образования оксида кальция.

Ответ: $\Delta H = -635,1$ кДж.

2.6. Направление самопроизвольных процессов и химическое сродство

Известно, что многие процессы происходят самопроизвольно, без внешних воздействий. Например, вода стекает сама по себе вниз по склону, газы переходят из области высокого давления в область низкого, теплота передается от более нагретого тела к менее нагретому, химические реакции идут в сторону равновесия. При протекании самопроизвольного процесса может совершаться (получаться) полезная работа (W): вода будет вращать турбину, расширяющийся газ – двигать поршень, химическая реакция – использоваться как источник электрической энергии и т.д.; поэтому работа может являться универсальным способом определения направления самопроизвольных процессов. Условие самопроизвольности процесса – принципиальная возможность получения работы, то есть

$$W > 0,$$

а условие равновесия достигается при

$$W = 0. \tag{2.14}$$

Работа может быть выражена через различные термодинамические функции (термодинамические потенциалы). Для техники и химических производств наибольший интерес представляют процессы, происходящие при постоянном давлении (P) и постоянной температуре (T). Для таких процессов максимальная полезная работа равна уменьшению термодинамической функции, которая называется энергией Гиббса (G). Она выражается тождеством

$$G = U - TS + PV, \quad (2.15)$$

где S – функция состояния – энтропия.

Энтропия, как и внутренняя энергия (U), энтальпия (H), объем (V) и др., является свойством вещества, пропорциональным его количеству. Функции S , U , H , V при получении системы из нескольких частей обладают свойством аддитивности (могут суммироваться):

$$S = S_1 + S_2 + \dots; U = U_1 + U_2 + \dots$$

Энтропия отражает стремление системы к наиболее вероятному (беспорядочному) состоянию, в котором распределение частиц по объему и по величинам скоростей стремится к равномерному. Энтропия возрастает с увеличением скорости движения частиц и объема: то есть при нагревании, испарении, плавлении, расширении газа, при разрыве и ослаблении связей и т.д. Процессы, связанные с упорядочиванием системы (конденсация, кристаллизация, сжатие, полимеризация, упрочнение связей и т.д.), ведут к уменьшению энтропии. Изменение энтропии (ΔS) зависит только от величины начального (S_1) и конечного (S_2) состояния системы и не зависит от пути процесса. Для химической реакции

$$\Delta S_{\text{хр}} = \sum S_{\text{прод}} - \sum S_{\text{исх}},$$

$$\Delta S = S_2 - S_1; \text{ если } S_2 > S_1, \text{ то } \Delta S > 0.$$

Энтропия может быть рассчитана на основе данных о молекулярном состоянии и на основании тепловых характеристик. Сведения об энтропии многих веществ при давлении $P=1$ атм и $t=25$ °С (стандартные условия), S_{298}^0 приводятся в таблицах термодинамических величин (табл.2.5).

Таблица 2.5

Стандартные абсолютные энтропии некоторых веществ

Вещество	Состояние	S_{298}^0 , Дж/(моль·К)	Вещество	Состояние	S_{298}^0 , Дж/(моль·К)
C	алмаз	2,44	H ₂ O	ж	69,98
C	графит	5,69	H ₂ O	г	188,72
Fe	к	27,2	N ₂	г	191,49
Ti	к	30,7	NH ₃	г	192,50
S	ромб	31,9	CO	г	197,91
S	монокл	32,57	C ₂ H ₂	г	200,82
FeO	к	54,0	O ₂	г	205,03
Fe ₂ O ₃	к	89,96	H ₂ S	г	205,64
NH ₄ Cl	к	94,5	NO	г	210,65
CH ₃ OH	ж	126,8	CO ₂	г	213,65
H ₂	г	130,59	C ₂ H ₄	г	219,45
Fe ₃ O ₄	к	146,4	Cl ₂	г	222,95
CH ₄	г	186,19	NO ₂	г	240,45
HCl	г	186,68	CaO	к	38,07
			CaCO ₃	(кальцит)	91,71

Условием самопроизвольного течения процессов и реакций при $T=\text{const}$ и $P=\text{const}$ служит убыль энергии Гиббса, которая является мерой химического сродства

$$\Delta G = (H_2 - H_1) - (TS_2 - TS_1) = \Delta H - T\Delta S < 0, \quad (2.16)$$

а условием достижения равновесия –

$$\Delta G_{T,P} = 0. \quad (2.17)$$

Энергия Гиббса также является функцией состояния; поэтому

$$\Delta_r G = \sum G_{\text{прод}} - \sum G_{\text{исх}}. \quad (2.18)$$

Из соотношения (2.16) видно, что самопроизвольно могут протекать как эндотермические процессы, для которых

$$\Delta H > 0, \text{ но } |T\Delta S| > |\Delta H|,$$

так и экзотермические, для которых

$$\Delta H < 0 \text{ при } \Delta S > 0,$$

$$\text{а также при } \Delta S < 0, \text{ но } |\Delta H| > |T\Delta S|.$$

В изолированной системе ($V=\text{const}$, $\Delta H=0$) из уравнения (2.16) следует, что самопроизвольные процессы идут при $\Delta S > 0$, то есть в сторону увеличения энтропии. Энергия Гиббса и ее изменение (ΔG), а

также энтропия вещества и ΔS зависят от температуры. Будем считать, однако, что S и ΔS при любой температуре равны соответственно S_{298}^0 и ΔS_{298}^0 , а все влияние температуры на ΔG учитывать только прямым ростом самой температуры в выражении $T\Delta S_{298}^0$.

Пример 2.22. В каком состоянии (кристаллическом или в парообразном) энтропия 1 моль вещества при одинаковой температуре больше?

Р е ш е н и е

Энтропия есть мера неупорядоченности состояния вещества. В кристалле частицы (атомы, ионы) расположены упорядоченно и могут находиться лишь в определенных точках пространства, а для газа таких ограничений нет. Объем 1 моль газа гораздо больше, чем объем 1 моль кристаллического вещества, возможность хаотичного движения молекул газа больше. А так как энтропию можно рассматривать как количественную меру хаотичности атомно-молекулярной структуры вещества, то энтропия 1 моль паров вещества больше энтропии 1 моль его кристаллов при одинаковой температуре.

Пример 2.23. Рассчитайте изменение энтропии для фазового превращения

$$S(\text{ромб.}) = S(\text{монокл.})$$

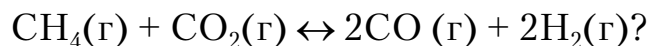
Р е ш е н и е

Изменение энтропии, как и других экстенсивных величин, определяется простым вычитанием энтропии одного моля вещества в ромбической форме из энтропии серы в моноклинном состоянии, то есть

$$\Delta S = S(\text{монокл.}) - S(\text{ромб.}) = 32,57 - 31,9 = 0,67 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К}).$$

Увеличение энтропии означает, что ромбическая форма является более упорядоченной.

Пример 2.24. Какая реакция (прямая или обратная) будет протекать в стандартных условиях в системе



Р е ш е н и е

Для ответа на вопрос следует вычислить $\Delta_r G$ при стандартных условиях $\Delta_r G = \Delta_r G_{298}^0$ прямой реакции (табл.2.6). Значения $\Delta_r G_{298}^0$ простых веществ, находящихся в устойчивых при стандартных условиях агрегатных состояниях, равны 0. Находим $\Delta_r G_{298}^0$ процесса:

$$\Delta_r G_{298}^0 = 2(-137,27) + 2(0) - (-50,49 - 394,38) = 170,63 \text{ кДж.}$$

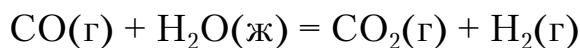
Таблица 2.6

Стандартная энергия Гиббса образования некоторых веществ

Вещество	Состояние	$\Delta_f G_{298}^0$, Дж/моль	Вещество	Состояние	$\Delta_f G_{298}^0$, Дж/моль
BaCO ₃	к	-1138,8	FeO	к	-244,3
CaCO ₃	к	-1128,75	H ₂ O	ж	-237,19
Fe ₃ O ₄	к	-1014,2	H ₂ O	г	-228,59
BeCO ₃	к	-944,75	PbO ₂	к	-219,0
CaO	к	-604,2	CO	г	-137,27
BeO	к	-581,61	CH ₄	г	-50,79
BaO	к	-528,4	NO ₂	г	+51,84
CO ₂	г	-394,38	NO	г	+86,69
NaCl	к	-384,03	C ₂ H ₂	г	+209,20
ZnO	к	-318,2			

То, что $\Delta_r G_{298}^0 > 0$, указывает на невозможность самопроизвольного протекания прямой реакции при $T=298$ К и давлении взятых газов, равном $1,032 \cdot 10^5$ Па (760 мм рт. ст. = 1 атм).

Пример 2.25. На основании стандартных теплот образования (см. табл.2.4) и абсолютных стандартных энтропий веществ (см. табл.2.5) вычислите $\Delta_r G_{298}^0$ реакции, протекающей по уравнению



Решение

$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ (ΔH и ΔS – функции состояния); поэтому

$$\Delta_r H^0 = \sum \Delta_f H_{298}^0 (\text{пр}) - \sum \Delta_f H_{298}^0 (\text{исх});$$

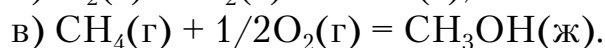
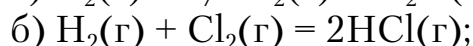
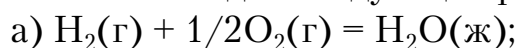
$$\Delta_r H_{298}^0 = (-393,51 + 0) - (110,52 - 286,0) = 3,01 \text{ кДж}$$

$$\Delta_r S_{298}^0 = (213,65 + 130,59) - (197,91 + 69,94) = 76,39 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$$

$$\Delta_r G_{298}^0 = 3,01 - 298 \cdot 0,07639 = 19,75 \text{ кДж.}$$

Контрольные вопросы и задания

101. Пользуясь значениями энтропии веществ, данными в табл.2.5, рассчитайте ΔS^0 для следующих реакций при $t=25$ °С:



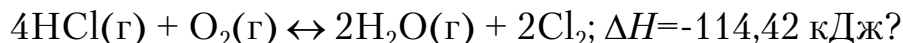
Ответ: а) -163,13 Дж/(моль·К); б) 19,82 Дж/(моль·К);

в) 161,91 Дж/(моль·К).

102. Для реакций, приведенных в задании 101, рассчитать $\Delta_r G_{298}^0$, пользуясь значением энтальпии образования $\text{CH}_3\text{OH}(\text{ж})$, равным $-238,73$ кДж/моль. Определите, возможны ли эти реакции при $t=25$ °С.

Ответ: а) $-237,39$ кДж/моль; б) $-86,69$ кДж/моль;
в) $-115,88$ кДж/моль.

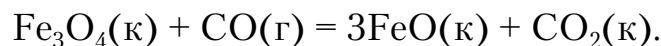
103. При какой температуре наступит равновесие в системе



Хлор или кислород в этой системе является более сильным окислителем и при каких температурах?

Ответ: 891 К.

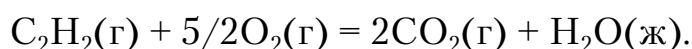
104. Восстановление Fe_3O_4 оксидом углерода происходит по уравнению



Вычислите $\Delta_r G_{298}^0$ и сделайте вывод о возможности самопроизвольного протекания этой реакции при стандартных условиях. Чему равно $\Delta_r S_{298}^0$ в этом процессе?

Ответ: $+24,19$ кДж, $+31,34$ кДж/(моль·К).

105. Реакция горения ацетилена происходит по уравнению



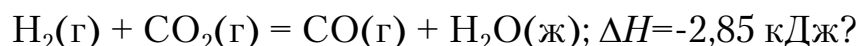
Вычислите $\Delta_r G_{298}^0$ и $\Delta_r S_{298}^0$. Объясните уменьшение энтропии в результате этой реакции.

Ответ: $-1235,15$ кДж; $-216,16$ Дж/(моль·К).

106. Уменьшается или увеличивается энтропия при переходах: а) воды в пар; б) графита в алмаз? Почему? Вычислите ΔS^0 каждого превращения. Сделайте вывод о количественном изменении энтропии при фазовых и аллотропических превращениях.

Ответ: а) $118,78$ Дж/(моль·К); б) $-3,25$ Дж/(моль·К).

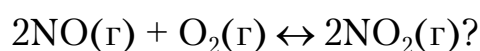
107. Чем можно объяснить, что при стандартных условиях невозможна экзотермическая реакция



Зная тепловой эффект реакции и абсолютные стандартные энтропии соответствующих веществ, определите $\Delta_r G_{298}^0$ этой реакции.

Ответ: $+19,91$ кДж.

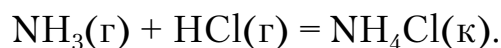
108. Прямая или обратная реакция будет протекать при стандартных условиях в системе



Ответ мотивируйте, вычислив $\Delta_r G_{298}^0$ прямой реакции.

Ответ: -69,70 кДж.

109. Исходя из значений стандартных теплот образования и абсолютных стандартных энтропий соответствующих веществ, вычислите $\Delta_r G_{298}^0$ реакции, протекающей по уравнению



Может ли эта реакция при стандартных условиях идти самопроизвольно?

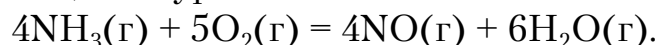
Ответ: -92,08 кДж.

110. При какой температуре наступит равновесие системы



Ответ: 385,5 К.

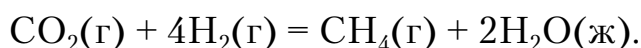
111. На основании стандартных теплот образования и абсолютных стандартных энтропий соответствующих веществ вычислите $\Delta_r G_{298}^0$ реакции, протекающей по уравнению



Возможна ли эта реакция при стандартных условиях?

Ответ: -957,77 кДж.

112. На основании стандартных теплот образования и абсолютных стандартных энтропий соответствующих веществ вычислите $\Delta_r G_{298}^0$ реакции, протекающей по уравнению



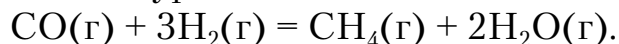
Возможна ли эта реакция при стандартных условиях?

Ответ: -130,89 кДж.

113. Какие из карбонатов: BeCO_3 или BaCO_3 – можно получить по реакции взаимодействия соответствующих оксидов с CO_2 ? Вывод сделайте, вычислив $\Delta_r G_{298}^0$ реакций.

Ответ: + 31,24 кДж; -130,17 кДж.

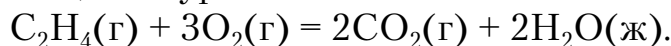
114. На основании стандартных теплот образования и абсолютных стандартных энтропий соответствующих веществ вычислите $\Delta_r G_{298}^0$ реакции, протекающей по уравнению



Возможна ли эта реакция при стандартных условиях?

Ответ: -142,16 кДж.

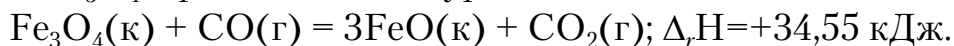
115. На основании стандартных теплот образования и абсолютных стандартных энтропий соответствующих веществ вычислите $\Delta_r G_{298}^0$ реакции, протекающей по уравнению



Возможна ли эта реакция при стандартных условиях?

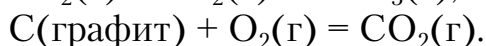
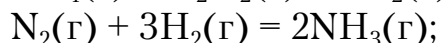
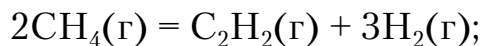
Ответ: -1331,21 кДж.

116. Определите, при какой температуре начнется реакция восстановления Fe_3O_4 , протекающая по уравнению



Ответ: 1102,4 К.

117. Вычислите изменения энтропии для реакций, протекающих по уравнениям:



Почему в этих реакциях $\Delta_r S_{298}^0 > 0$, $\Delta_r S < 0$, $\Delta_r S \approx 0$?

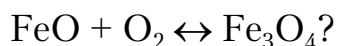
Ответ: 220,21 Дж/К; -198 Дж/К; 2,93 Дж/К.

118. Рассчитайте, при какой температуре начнется разложение известняка



Ответ: 1114 К.

119. Возможен ли при стандартных условиях химический процесс, выраженный схемой



Ответ мотивируйте.

120. При какой температуре возможен процесс, выраженный схемой



Ответ мотивируйте. Термодинамические функции считайте независимыми от температуры.

Ответ: 622 К.

2.7. Химическая кинетика и равновесие

Химической кинетикой называется раздел химии, изучающий скорость и механизм протекания химических реакций. Скорость реакций зависит от различных факторов: природы реагирующих веществ, концентрации реагирующих веществ, температуры, влияния катализаторов и др. Эти же факторы определяют и достижение равновесия в реагирующей системе.

Рассмотрим обратимую реакцию в общем виде:



где A, B – исходные вещества;

C, D – продукты реакции;

a, b, c, d – стехиометрические коэффициенты.

Согласно закону действия масс, *скорость прямой реакции* пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в степень их стехиометрических коэффициентов:

$$v = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b,$$

скорость обратной реакции соответственно пропорциональна концентрациям продуктов:

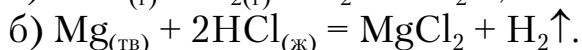
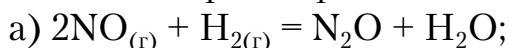
$$v' = k' \cdot C_C^c \cdot C_D^d,$$

где k и k' – константы скорости прямой и обратной реакций соответственно;

C_A, C_B, C_C, C_D – молярные концентрации исходных веществ и продуктов реакции.

В кинетическое уравнение вписываются вещества, находящиеся в жидкой и газообразной фазах.

Пример 2.27. Напишите выражение зависимости скорости реакции от концентрации реагентов:



Р е ш е н и е

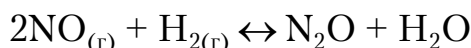
а) Исходные реагенты являются газообразными веществами. Следовательно, выражение скорости реакции будет иметь вид:

$$v = k \cdot C_{\text{NO}}^2 \cdot C_{\text{H}_2};$$

б) Mg – твердое вещество, HCl – жидкость (раствор HCl в воде). Следовательно,

$$v = k \cdot C_{\text{HCl}}^2.$$

Пример 2.28. Как изменится скорость прямой реакции



с увеличением давления в системе в 3 раза?

Р е ш е н и е

При повышении давления концентрация реагирующих газообразных веществ вследствие сжатия пропорционально увеличивается. Следовательно, концентрация NO и H₂ возрастает в три раза. Обозначим концентрации до изменения давления как $C_{\text{NO}} = a$ моль/л, $C_{\text{H}_2} = b$ моль/л. Согласно закону действия масс, скорость реакции до повышения давления

$$v_1 = ka^2b,$$

а после повышения давления

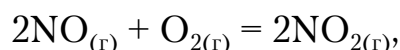
$$v_2 = k(3a)^2 \cdot (3b).$$

Запишем отношение скоростей:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k(3a)^2 \cdot (3b)}{kab} = 3^3 = 27.$$

Следовательно, скорость реакции увеличилась в 27 раз после повышения давления в системе в 3 раза.

Пример 2.29. Как изменится скорость реакции



если увеличить объем газовой смеси в 2 раза?

Р е ш е н и е

При увеличении объема газовой смеси давление в системе и концентрация реагирующих веществ уменьшаются ($p_1v_1 = p_2v_2$). Следовательно, концентрации NO и O₂ снижаются в 2 раза. Обозначим концентрации $C_{\text{NO}} = a$ моль/л, $C_{\text{O}_2} = b$ моль/л. Напишем выражение для скорости этой реакции до увеличения объема:

$$v_1 = ka^2b,$$

после увеличения объема

$$v_2 = k\left(\frac{1}{2}a\right)^2 \left(\frac{1}{2}b\right).$$

Запишем отношение скоростей:

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k\left(\frac{1}{2}a\right)^2 \left(\frac{1}{2}b\right)}{ka^2b} = \left(\frac{1}{2}\right)^3 = \frac{1}{8}.$$

Следовательно, скорость реакции уменьшилась в 8 раз.

Зависимость скорости химических реакций от температуры определяется *правилом Вант-Гоффа* по формуле

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

где T – температура; γ – температурный коэффициент.

Пример 2.30. Вычислите, как изменится скорость реакции, протекающей в газовой фазе, при повышении температуры с 30 до 80 °С, если температурный коэффициент реакции $\gamma = 2$.

Р е ш е н и е

Согласно правилу Вант-Гоффа:

$$v_{T_2} = v_{T_1} 2^{\frac{80-30}{10}} = v_{T_1} 2^5 = 32v_{T_1}.$$

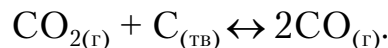
Следовательно, скорость реакции v_{T_2} при $t = 80^\circ\text{C}$ в 32 раза больше скорости v_{T_1} при $t = 30^\circ\text{C}$.

Когда скорости прямой и обратной реакций становятся одинаковыми, наступает *химическое равновесие*. Оно характеризуется *константой равновесия* (K_p), равной отношению произведений равновесных концентраций продуктов реакции к произведению равновесных концентраций исходных веществ, возведенных в степени их стехиометрических коэффициентов. Для реакций в общем виде:

$$K_p = \frac{k}{k'} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

В выражение константы равновесия, как и в выражение закона действия масс, входят концентрации только тех веществ, которые находятся в газовой или жидкой фазе.

Пример 2.31. Напишите выражение константы равновесия для реакции

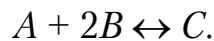


Р е ш е н и е

Для данной реакции константа равновесия выражается уравнением:

$$K_p = [\text{CO}]^2 / [\text{CO}_2]$$

Пример 2.32. Обратимая реакция, протекающая в газовой смеси, выражается уравнением



При равновесии концентрации веществ составляют: $[A] = 0,6$ моль/л; $[B] = 1,2$ моль/л; $[C] = 2,16$ моль/л. Вычислите константу равновесия и исходные концентрации веществ A и B .

Р е ш е н и е

Для данной реакции константа равновесия выражается уравнением:

$$K_p = \frac{[C]}{[A] \cdot [B]^2}.$$

Подставляя в это уравнение указанные в условии задачи концентрации, получаем:

$$K_p = \frac{2,16}{0,6 \cdot (1,2)^2} = 2,5.$$

При определении исходных концентраций веществ A и B необходимо учитывать, что согласно уравнению реакции из одного моля вещества A и двух моль вещества B образуется один моль вещества C . Отсюда следует, что на образование каждых 2,16 моль вещества C пошло 2,16 моль вещества A и $2,16 \cdot 2 = 4,32$ моль вещества B . Таким образом, исходные концентрации веществ A и B (то есть количество веществ A и B на каждый дм^3 смеси до начала реакции) составляли:

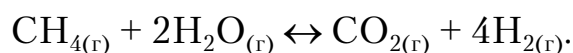
$$[A]_{\text{исх}} = 0,6 + 2,16 = 27,6 \text{ моль/л};$$

$$[B]_{\text{исх}} = 1,2 + 4,32 = 5,54 \text{ моль/л}.$$

В результате изменения одного из условий реакции – температуры, давления или концентрации – наступает смещение химического равновесия, то есть изменение равновесных концентраций реагентов. Направление смещения равновесия определяется по принципу Ле Шателье:

- если на систему, находящуюся в равновесии, оказать какое-либо воздействие (изменение давления, концентрации, температуры), то равновесие сместится в таком направлении, которое уменьшает оказываемое воздействие.

Пример 2.33. Эндотермическая реакция протекает по уравнению



Как надо изменить: а) температуру; б) давление; в) концентрацию реагентов, чтобы сместить равновесие вправо (в сторону прямой реакции)?

Р е ш е н и е

а) Так как реакция эндотермическая ($\Delta H > 0$), то для смещения равновесия вправо нужно повысить температуру.

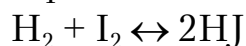
б) Так как в данной системе прямая реакция ведет к увеличению давления (из 3 моль газа образуется 5 моль газа), то для смещения равновесия вправо необходимо уменьшить давление.

в) Смещения равновесия вправо можно достигнуть:

- увеличив концентрацию CH_4 или H_2O ;
- уменьшив концентрацию CO_2 или H_2 .

Контрольные вопросы и задания

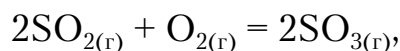
121. Как изменится скорость реакции



при уменьшении давления в 4 раза?

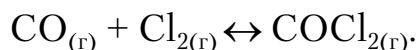
122. Как изменится скорость реакции при понижении температуры от 100 до 40 °С, если температурный коэффициент $\gamma = 2$?

123. Как изменится скорость реакции



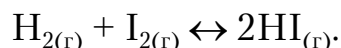
протекающей в закрытом сосуде, если увеличить давление в системе в 5 раз?

124. Взаимодействие между оксидом углерода и хлором идет по уравнению



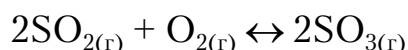
Равновесные концентрации $[\text{CO}] = 0,1$ моль/л; $[\text{Cl}_2] = 0,1$ моль/л; $[\text{COCl}_2] = 0,005$ моль/л. Рассчитайте константу равновесия и исходные концентрации CO и Cl_2 .

125. Реакция идет по уравнению:



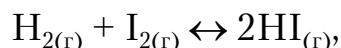
Равновесные концентрации $[\text{H}_2] = 0,3$ моль/л; $[\text{I}_2] = 0,4$ моль/л; $[\text{HI}] = 0,14$ моль/л. Рассчитайте константу равновесия и исходные концентрации H_2 и I_2 .

126. При состоянии равновесия в системе



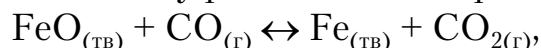
концентрации веществ составляли: $[\text{SO}_2] = 3$ моль/дм³; $[\text{O}_2] = 9$ моль/дм³; $[\text{SO}_3] = 4$ моль/дм³. Рассчитайте константу равновесия и исходные концентрации SO_2 и O_2 .

127. Рассчитайте, как изменятся скорости прямой и обратной реакций в системе



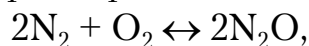
если увеличить давление в системе в 2 раза. Как отразится повышение давления на равновесии этой системы?

128. Рассчитайте константу равновесия для реакции



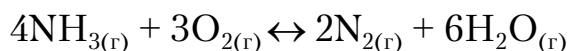
если равновесные концентрации газов составляют: $[\text{CO}] = 0,04$ моль/л; $[\text{CO}_2] = 0,02$ моль/л. Чему равна исходная концентрация CO ?

129. Как изменится скорость реакции



если объем газовой смеси увеличить в 4 раза (при условии $P = \text{const}$)?

130. Какие изменения температуры, давления и концентрации веществ приведут к смещению равновесия в системе



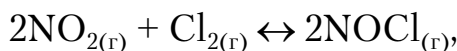
вправо (в сторону прямой реакции), если прямая реакция эндотермическая ($\Delta H > 0$)?

131. Рассчитайте константу равновесия в системе



если равновесные концентрации равны: $[\text{HI}] = 0,03$ моль/л; $[\text{H}_2] = 0,05$ моль/л; $[\text{I}_2] = 0,07$ моль/л. Чему равна исходная концентрация HI?

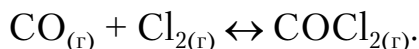
132. Рассчитайте константу равновесия и исходные концентрации NO и Cl_2 в реакции



если равновесные концентрации $[\text{NO}] = 0,4$ моль/л; $[\text{Cl}_2] = 0,15$ моль/л; $[\text{NOCl}] = 0,1$ моль/л.

133. Во сколько раз увеличится скорость химической реакции при повышении температуры от 0 до 50 °С, если температурный коэффициент $\gamma=3$?

134. Реакция между оксидом углерода и хлором протекает по уравнению:



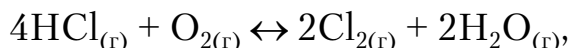
Как изменится скорость прямой реакции, если концентрация CO увеличится в 2 раза, а концентрация Cl_2 – в 3 раза?

135. Какими изменениями температуры, давления и концентрации можно сместить вправо (в направлении прямой реакции) равновесие в системе



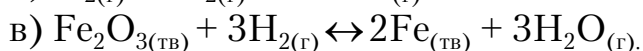
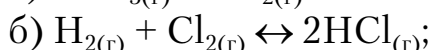
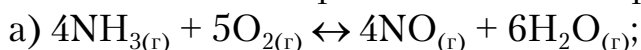
если прямая реакция эндотермическая ($\Delta H > 0$)?

136. Какими изменениями концентрации, давления, температуры можно сместить вправо равновесие в системе

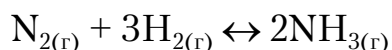


если прямая реакция экзотермическая ($\Delta H < 0$)?

137. Напишите выражения констант равновесия для систем:



138. В системе



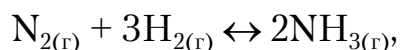
равновесные концентрации $[\text{N}_2] = 8$ моль/л; $[\text{H}_2] = 0,2$ моль/л; $[\text{NH}_3] = 0,08$ моль/л. Рассчитайте константу равновесия и исходные концентрации N_2 и H_2 .

139. В каком направлении произойдет смещение равновесия системы



если: а) увеличить концентрацию водорода; б) увеличить концентрацию паров воды; в) уменьшить давление? Напишите выражение константы равновесия для этой реакции.

140. Какими изменениями температуры, давления и концентрации можно сместить влево (в сторону обратной реакции) равновесие в системе



если прямая реакция экзотермическая ($\Delta H < 0$)?

2.8. Растворы

Гомогенные смеси веществ переменного состава называются растворами. Компонент раствора, концентрация которого выше концентраций других компонентов, является растворителем. Растворитель сохраняет свое фазовое состояние при образовании раствора. Различают газовые, жидкие и твердые растворы. Жидкие растворы рассмотрим более подробно, поскольку они имеют наибольшее распространение и применение. К жидким растворам относят растворы газов, жидкостей и твердых веществ в жидких растворителях. В зависимости от природы растворителя различают водные и неводные растворы. По наличию или отсутствию электролитической диссоциации растворенного вещества на ионы различают растворы электролитов и растворы неэлектролитов.

Химическое взаимодействие молекул растворителя с частицами растворенного вещества называется сольватацией, а получающиеся при этом соединения – сольватами. Частный случай взаимодействия частиц растворенного вещества с растворителем – водой – был назван гидратацией, а продукты взаимодействия – гидратами. Способность одного вещества растворяться в другом при заданных условиях имеет количественное выражение, называемое растворимостью.

Растворимость вещества является функцией температуры, а если растворимое вещество газообразно, то и функцией давления газа над раствором. Чаще всего растворимость твердых веществ при повышении температуры увеличивается, а жидких и газообразных – уменьшается.

Растворимость жидкостей в жидкостях определяется характером связей между молекулами этих жидкостей (подобное растворяется в подобном). Так, полярные вещества хорошо растворимы в полярных растворителях, неполярные – в неполярных.

Физическая величина, определяющая количественный состав раствора, называется концентрацией раствора; обычно ее выражают как отношение количества (моль) или массы вещества, содержащегося в растворе, к объему или массе раствора либо растворителя.

Наиболее распространены следующие методы выражения концентрации.

1. Массовая доля растворенного вещества (ω %):

$$\omega = \frac{m_{\text{в}}}{m_{\text{р}}} \cdot 100, \quad (2.19)$$

где $m_{\text{в}}$ – масса растворенного вещества;

$m_{\text{р}}$ – масса раствора.

Если известны плотность (ρ) и объем раствора ($V_{\text{р}}$), то массовую долю растворенного вещества вычисляют по формуле

$$\omega = \frac{m_{\text{в}}}{\rho V_{\text{р}}} \cdot 100. \quad (2.20)$$

2. Молярная концентрация ($C_{\text{М}}$) – отношение количества вещества, содержащегося в растворе, к объему раствора. $C_{\text{М}}$ обычно выражают в моль/л; моль/дм³ или моль/м³ и рассчитывают по формуле:

$$C_{\text{М}} = \frac{m_{\text{в}}}{M V_{\text{р}}}, \quad (2.21)$$

где M – молярная масса растворенного вещества.

Раствор, в одном литре которого содержится 1 моль растворенного вещества, называют одномолярным и обозначают 1 М.

3. Молярная масса эквивалента $C_{\text{н}}$ (нормальная или эквивалентная концентрация) – это отношение количества вещества эквивалента, содержащегося в растворе, к объему этого раствора; измеряется в моль/л; моль/дм³ или моль/м³:

$$C_{\text{н}} = \frac{m_{\text{в}}}{M_{\text{Э}} V_{\text{р}}}, \quad (2.22)$$

где $M_{\text{э}}$ – молярная масса эквивалента растворенного вещества,

$M_{\text{э}} = M/z$ (z – эквивалентное число).

Раствор, в одном литре которого содержится количество растворенного вещества, равное одному эквиваленту, называют однонормальным и обозначают 1 н.

Так как число эквивалентов одного из реагирующих веществ равно числу эквивалентов любого другого вещества, участвующего в реакции (согласно закону эквивалентов), то растворы с одинаковой эквивалентной концентрацией реагируют в равных объемах. При разных эквивалентных концентрациях объемы реагирующих веществ обратно пропорциональны их эквивалентным концентрациям:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{C_{\text{H}_2}}{C_{\text{H}_1}} \quad (2.23)$$

или

$$V_1 C_{\text{H}_1} = V_2 C_{\text{H}_2}. \quad (2.24)$$

Полученное соотношение широко используется при аналитических и технологических расчетах.

4. Молярная концентрация растворенного вещества (C_m) – количество растворенного вещества, отнесенное к массе растворителя $m_{\text{р-ля}}$, измеряется в моль/кг:

$$C_m = \frac{m_{\text{в}}}{M \cdot m_{\text{р-ля}}}, \quad (2.25)$$

где $m_{\text{р-ля}}$ – масса растворителя, кг.

5. Титр раствора вещества Γ – масса растворенного вещества, содержащаяся в 1 см³ (или 1 мл) раствора. Титр измеряется в г/см³:

$$\Gamma = \frac{m_{\text{в}}}{V_{\text{р}}}. \quad (2.26)$$

6. Молярная доля N – отношение количества вещества одного из компонентов раствора к общему количеству вещества всех компонентов раствора. Для раствора, состоящего из растворенного вещества, количество которого равно N_A , и растворителя, количество которого равно N_B , молярные доли растворенного вещества ($N_{\text{в}}$) и растворителя ($N_{\text{р}}$) определяются по формулам:

$$N_{\text{в}} = \frac{N_A}{N_A + N_B}, \quad (2.27)$$

$$N_p = \frac{N_B}{N_A + N_B}. \quad (2.28)$$

Сумма молярных долей всех веществ в растворе равна 1.

Пример 2.34. Какую массу кристаллогидрата сульфата натрия ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) и воды необходимо взять для приготовления 200 г раствора сульфата натрия с массовой долей 5 %.

Р е ш е н и е

Определим массу Na_2SO_4 в 200 г раствора:

$$m_B = m_p \cdot \omega / 100\% = (200 \cdot 5) / 100 = 10 \text{ г.}$$

Найдем, в какой массе кристаллогидрата содержится 10 г сульфата натрия. Молярные массы Na_2SO_4 и $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ равны соответственно 142 и 322 г/моль. Следовательно, 322 г/моль $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ содержат 142 г Na_2SO_4 , а x (г) $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ содержат 10 г Na_2SO_4 . Необходимо взять 22,6 г кристаллогидрата сульфата натрия и 177,4 г воды (200-22,6).

Пример 2.35. Какой объем воды нужно прибавить к 200 мл раствора NaOH с массовой долей 30 % ($\rho = 1,33 \text{ г/см}^3$) для получения раствора гидроксида натрия с массовой долей 10 %.

Р е ш е н и е

Массу 200 см^3 исходного раствора NaOH (m_p) найдем по формуле

$$m_p = \rho \cdot V; 1,33 \cdot 200 = 266 \text{ г.}$$

Масса гидроксида натрия в исходном растворе с массовой долей 30 % равна: $m_B = (30 \cdot 266) / 100 = 79,8 \text{ г}$. По условию задачи, эта масса составит 10 % от массы разбавленного раствора, содержащего x г воды: $10 = (79,8 \cdot 100) / (266 + x)$. Решая полученное уравнение, найдем, что к исходному раствору необходимо добавить 532 г воды ($x = 532 \text{ г}$).

Пример 2.36. Найти эквивалентную и молярную концентрацию раствора H_2SO_4 с массовой долей 15 % и $\rho = 1,1 \text{ г/см}^3$.

Р е ш е н и е

Для расчета возьмем объем раствора серной кислоты, равный 1 литру. Тогда масса раствора кислоты составит:

$$m_p = \rho \cdot V = 1,1 \cdot 1000 = 1100 \text{ г.}$$

Найдем массу серной кислоты, которая содержится в растворе:

$$m_B = (\omega \% \cdot m_p) / 100 \% = (15 \cdot 1100) / 100 = 165 \text{ г.}$$

Определим молярную концентрацию раствора:

$$C_M = m_B / (M \cdot V_p) = 165 / (98 \cdot 1) = 1,68 \text{ моль/л.}$$

Эквивалентная концентрация равна:

$$C_H = (m_v \cdot z) / (M \cdot V_p) = (165 \cdot 2) / (98 \cdot 1) = 3,36 \text{ моль/л.}$$

Пример 2.37. В каком отношении по массе и объему необходимо смешать раствор с массовой долей серной кислоты 96 % ($\rho_1 = 1,84 \text{ г/см}^3$) с раствором этой же кислоты с массовой долей 30 % ($\rho_2 = 1,22 \text{ г/см}^3$), чтобы получить раствор с массовой долей серной кислоты 54 %.

Р е ш е н и е

Задачи такого типа решают с помощью диагональной схемы или «правила креста». Массовые доли растворенных веществ в исходных растворах помещают друг под другом в углах квадрата с левой стороны. Массовая доля растворенного вещества в заданном растворе помещается в центре квадрата, а разница между ней и массовыми долями растворенного вещества в исходных растворах – на концах диагоналей по правым углам квадрата. Каждая из полученных разностей показывает массу того из растворов, концентрация которого нарисована на той же горизонтальной строке.

$$\begin{array}{ccc} 96 & & 24 \\ & \searrow & / \\ & 54 & \\ & / & \searrow \\ 30 & & 42 \end{array}$$

Из «правила креста» следует, что на 24 г серной кислоты с массовой долей серной кислоты 96 % необходимо взять 42 г раствора этой же кислоты с массовой долей 30 %, то есть 24 и 42 г соответственно.

Из соотношения масс переходят к соотношению объемов:

$$V_1 = 24 / 1,84 = 13,1 \text{ см}^3 (13,1 \text{ мл}); V_2 = 42 / 1,22 = 34,4 \text{ см}^3 (34,4 \text{ мл}).$$

Таким образом, для приготовления раствора с массовой долей серной кислоты 54 % необходимо на каждые 24 г (13,1 мл) раствора с массовой долей серной кислоты 96 % прибавить 42 г (34,4 мл) раствора той же кислоты с массовой долей 30 %.

Пример 2.38. При какой температуре должен начать кристаллизоваться раствор, содержащий в 250 г H_2O 54 г глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$?

Р е ш е н и е

Рассчитываем моляльную концентрацию раствора:

$$C_m = m_v / (M \cdot m_{p-ля}) = 54 / (180 \cdot 0,25) = 1,2 \text{ моль/кг.}$$

$$\Delta T_{\text{крист}} = K \cdot C_m = 1,86 \cdot 1,2 = 2,23 \text{ }^\circ\text{C.}$$

Следовательно, температура начала кристаллизации раствора составляет $-2,23 \text{ }^\circ\text{C}$.

Контрольные вопросы и задания

141. Вычислите массы растворенных веществ в граммах, которые содержатся в:

а) 1200 см³ раствора с молярной концентрацией азотной кислоты 0,25 М;

б) 2,7 л раствора с молярной концентрацией эквивалента карбоната калия 2 н.

142. Из 10 кг раствора с массовой долей сульфата калия 15 % выпариванием удалили 4 кг воды. Вычислите массовую и молярную доли сульфата калия в полученном растворе.

143. Какой объем раствора с массовой долей серной кислоты 94 % ($\rho=1,83$ г/см³) необходимо взять для приготовления 5 л раствора с молярной концентрацией серной кислоты 0,5 М?

144. Вычислите молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалента гидроксида калия в растворе с массовой долей гидроксида калия 11 % ($\rho=1,1$ г/см³).

145. К 5 л раствора с массовой долей гидроксида натрия 8 % ($\rho_1=1,09$ г/см³) прибавили 3 л раствора с массовой долей гидроксида натрия 4 % ($\rho_2=1,05$ г/см³). Вычислите массовую долю гидроксида натрия в полученном растворе, молярную концентрацию раствора.

146. Вычислите массовую долю растворенного вещества в растворе, содержащем:

а) 1 моль гидроксида натрия и 5 моль воды;

б) 0,1 моль нитрата кальция и 2 моль воды.

147. Вычислите массовую долю растворенного вещества в растворе, содержащем:

а) 20 г нитрата калия и 210 г воды;

б) 10 г карбоната натрия и 750 г воды.

148. Сколько литров раствора с массовой долей гидроксида калия 24 % ($\rho_1=1,08$ г/см³) можно приготовить из 20 л раствора с массовой долей гидроксида калия 48 % ($\rho_2=1,5$ г/см³)?

149. Вычислите массовую долю карбоната натрия в 2 н растворе этого соединения ($\rho=1,15$ г/см³).

150. При какой температуре начнет кристаллизоваться водный раствор карбоната натрия с массовой долей соли 6 %?

151. Сколько граммов сахарозы C₁₂H₂₂O₁₁ надо растворить в 100 г воды, чтобы понизить температуру кристаллизации на 1 градус?

152. Какой объем 2 М раствора Na₂CO₃ надо взять для приготовления 1 л 0,25 н раствора?

153. Сколько граммов Na₂SO₃ необходимо взять для приготовления 5 л раствора этой соли с массовой долей 10 % ($\rho=1,075$ г/см³)?

154. Смешали 300 г 20 %-го раствора и 500 г 10 %-го раствора карбоната натрия. Чему равна массовая доля соли в полученном растворе?

155. Сколько граммов раствора NaCl с массовой долей 30 % нужно добавить к 300 г воды, чтобы получить раствор соли с массовой долей 10 %?

156. Определить массовую долю (ω) раствора, полученного смешением 300 г раствора с $\omega=25\%$ и 400 г раствора с $\omega=40\%$.

157. Какой объем воды надо прибавить к 100 мл раствора H_2SO_4 с массовой долей 20 % ($\rho=1,14\text{ г/см}^3$), чтобы получить раствор с массовой долей 5 %?

158. К 500 мл раствора HNO_3 с массовой долей 32 % ($\rho=1,2\text{ г/см}^3$) прибавили 1 л воды. Чему равна с массовая доля полученного раствора?

159. Сколько миллилитров 0,5 М раствора H_2SO_4 можно приготовить из 15 миллилитров 2,5 М раствора?

160. Какой объем 6 М раствора HCl нужно взять для приготовления 25 миллилитров 2,5 М раствора HCl?

2.9. Электролитическая диссоциация.

Ионно-молекулярные (ионные) реакции обмена в растворах электролитов

Вещества, растворы и расплавы которых проводят электрический ток, называются электролитами. При растворении электролитов в полярном растворителе они распадаются на положительно заряженные ионы (катионы) и отрицательно заряженные ионы (анионы). Процесс распада электролита на ионы под действием полярного растворителя называется электролитической диссоциацией. Процесс электролитической диссоциации является обратимым процессом, который характеризуется наличием в момент равновесия не только ионов, но и недиссоциированных молекул. Количественной характеристикой равновесного состояния электролита является степень его диссоциации (α). Степень электролитической диссоциации – это отношение числа молекул, распавшихся на ионы (n), к общему числу молекул растворенного вещества (N):

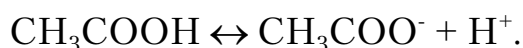
$$\alpha = \frac{n}{N}.$$

Степень диссоциации электролита выражается в долях единицы или в процентах. Она зависит от природы электролита, от его концентрации в растворе и от температуры раствора.

По степени диссоциации электролиты делятся на сильные и слабые. Сильные электролиты в растворе полностью диссоциируют на ионы, слабые электролиты – частично.

К сильным электролитам относятся все растворимые соли, гидроксиды металлов главных подгрупп первой и второй (кроме Be и Mg) групп периодической системы Д.И.Менделеева, большинство кислот, например HCl, H₂SO₄, HNO₃, HBr, HI, HClO₄, HMnO₄. К слабым электролитам относятся такие кислоты, как H₂CO₃, H₂S, HCN, HNO₂, H₂SO₃, H₃BO₃, HClO, H₃AsO₄, H₃AsO₃, CH₃COOH, гидроксиды *p*-, *d*-, *f*-элементов, например Al(OH)₃, Cu(OH)₂, Ni(OH)₃ и т.д., а также NH₄OH и вода.

В растворах слабых электролитов между молекулами и ионами растворенного вещества устанавливается равновесие:



Количественно его можно характеризовать константой равновесия, которую называют константой электролитической диссоциации:

$$K_d = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \text{ или } K_d = \frac{C_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot C_{\text{H}^+}}{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$$

Константа диссоциации зависит от природы электролита и растворителя, температуры. Она определяет способность электролита распадаться на ионы. Чем больше степень диссоциации электролита, тем выше значение константы. Значения констант электролитической диссоциации приведены в табл.2.7.

Т а б л и ц а 2 . 7

Константы диссоциации некоторых слабых электролитов

Электролиты	Формула	Числовые значения констант диссоциации	Степень диссоциации α в 0,1 н растворе
1	2	3	4
Азотистая кислота	HNO ₂	K=4,0·10 ⁻⁴	0,064
Гидроксид аммония	NH ₄ OH	K=1,8·10 ⁻⁵	0,013
Муравьиная кислота	HCOOH	K=1,76·10 ⁻⁴	0,042
Ортоборная кислота	H ₃ BO ₃	K ₁ =5,8·10 ⁻¹⁰ K ₂ =1,8·10 ⁻¹³ K ₃ =1,6·10 ⁻¹⁴	0,007
Ортофосфорная кислота	H ₃ PO ₄	K ₁ =7,7·10 ⁻³ K ₂ =6,2·10 ⁻⁸ K ₃ =2,2·10 ⁻¹³	0,27
Сернистая кислота	H ₂ SO ₃	K ₁ =1,7·10 ⁻² K ₂ =6,2·10 ⁻⁸	0,20

Окончание табл. 2.7

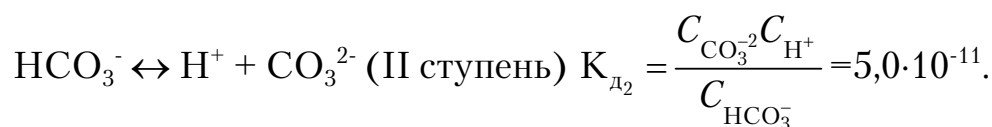
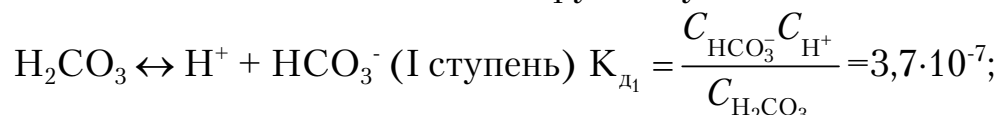
1	2	3	4
Сероводородная кислота	H ₂ S	K ₁ =5,7·10 ⁻⁸ K ₂ =1,2·10 ⁻¹³	0,07
Циановодородная кислота	HCN	K=7,2·10 ⁻¹⁰	0,009
Угольная кислота	H ₂ CO ₃	K ₁ =4,3·10 ⁻⁷ K ₂ =5,6·10 ⁻¹¹	0,017
Уксусная кислота	CH ₃ COOH	K=1,75·10 ⁻⁵	0,013
Фтороводородная кислота	HF	K=7,2·10 ⁻⁴	0,085
Хлорноватистая кислота	HClO	K=3,0·10 ⁻⁸	0,05
Вода	H ₂ O	K=1,86·10 ⁻¹⁶	
Кремниевая кислота	H ₂ SiO ₃	K ₁ =2,2·10 ⁻¹⁰ K ₂ =1,6·10 ⁻¹²	
Гидроксид цинка	Zn(OH) ₂	K ₁ =2,04·10 ⁻⁸ K ₂ =7,59·10 ⁻¹⁰	
Гидроксид железа(III)	Fe(OH) ₃	K ₁ =6,76·10 ⁻³	
Гидроксид никеля(II)	Ni(OH) ₂	K ₁ =1,20·10 ⁻¹¹	
Гидроксид меди(II)	Cu(OH) ₂	K _{II} =4,57·10 ⁻⁸	

На основании теории электролитической диссоциации дается определение классов кислот, гидроксидов и солей.

Кислоты – электролиты, которые диссоциируют с образованием только катионов водорода:



Многоосновные кислоты диссоциируют ступенчато:

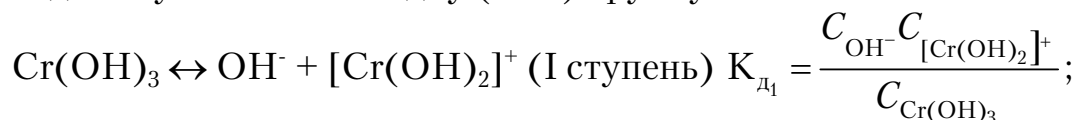


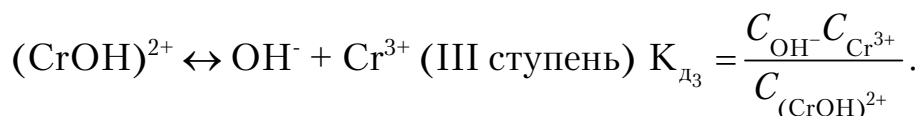
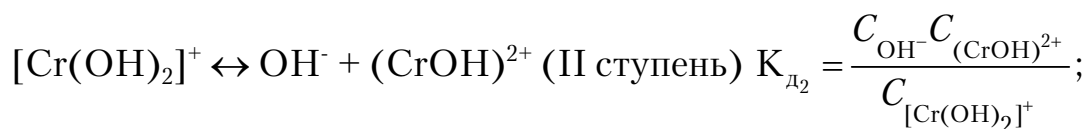
Диссоциация многоосновных кислот идет более полно по I ступени ($K_{d1} > K_{d2}$).

Гидроксиды – электролиты, которые диссоциируют с образованием гидроксогруппы (OH⁻):

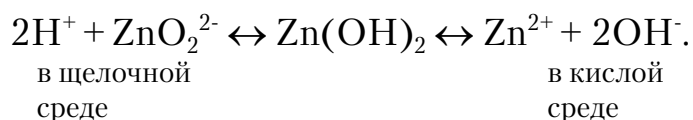


Многокислотные гидроксиды диссоциируют ступенчато, отделяя на каждой ступени только одну (OH⁻)-группу:



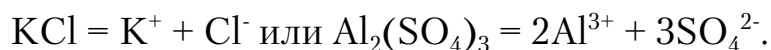


Многокислотные гидроксиды наиболее полно диссоциируют по I ступени ($K_{д1} > K_{д2}$ и $K_{д3}$). Гидроксиды, которые могут взаимодействовать не только с кислотами, но и с основаниями, называются амфотерными гидроксидами. К ним относятся гидроксиды цинка, алюминия, бериллия, олова(II), хрома(III) и некоторые другие. Амфотерные гидроксиды могут диссоциировать как по типу кислот, так и по типу оснований. В щелочной среде они отщепляют ионы H^+ , а в кислой – ионы OH^- :

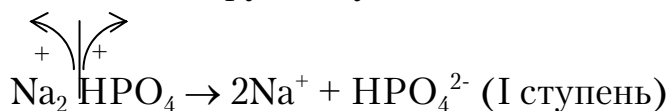


Электролиты, которые диссоциируют на катионы, отличные от ионов водорода, и анионы, отличные от гидроксогрупп, называются солями.

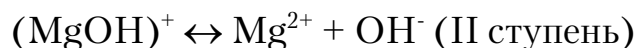
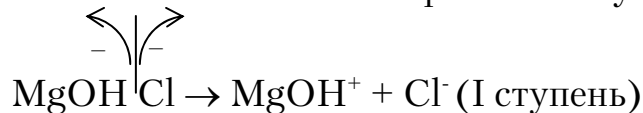
Средние соли диссоциируют в одну ступень с образованием катионов металла и анионов кислотного остатка:



Кислые соли диссоциируют ступенчато:



Диссоциация основных солей тоже протекает ступенчато:



Процессы диссоциации кислых и основных солей по второй ступени протекают в незначительной степени.

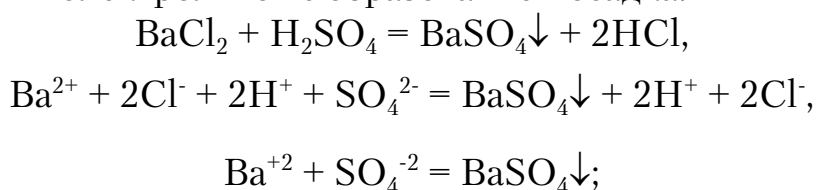
Реакции в растворах электролитов проходят между ионами растворенных веществ. Реакция между ионами наступает только в том случае, если в результате взаимодействия ионов образуются слабо диссоциирующие электролиты, малорастворимые или газообразные вещества, что приводит к смещению равновесия ионной реакции в сторону образования этих веществ.

При составлении молекулярно-ионных уравнений необходимо соблюдать следующую форму записи: формулы сильных электролитов следует писать в виде ионов, так как сильные электролиты в растворах полностью диссоциированы; формулы слабых электролитов, газов, плохо растворимых соединений следует писать в виде молекул, независимо от того, являются ли они исходными веществами или продуктами реакции. Знак ↓ при формуле вещества обозначает, что это вещество удаляется в виде осадка, знак ↑ – в виде газа.

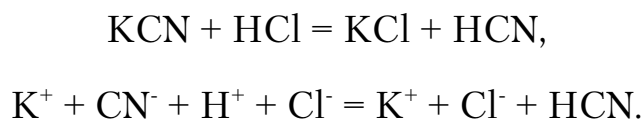
Химические реакции записывают в молекулярном, полном ионном и сокращенном ионном виде.

Рассмотрим реакции взаимодействия:

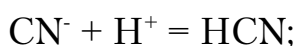
а) сильных электролитов с образованием осадка:



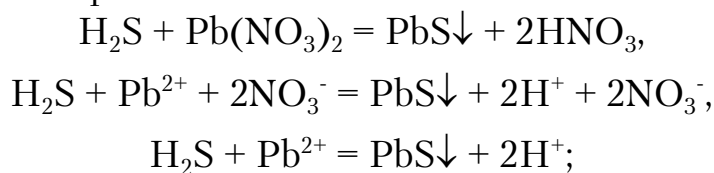
б) сильных электролитов с образованием слабого электролита:



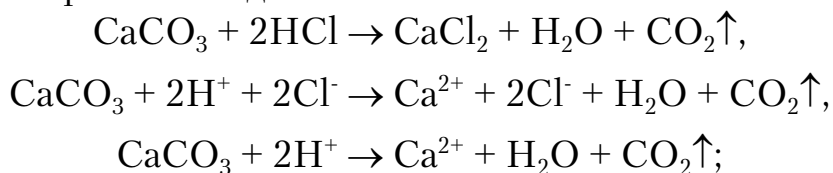
Сущность реакции состоит в соединении ионов CN^- и H^+ :



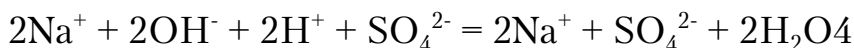
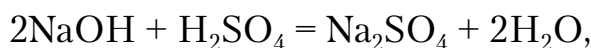
в) слабого электролита с сильным:



г) нерастворимого соединения с кислотой:



д) основания с кислотой:



После исключения ионов, оставшихся без изменения, сокращенное уравнение примет вид:



Из приведенных примеров видно, что реакции в растворах электролитов приводят к связыванию свободных ионов.

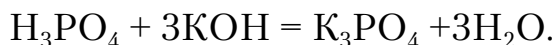
Пример 2.39. Составьте молекулярные и молекулярно-ионные уравнения реакций взаимодействия в растворах между: а) H_3PO_4 и KOH ; б) NH_4OH и HNO_3 .

Укажите причину, вызывающую смещение равновесия.

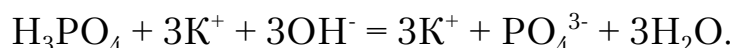
Р е ш е н и е

Рассмотрим подробно правило составления ионно-молекулярных реакций на следующих примерах:

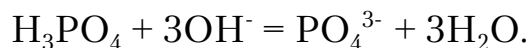
а) реакции взаимодействия фосфорной кислоты H_3PO_4 и гидроксида калия KOH . Составим молекулярное уравнение:



Отметим, что в реакцию вступают слабая кислота H_3PO_4 и сильное основание (щелочь) KOH . В результате реакции образуются растворимая соль K_3PO_4 (сильный электролит) и вода (слабый электролит) (см. табл. 2.7). Запишем полное ионно-молекулярное уравнение этой реакции:

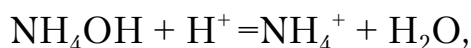
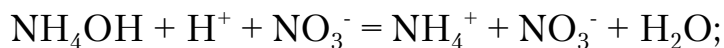


Исключив одинаковые ионы из обеих частей равенства (катионы K^+), получим сокращенное молекулярно-ионное уравнение:

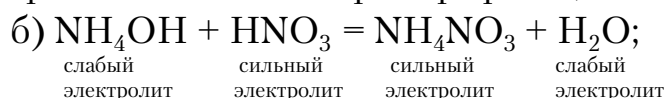


Равновесие этой системы, содержащей два слабых электролита (H_3PO_4 и H_2O), смещено вправо, так как константа диссоциации воды $K_{\text{H}_2\text{O}} = 1,86 \cdot 10^{-16}$ много меньше, чем константа диссоциации фосфорной кислоты $K_{\text{I H}_3\text{PO}_4} = 7,7 \cdot 10^{-3}$, $K_{\text{II}} = 6,2 \cdot 10^{-8}$ и $K_{\text{III}} = 2,2 \cdot 10^{-13}$ (см. табл. 2.7).

При выполнении контрольной работы рекомендуется следующая форма записи:

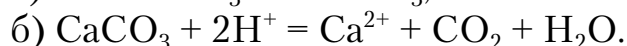
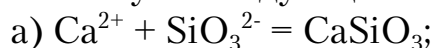


которая составлена на примере реакции



Равновесие в этой реакции смещено вправо, так как $K_{\text{H}_2\text{O}} = 1,86 \cdot 10^{-16}$ меньше, чем $K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$ (см. табл. 2.7).

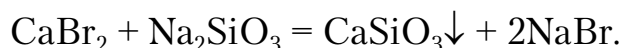
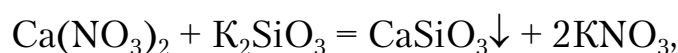
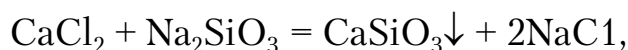
Пример 2.40. Составьте три молекулярных уравнения, которым соответствуют следующие ионно-молекулярные уравнения:



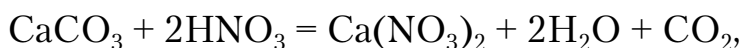
Р е ш е н и е

В левой части ионно-молекулярного уравнения (а) указаны свободные ионы, которые образуются при диссоциации сильных электролитов. Следовательно, при составлении молекулярных уравнений необходимо исходить из соответствующих растворимых сильных электролитов, содержащих катионы Ca^{2+} и анионы SiO_3^{2-} (см. табл. 2.8).

Указанному сокращенному уравнению могут соответствовать три следующих:



В левой части уравнения (б) указаны молекулы нерастворимого CaCO_3 и ионы H^+ , которые образуются при диссоциации сильных кислот. Значит, для составления молекулярных уравнений следует выбрать сильные кислоты. Указанному сокращенному уравнению (б) могут соответствовать три следующих уравнения в молекулярной форме:



Контрольные вопросы и задания

161. Для устранения постоянной жесткости воды, которая вызывается растворенными в ней солями кальция и магния (в основном, сульфатов и хлоридов), используется карбонат натрия. Напишите в

молекулярной и ионно-молекулярной формах уравнения реакций, происходящих при взаимодействии водных растворов указанных солей с карбонатом натрия. Для каждого случая укажите причину смещения равновесия в сторону прямой реакции.

162. Ионы тяжелых металлов удаляются из сточных вод в виде гидроксидов. Составьте и напишите в молекулярной и ионно-молекулярной формах уравнения реакций, происходящих при обработке сточных вод гальванического цеха, которые содержат сульфаты меди(II), никеля(II) и железа(II), раствором гидроксида натрия. Для каждого случая укажите причину смещения равновесия в сторону прямой реакции.

163. Реакция нейтрализации кислых стоков щелочными выражается ионно-молекулярным уравнением



Какие кислоты и основания могут находиться в таких сточных водах? Напишите три молекулярных уравнения, соответствующих указанному молекулярно-ионному уравнению.

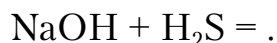
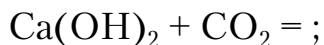
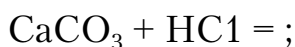
164. При магниальной коррозии бетона в морской воде, содержащей большое количество сульфатов и хлоридов магния, происходит взаимодействие этих солей с гидроксидом кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$, содержащимся в бетоне. Составьте молекулярные и молекулярно-ионные уравнения реакций, происходящих при магниальной коррозии бетона.

165. При углекислотной коррозии бетона происходит взаимодействие гидроксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$, содержащегося в бетоне, с водой и растворимым в ней углекислым газом CO_2 . Составьте молекулярные и молекулярно-ионные уравнения реакций, происходящих в процессе углекислотной коррозии бетона при избытке диоксида углерода с образованием растворимого гидрокарбоната кальция.

166. Для улучшения свойств бетона (в частности его морозостойкости) применяют добавки различных солей, например K_2CO_3 , Na_2CO_3 . Составьте молекулярные и молекулярно-ионные уравнения реакций, происходящих при взаимодействии растворов K_2CO_3 и Na_2CO_3 с гидроксидом кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$, содержащимся в бетоне.

167. Для устранения временной жесткости воды, вызываемой гидрокарбонатами кальция, можно использовать гидроксид кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$, гидроксид натрия NaOH и гидроксид калия KOH . Составьте молекулярные и молекулярно-ионные уравнения реакций, происходящих между указанными реагентами и гидрокарбонатом кальция. Укажите причину смещения равновесий в сторону прямой реакции.

168. Напишите в молекулярно-ионной форме уравнения следующих реакций и укажите в каждом случае причину, вызывающую смещение равновесия:



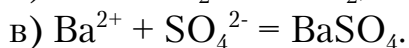
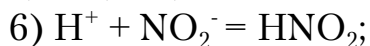
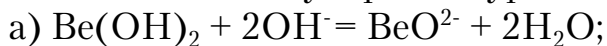
169. Карбонатные породы и строительные материалы, содержащие карбонат кальция, неустойчивы к действию сильных кислот. Реакция взаимодействия карбоната кальция с сильными кислотами выражается уравнением



Напишите три молекулярных уравнения с разными кислотами, соответствующих данному уравнению. Укажите причины нестойкости карбоната кальция в растворах кислот.

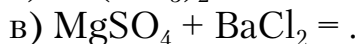
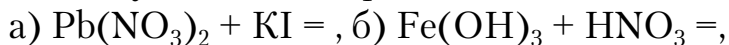
170. Составьте молекулярные и молекулярно-ионные уравнения химических реакций, происходящих при добавлении к жесткой воде, содержащей гидрокарбонаты и хлориды кальция, следующих реагентов: а) Na_2CO_3 ; б) Ca(OH)_2 .

171. Составьте молекулярные уравнения реакций, которые выражаются ионно-молекулярными уравнениями:

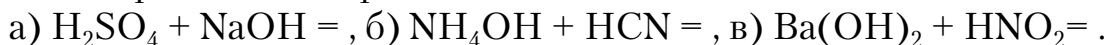


172. Какие из веществ: KHCO_3 , HNO_3 , Na_2S , CuCl_2 – взаимодействуют с раствором серной кислоты? Запишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения этих реакций.

173. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения следующих реакций и укажите в каждом отдельном случае причину, вызывающую смещение равновесия:



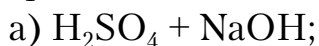
174. Напишите в молекулярной и ионно-молекулярной форме уравнения реакций нейтрализации:



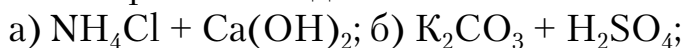
175. Какие из веществ – Al(OH)_3 , H_2SO_4 , Ba(OH)_2 – будут взаимодействовать с гидроксидом калия? Запишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения этих реакций.

176. Карбонатные породы и строительные материалы, содержащие карбонаты кальция и магния, неустойчивы к действию кислот. Напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия карбонатов кальция и магния с серной и хлороводородной кислотами.

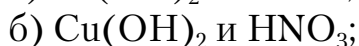
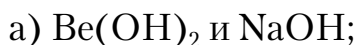
177. Напишите в ионно-молекулярной форме уравнения реакций нейтрализации и укажите, какие из них протекают обратимо, а какие необратимо:



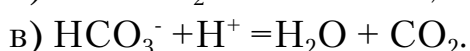
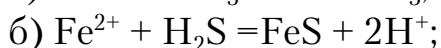
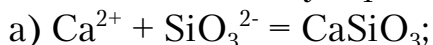
178. Напишите в ионно-молекулярной форме уравнения следующих реакций, идущих в сторону образования малодиссоциированных или газообразных соединений:



179. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия между:



180. Составьте молекулярные уравнения реакций, которые выражаются ионно-молекулярными уравнениями:



2.10. Гидролиз солей

Процесс взаимодействия ионов соли с ионами воды, в результате которого образуются вещества с малым значением степени диссоциации и изменяется рН среды, называется гидролизом.

Химизм гидролиза заключается в связывании ионами соли водородных H^+ или гидроксильных OH^- ионов воды или тех и других одновременно.

Реакции гидролиза лежат в основе некоторых процессов водоочистки, например в основе удаления из воды коллоидных примесей коагулированием. Они играют большую роль в процессах схватывания и твердения минеральных вяжущих, коррозии металлических и бетонных конструкций.

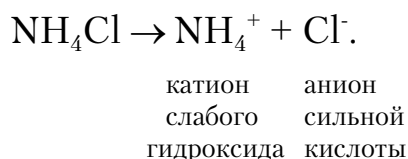
Начиная изучение данной темы, необходимо повторить следующие вопросы: диссоциацию сильных и слабых электролитов; ступенчатую диссоциацию кислот и оснований, кислых и основных солей; диссоциацию воды, водородный показатель (рН) водных растворов.

Различают три типа гидролиза в зависимости от природы соли. Гидролизу подвергаются только те соли, которые при растворении в воде диссоциируют с образованием катионов слабого гидроксида или анионов слабой кислоты. Катион или анион слабого электролита связывает ионы воды (H^+ или OH^-) в малодиссоциирующие соединения, что изменяет концентрацию ионов H^+ или OH^- в растворе.

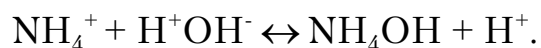
Соли, образованные сильной кислотой и сильным гидроксидом, гидролизу не подвергаются, так как ионы этих солей не связывают ионы воды, например, $NaCl$, Na_2SO_4 и др.

Гидролиз солей, образованных сильной кислотой и слабым гидроксидом

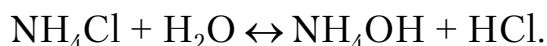
Примером может служить хлорид аммония NH_4Cl . При растворении в воде соль диссоциирует на ионы:



Ионно-молекулярное уравнение гидролиза образуется при взаимодействии иона OH^- с катионом слабого гидроксида:



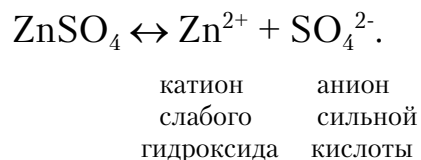
Молекулярное уравнение гидролиза:



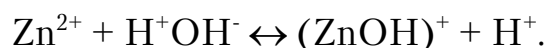
В результате увеличения концентрации ионов H^+ в растворе раствор хлорида аммония NH_4Cl имеет кислую реакцию среды ($pH < 7$).

Гидролиз соли, образованной слабым многокислотным гидроксидом, протекает ступенчато. Например, гидролиз сульфата цинка $ZnSO_4$.

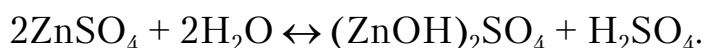
Соль в водной среде диссоциирует на ионы:



Ионно-молекулярное уравнение гидролиза:



или в молекулярной форме:



Катионы Zn^{2+} связывают гидроксид-ионы воды, в результате образуются катионы $(\text{ZnOH})^+$, а не молекулы $\text{Zn}(\text{OH})_2$, так как степень диссоциации ионов $(\text{ZnOH})^+$ меньше, чем молекулы $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и $K_{2(\text{ZnOH})^+} = 7,59 \cdot 10^{-10}$ меньше, чем $K_{1\text{Zn}(\text{OH})_2} = 2,04 \cdot 10^{-8}$ (см. табл. 2.7). Обычно гидролиз солей идет по первой ступени. Раствор сульфата цинка имеет кислую реакцию среды ($\text{pH} < 7$).

Растворы всех солей, образованных слабым основанием и сильной кислотой, имеют кислую реакцию, pH менее 7.

Гидролиз солей, образованных слабой кислотой и сильным гидроксидом

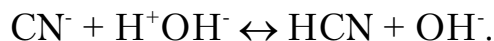
В качестве примера используем взаимодействие цианида калия с водой.

В водной среде соль диссоциирует на ионы:

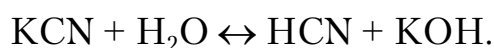


катион	анион
сильного	слабой
гидроксида	кислоты

Ионно-молекулярное уравнение гидролиза образуется при связывании ионов H^+ анионом слабой кислоты:



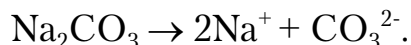
или в молекулярной форме:



В процессе гидролиза появляется избыток ионов OH^- ; поэтому раствор KCN имеет щелочную реакцию среды ($\text{pH} > 7$).

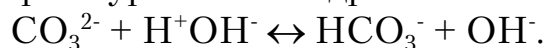
Гидролиз соли, образованной сильным гидроксидом и слабой многоосновной кислотой, протекает по ступеням. Например, гидролиз карбоната натрия Na_2CO_3 .

В водной среде карбонат натрия диссоциирует на ионы:



катион	анион
сильного	слабой
гидроксида	кислоты

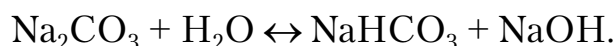
Ионно-молекулярное уравнение гидролиза:



Карбонат-анион CO_3^{2-} связывает водородные ионы воды, в результате образуется гидрокарбонат-анион HCO_3^- , так как константа диссоциации

$$K_{2(\text{HCO}_3)^-} = 5,2 \cdot 10^{-11} \text{ меньше, чем } K_{1\text{H}_2\text{CO}_3} = 4,3 \cdot 10^{-7} \text{ (см. табл. 2.7).}$$

В обычных условиях гидролиз Na_2CO_3 идёт по первой ступени. В растворе появляется избыток гидроксид-ионов OH^- . Раствор Na_2CO_3 имеет щелочную реакцию ($\text{pH} > 7$).

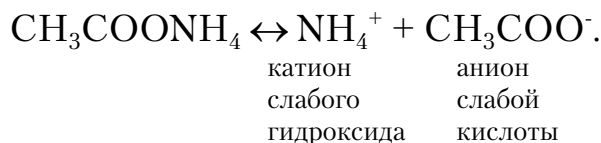


В результате гидролиза солей, образованных слабой кислотой и сильным гидроксидом, образуется сильный гидроксид, реакция среды – щелочная, pH более 7.

Гидролиз солей, образованных слабым гидроксидом и слабой кислотой

В качестве примера рассмотрим гидролиз ацетата аммония $\text{CH}_3\text{COONH}_4$.

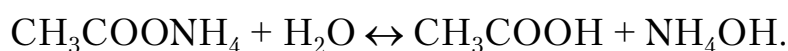
Ацетат аммония в водной среде диссоциирует на ионы:



Ионно-молекулярное уравнение гидролиза:



Молекулярная реакция уравнения гидролиза:



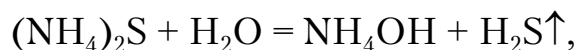
В результате гидролиза образуются гидроксид и кислота, константы диссоциации которых очень близки по своей величине ($K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,75 \cdot 10^{-5}$ и $K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$). Взаимодействие ионов воды с анионами CH_3COO^- и катионами NH_4^+ происходит примерно в одинаковой степени.

При гидролизе ацетата аммония концентрация свободных ионов H^+ и OH^- в растворе почти не изменяется. Раствор ацетата аммония имеет нейтральную реакцию.

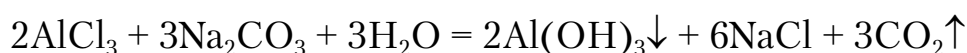
Гидролиз солей, образованных слабым гидроксидом и слабой кислотой, протекает до конца, в одну ступень. Реакция среды может быть нейтральной, слабокислой или слабощелочной и зависит от силы образующихся в процессе гидролиза гидроксида и кислоты.

Условия необратимости процесса гидролиза

Соли очень слабых летучих кислот и очень слабых нерастворимых гидроксидов, продукты гидролиза которых нерастворимы, слабо диссоциируют или летучи, подвергаются гидролизу нацело. Например:



Необратимо протекает гидролиз при реакциях взаимодействия растворов двух солей. Например:



В молекулярно-ионной форме реакция будет иметь вид:



Взаимно усиливают гидролиз соли трехвалентного железа и хрома с карбонатами щелочных металлов, а также соли алюминия и хрома с сульфидом аммония.

Гидролиз является обратимым процессом и в количественном отношении характеризуется степенью гидролиза h , то есть отношением числа молекул, подвергшихся гидролизу, к общему числу растворенных молекул, и константой гидролиза K_{Γ} . Константа гидролиза определяется отношением концентраций продуктов реакции гидролиза к концентрации исходных ионов, подвергшихся гидролизу в кратком ионном уравнении. Чем больше K_{Γ} , тем сильнее соль гидролизуется. Степень и константа гидролиза связаны между собой следующим выражением:

$$K_{\Gamma} = \frac{ch^2}{1-h}, \quad (2.29)$$

где c – концентрация соли в растворе, моль/л.

Так как для многих солей h – небольшая величина (обычно $h \leq 0,01$), выражение (2.29) запишем в виде

$$K_{\Gamma} = ch^2. \quad (2.30)$$

Используя зависимость

$$K_{\Gamma} = \frac{K_{\text{в}}}{K_{\text{д}}}, \quad (2.31)$$

где $K_{\text{в}}$ – ионное произведение воды при 25 °С, $K_{\text{в}} = 10^{-14}$;

$K_{\text{д}}$ – константа диссоциации слабых электролитов, которые образуются при гидролизе соли,

и подставляя её в (2.30) получаем:

$$ch^2 = \frac{K_{\text{в}}}{K_{\text{д}}}, \quad (2.32)$$

откуда

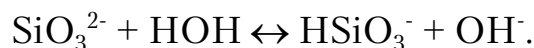
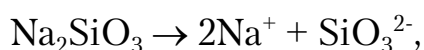
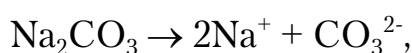
$$h = \sqrt{\frac{K_{\text{в}}}{K_{\text{д}} \cdot C}}. \quad (2.33)$$

Степень гидролиза тем больше, чем меньше концентрация соли в растворе и константа диссоциации слабого электролита. Она увеличивается при нагревании раствора.

Пример 2.41. Какая из двух солей при равных условиях больше подвергается гидролизу: Na_2CO_3 или Na_2SiO_3 ?

Р е ш е н и е

Запишем уравнения гидролиза указанных солей:



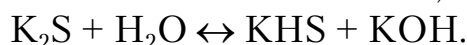
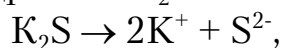
Вследствие взаимодействия анионов слабых кислот с водой в растворах обеих солей появляется избыток ионов OH^- , $\text{pH} > 7$.

Константа диссоциации $K_{\text{HCO}_3^-} = 5,6 \cdot 10^{-11}$ больше, чем $K_{\text{HSiO}_3^-} = 1,6 \cdot 10^{-12}$ (см. табл. 2.7). Следовательно, силикат натрия Na_2SiO_3 будет подвергаться гидролизу в большей степени, чем карбонат натрия Na_2CO_3 (при одинаковых условиях).

Пример 2.42. К раствору сульфида калия K_2S добавили следующие вещества: а) HCl ; б) KOH , в) ZnCl_2 . В каких случаях гидролиз сульфида калия усилится?

Р е ш е н и е

Запишем уравнение гидролиза K_2S :



В растворе появляется избыток ионов OH^- ; поэтому раствор сульфида калия имеет щелочную реакцию ($\text{pH} > 7$).

а) При добавлении к раствору сульфида калия хлороводородной кислоты HCl гидролиз усилится, так как HCl – сильный электролит и в растворе полностью диссоциирует:



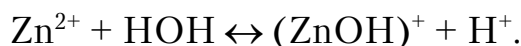
Ионы H^+ связывают ионы OH^- в молекулу слабого электролита H_2O , при этом равновесие гидролиза смещается вправо.

б) При добавлении к раствору K_2S раствора сильного основания KOH гидролиз замедлится, так как гидроксид калия KOH полностью диссоциирует в растворе:



Концентрация ионов OH^- в растворе увеличивается, равновесие реакции гидролиза по принципу Ле Шателье смещается влево, реакция гидролиза замедляется.

в) При добавлении к раствору K_2S хлорида цинка ZnCl_2 гидролиз K_2S усиливается, так как ZnCl_2 соль, образованная слабым основанием и сильной кислотой, сама гидролизуется по катиону



Образующиеся при этой реакции ионы H^+ связывают ионы OH^- в молекулы воды, концентрация OH^- в растворе уменьшается, а равновесие гидролиза смещается вправо.

Пример 2.43. Какие продукты образуются при смешивании растворов $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и K_2CO_3 ? Составьте ионно-молекулярное и молекулярное уравнение реакции.

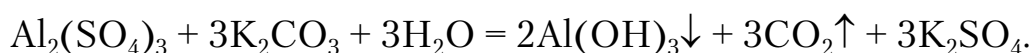
Р е ш е н и е

Если растворы этих солей находятся в одном сосуде, то идет взаимное усиление гидролиза за счет образования слабых электролитов H_2O и H_2CO_3 .

При этом гидролитическое равновесие сдвигается вправо, и гидролиз каждой из взятых солей идет до конца с образованием $\text{Al}(\text{OH})_3$ и CO_2 , (H_2CO_3). Ионно-молекулярное уравнение:



Молекулярное уравнение:



Контрольные вопросы и задания

181. Составьте ионно-молекулярное и молекулярное уравнения совместного гидролиза, происходящего при смешивании растворов K_2S и $CrCl_3$. (Каждая из взятых солей гидролизуеться необратимо до конца с образованием соответствующих основания и кислоты.)

182. 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-молекулярные уравнения гидролиза соответствующих солей.

183. Какие из солей: $Al_2(SO_4)_3$, K_2S , $Pb(NO_3)_2$, $NaCl$ – подвергаются гидролизу? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза соответствующих солей. Какое значение рН имеют растворы этих солей?

184. При смешивании растворов $FeCl_3$ и Na_2CO_3 каждая из взятых солей гидролизуеться необратимо до конца с образованием соответствующих основания и кислоты. Выразите этот совместный гидролиз ионно-молекулярным и молекулярным уравнениями.

185. 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.

186. Какое значение рН имеют растворы солей Na_2S , $AlCl_3$, $NiSO_4$? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза этих солей.

187. Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей: $Cr_2(SO_4)_3$, K_2CO_3 , $Zn(NO_3)_2$, $(NH_4)_2SO_4$. Какое значение рН имеют растворы этих солей?

188. Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей CH_3COOK , $Al(NO_3)_3$, $ZnSO_4$. Какое значение рН имеют растворы этих солей?

189. Какое значение рН имеют растворы солей K_2S , Na_3PO_4 , $CuSO_4$? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза этих солей.

190. Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей $CuCl_2$, $Cr(NO_3)_3$. Какое значение рН имеют растворы этих солей?

191. Какие из солей $Cr_2(SO_4)_3$, $Ni(NO_3)_2$, Na_2SO_4 , KCl – подвергаются гидролизу? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза соответствующих солей. Какое значение рН имеют растворы этих солей?

192. К раствору $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ добавили следующие вещества: а) H_2SO_4 , б) KOH , в) Na_2SO_3 , г) ZnCl_2 . В каких случаях гидролиз сульфата алюминия усилится? Почему? Составьте ионно-молекулярные уравнения гидролиза соответствующих солей.

193. Какая из двух солей при равных условиях в большей степени подвергается гидролизу: Na_2CO_3 или Na_2SO_3 ? Почему? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза этих солей.

194. 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-молекулярное и молекулярное уравнения происходящего совместного гидролиза.

195. Какие из солей: NaBr , K_2S , K_2CO_3 , CoCl_2 – подвергаются гидролизу? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза соответствующих солей. Какое значение pH имеют растворы этих солей?

196. Какая из двух солей при равных условиях в большей степени подвергается гидролизу: NaCN или NaClO , CuCl_2 или ZnCl_2 ? Почему? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза этих солей.

197. Составьте ионно-молекулярное и молекулярное уравнения гидролиза соли, раствор которой имеет: а) щелочную реакцию;

б) кислую реакцию.

198. Какое значение pH имеют растворы следующих солей: K_3PO_4 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, Na_2S ? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза этих солей.

199. Какие из солей – K_2CO_3 , FeCl_3 , K_2SO_4 , ZnCl_2 – подвергаются гидролизу? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза соответствующих солей. Какое значение pH имеют растворы этих солей?

200. При смешивании растворов AlCl_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.

3. КОНТРОЛЬНОЕ ЗАДАНИЕ №2

3.1. Окислительно-восстановительные реакции

Многие как естественные, так и технологические процессы основаны на химических реакциях, при прохождении которых изменяется степень окисления одного или нескольких элементов. Такие реакции называются окислительно-восстановительными (ОВР).

Основными понятиями в теории окислительно-восстановительных процессов являются: степень окисления, окисление и восстановление, окислитель и восстановитель.

Степень окисления (окислительное число) – условный заряд, который приобретает химический элемент в соединении, если предположить, что электроны при образовании химической связи полностью смещены от атомов элемента с меньшей электроотрицательностью к атомам элемента с более высокой электроотрицательностью.

Химический элемент с меньшей электроотрицательностью, то есть элемент, от атомов которого смещаются электроны, приобретает условный положительный заряд, обозначаемый знаком плюс «+», т.е. положительную степень окисления.

Химический элемент с большей электроотрицательностью, то есть элемент, к атомам которого смещаются электроны, приобретает условный отрицательный заряд, обозначаемый знаком минус «-», т.е. отрицательную степень окисления.

Следует отметить, что полное смещение электронов происходит только при образовании ионной связи. Поэтому для соединений с полярной ковалентной связью понятие степени окисления носит условный характер. Однако это понятие широко используется в химии, и прежде всего при составлении ОВР.

На практике для нахождения степени окисления химических элементов в соединениях пользуются следующими правилами.

1. Степени окисления элементов в простых веществах равны нулю (H_2^0 , Cl_2^0 , N_2^0 , Zn^0 , C^0).
2. Все металлы в соединениях проявляют только положительную степень окисления ($\text{Mg}^{+2}\text{S}^{+6}\text{O}_4^{-2}$, $\text{Fe}^{+3}\text{P}^{+5}\text{O}_4^{-2}$).
3. Металлы главных подгрупп I и II групп периодической системы проявляют в соединениях постоянные положительные степени окисления, равные номерам их групп ($\text{Li}^{+1}\text{Cl}^{-1}$, $\text{Na}_2^{+1}\text{S}^{+4}\text{O}_3^{-2}$, $\text{K}^{+1}\text{N}^{+5}\text{O}_3^{-2}$, $\text{Ca}^{+2}\text{C}^{+4}\text{O}_3^{-2}$, $\text{Ba}^{+2}\text{S}^{+6}\text{O}_4^{-2}$).

4. Водород во всех соединениях, кроме соединений с металлами, проявляет степень окисления, равную «+1» ($\text{H}^{+1}\text{Cl}^{-1}$, $\text{H}_2^{+1}\text{O}^{-2}$, $\text{H}_3^{+1}\text{As}^{+3}\text{O}_3^{-2}$). В соединениях с металлами степень окисления водорода «-1» ($\text{Na}^{+1}\text{H}^{-1}$, $\text{Ca}^{+2}\text{H}_2^{-1}$).
5. Кислород во всех соединениях, кроме соединений со фтором и пероксидами, проявляет степень окисления минус два («-2») ($\text{H}_2^{+1}\text{O}^{-2}$, $\text{H}^{+1}\text{Cl}^{+3}\text{O}_2^{-2}$, $\text{Li}_2^{+1}\text{S}^{+6}\text{O}_4^{-2}$). В соединениях со фтором степень окисления кислорода равна «+2» ($\text{O}^{+2}\text{F}_2^{-1}$), в пероксидах – «-1»: $\text{H}_2^{+1}\text{O}_2^{-1}$, $\text{Na}_2^{+1}\text{O}_2^{-1}$, $\text{Ca}^{+2}\text{O}_2^{-1}$.
6. Алгебраическая сумма степеней окисления всех атомов в молекуле равна нулю, а в ионе – заряду иона.

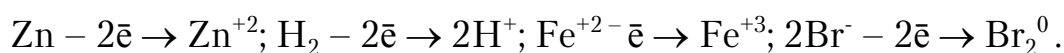
Используя перечисленные правила, определим степени окисления элементов в следующих соединениях:

а) $\text{K}^{+1}\text{MnO}_4^{-2}$ – в этом случае в соединении сначала указывают степени окисления калия («+1») и кислорода («-2»), а затем рассчитывают по правилу 6 степень окисления марганца: $(+1) \cdot 1 + x + (-2) \cdot 4 = 0$; $x - 7 = 0$; $x = +7$.

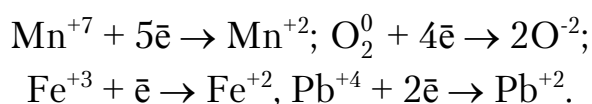
б) K_2MnO_4 – аналогично примеру (а): $(+1) \cdot 2 + x + (-2) \cdot 4 = 0$; $x - 6 = 0$; $x = +6$.

в) $(\text{Cr}_2\text{O}_7)^{2-}$ – аналогично примерам (а) и (б): $2x + (-2) \cdot 7 = -2$; $2x - 14 = -2$; $x = +6$.

Окисление – процесс отдачи электронов атомом, молекулой или ионом, приводящий к повышению степени окисления элемента:



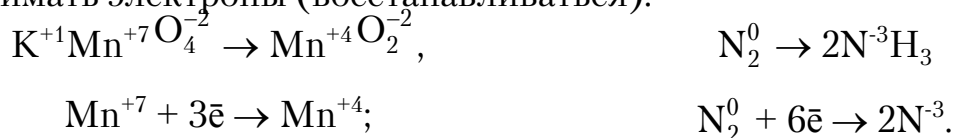
Восстановление – процесс присоединения электронов атомом, молекулой или ионом, приводящий к понижению степени окисления элемента:



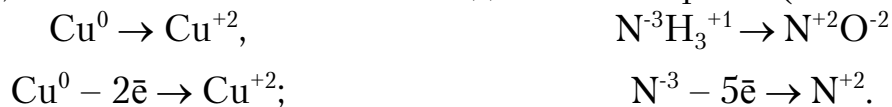
Атомы, молекулы, ионы, отдающие электроны, называются *восстановителями*, а принимающие – *окислителями*. В приведенных примерах Zn , H_2 , Fe^{+2} , Br^{-} – восстановители, а Mn^{+7} , O_2 , Fe^{+3} , Pb^{+4} – окислители.

Соединения, в которых химический элемент находится в высшей степени окисления, в окислительно-восстановительных реакциях мо-

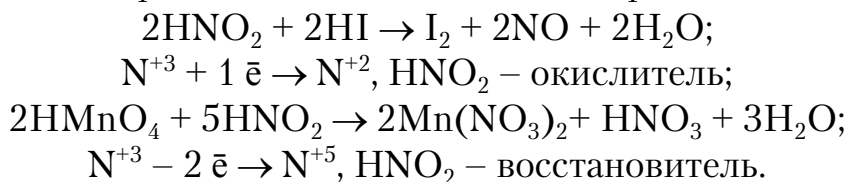
гут выступать только в качестве окислителя, то есть способны только принимать электроны (восстанавливаться):



Соединения, в которых химический элемент находится в низшей степени окисления, в ОВР могут выступать только в качестве восстановителя, то есть способны только отдавать электроны (окисляться):



Соединения, в которых химический элемент находится в промежуточной степени окисления, в ОВР могут в зависимости от условий выступать как в качестве окислителя, так и в качестве восстановителя, то есть способны принимать или отдавать электроны:



Высшая степень окисления химического элемента определяется в основном номером группы периодической системы, в которой находится элемент. Низшая степень окисления для металлов равна нулю, для неметаллов она определяется как разность между цифрой 8 и взятым с обратным знаком номером группы периодической системы, в которой находится элемент, или как разность между номером группы и цифрой 8. Например, для азота: $8-5=3$, низшая степень окисления минус 3, соединение – NH_3 (аммиак). Для серы: $8-6=2$, низшая степень окисления минус 2, соединение – H_2S (сероводород). Или $5-8=-3$, $6-8=-2$.

Для составления уравнений ОВР используют два метода: электронного и ионно-электронного баланса (метод полуреакций). В обоих методах учитывается, что в данной реакции:

- 1) сумма электронов, отдаваемых всеми восстановителями, должна быть равна сумме электронов, принимаемых всеми окислителями;
- 2) число одноименных атомов и функциональных групп должно быть одинаковым в левой и правой частях уравнения;
- 3) если в реакции участвуют атомы кислорода, то в реакции могут образовываться или расходоваться молекулы воды или гидроксогруппы – $(\text{OH})^-$.

Более простым является метод электронного баланса, который сводится к следующему:

1) записывают схему реакции, то есть указывают исходные и конечные вещества;

2) определяют и ставят над каждым химическим элементом в соединении степень окисления;

3) находят элементы, изменившие свои степени окисления, и под схемой записывают уравнения электронного перехода, определяя коэффициенты для окислителя и восстановителя по правилу нахождения наименьшего кратного;

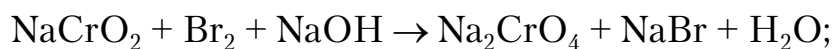
4) переносят полученные коэффициенты, уравнивающие число электронов в процессах окисления и восстановления, в схему реакции к соответствующим веществам;

5) методом подбора определяют коэффициенты для веществ, атомы элементов которых не изменяют свои степени окисления в ходе реакции;

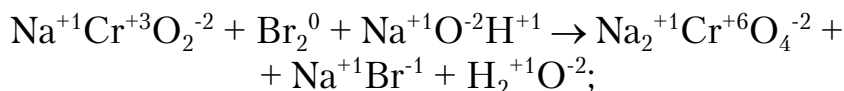
6) методом подбора уравнивают водород и кислород в левой и правой частях уравнения.

Используя метод электронного баланса, составим уравнение реакции между хромитом натрия (NaCrO_2) и бромом (Br_2) в щелочной среде:

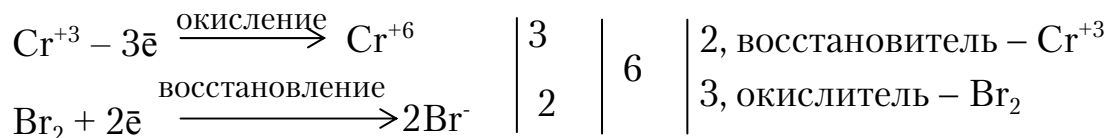
1) запишем схему ОВР:



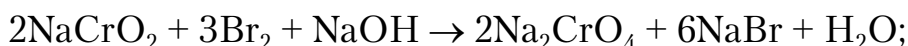
2) определим степени окисления элементов:



2) найдем элементы, изменившие свои степени окисления, и под схемой реакции запишем уравнения электронного перехода, определим коэффициенты для окислителя и восстановителя: наименьшее кратное $3 \cdot 2 = 6$; поэтому коэффициент в процессе окисления $6:2=3$, а в процессе восстановления $6:3=2$, то есть для Cr^{+3} коэффициент равен 2, а для $\text{Br}_2^0 - 3$:

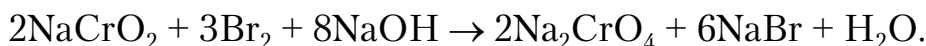


4) перенесем найденные коэффициенты в схему реакции:

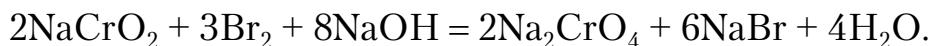


5) методом подбора определим коэффициенты для гидроксида натрия и воды, для чего сначала подсчитаем число Na^{+1} в левой (три) и

в правой (десять) частях схемы и поставим коэффициент 8 перед гидроксидом натрия:



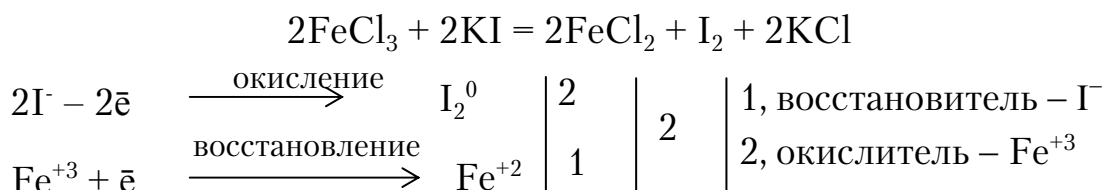
Затем считаем число атомов водорода в обеих частях схемы: слева число атомов водорода равно 8, а справа – 2, то есть перед водой поставим коэффициент 4. Проверим баланс по кислороду: $(2 \cdot 2) + (8 \cdot 1) = (2 \cdot 4) + (4 \cdot 1)$; $12 = 12$ и запишем ОВР в окончательном виде:



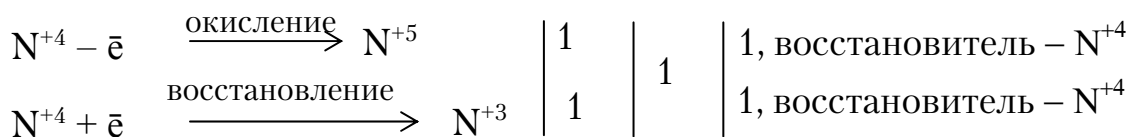
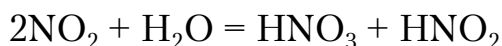
Различают следующие типы окислительно-восстановительных реакций:

- 1) межмолекулярные;
- 2) внутримолекулярные;
- 3) диспропорционирования;
- 4) контрпропорционирования.

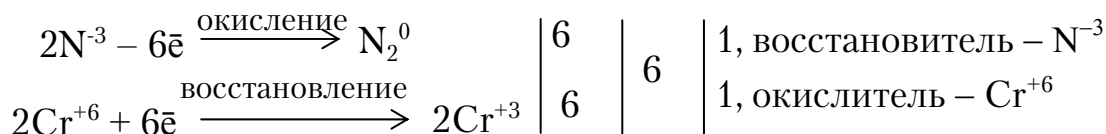
При проведении *межмолекулярных* окислительно-восстановительных реакций окислитель и восстановитель находятся в различных веществах, например:



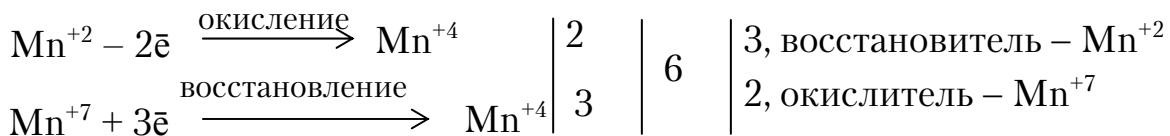
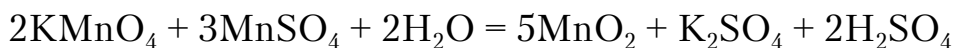
В реакциях *диспропорционирования* восстановитель и окислитель являются атомами одного элемента и содержатся в одном веществе. Примером служит взаимодействие оксида азота(IV) с водой; в этой реакции изменяется степень окисления только азота:



При проведении реакций *внутримолекулярного окисления-восстановления* окислитель и восстановитель содержатся в одном веществе, но являются атомами различных элементов. Пример – разложение дихромата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$:



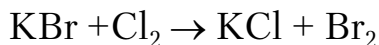
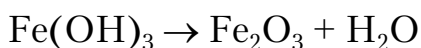
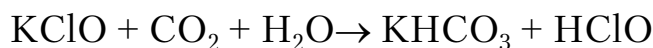
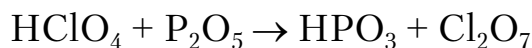
Реакция *контрпропорционирования* происходит путем изменения степени окисления атомов одного и того же элемента в разных соединениях. При этом образуется новое соединение, в котором степень окисления элемента оказывается промежуточной между его значениями в исходных соединениях:



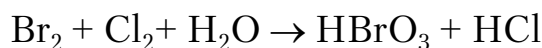
Контрольные вопросы и задания

201. Вычислите степень окисления атомов элементов, символы которых в формулах выделены чертой снизу, в следующих соединениях: $(\underline{\text{N}}\text{H}_4)_2\text{S}$, $\underline{\text{H}}\text{g}_2\text{Cl}_2$, $\text{K}_2\underline{\text{S}}_2\text{O}_8$, $\underline{\text{C}}\text{r}\text{O}_4^{2-}$, $\underline{\text{W}}_{12}\text{O}_{40}^{8-}$.

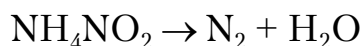
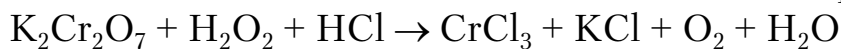
202. Определите, какие из приведенных реакций относятся к окислительно-восстановительным. Для выбранных вариантов составьте сбалансированные уравнения с помощью метода электронного баланса, укажите окислители и восстановители:

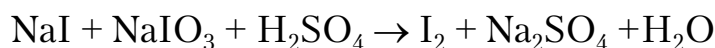


203. Определите степени окисления химических элементов в соединениях хлора: CaCl_2 , KClO , Cl_2 , $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$, NaClO_2 , HClO_4 . Составьте уравнения, применяя метод электронного баланса для следующих ОВР:

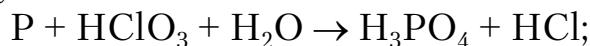


204. Укажите тип каждой окислительно-восстановительной реакции:



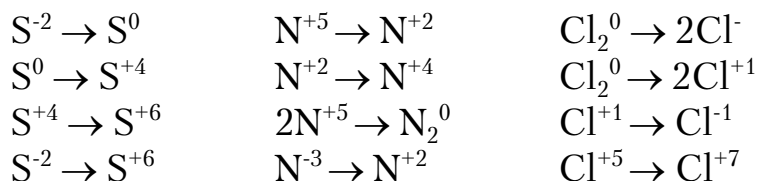


205. Составьте, применяя метод электронного баланса, уравнения следующих ОВР, указав окислители и восстановители:

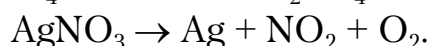
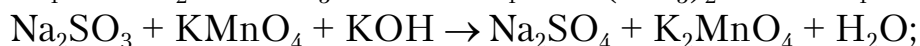
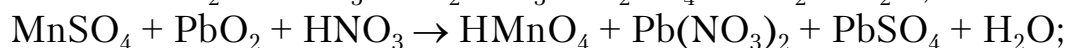
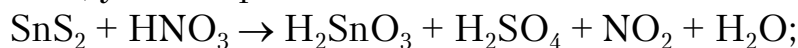


206. Определите, какие из перечисленных веществ (F_2 , Na , KMnO_4 , K_2CrO_4 , KClO_2 , SnCl_4 , NH_3 , KI , H_2S , HCl , HClO_4 , HNO_3 , H_2SO_4 , KNO_2 , Na_2SO_3 , H_2O_2) проявляют: а) только окислительные свойства; б) только восстановительные свойства; в) и окислительные, и восстановительные свойства.

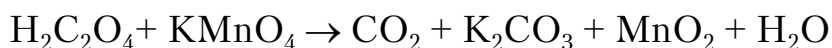
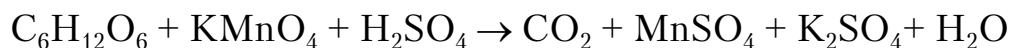
207. Составьте уравнения электронных переходов и укажите, какой процесс – окисление или восстановление – происходит в следующих реакциях:



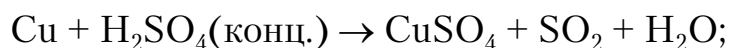
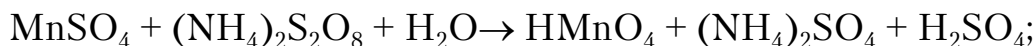
208. Используя метод электронного баланса, составьте уравнения следующих ОВР, указав процессы окисления и восстановления:

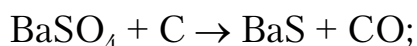


209. Определите степени окисления элементов в соединениях: CO_2 , CH_4 , C_2H_6 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, K_2CO_3 , C , NH_3 , N_2H_4 , NH_2OH , NaNO_2 , NO_2 , HNO_3 , N_2 , N_2O_3 . Составьте уравнения, применяя метод электронного баланса, для следующих ОВР:



210. Укажите окислитель и восстановитель в реакциях:





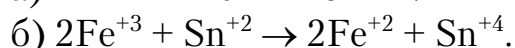
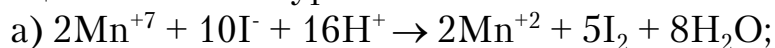
211. Определите, могут ли проходить окислительно-восстановительные реакции между веществами: $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ и HNO_3 , F_2 и H_2SO_4 , PH_3 и HBr ; KMnO_4 и KI ; KNO_2 и HI ; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и H_3PO_4 ; NH_3 и H_2S .

212. Используя метод электронного баланса, составьте уравнения для реакций марганца с разбавленными и концентрированными растворами серной кислоты, учитывая, что марганец в обоих случаях приобретает степень окисления +2, а в реакции с концентрированной серной кислотой выделяется сера.

213. Какие степени окисления возможны для хлора? Приведите примеры соединений хлора с этими степенями окисления и укажите, в каких соединениях хлор проявляет только окислительные, а в каких – только восстановительные свойства. Ответ поясните примерами реакций.

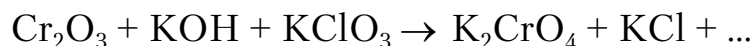
214. Используя метод электронного баланса, составьте уравнения для реакций взаимодействия магния с разбавленными и концентрированными растворами азотной кислоты, учитывая, что в первом случае азотная кислота превращается в оксид азота(I), а во втором случае – в аммиак, который с избытком кислоты образует соли аммония.

215. Окислительно-восстановительные реакции выражаются следующими ионными уравнениями:

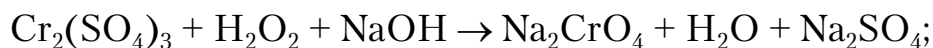
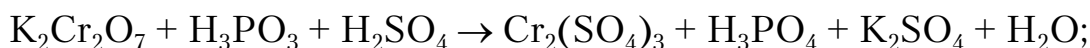


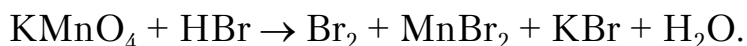
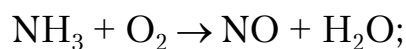
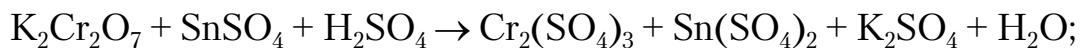
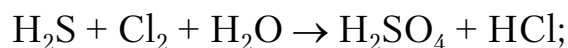
Составьте электронные уравнения. Для каждой реакции укажите окислитель и восстановитель, процесс окисления и восстановления.

216. Закончите уравнения окислительно-восстановительных реакций. Для каждой реакции укажите вещество-окислитель и вещество-восстановитель, процесс окисления и процесс восстановления. Расставьте коэффициенты.



217. Используя метод электронного баланса, составьте уравнения следующих ОВР, указав окислитель и восстановитель:





218. Какие степени окисления возможны для серы? Приведите примеры соединений серы с этими степенями окисления и укажите, в каких соединениях сера проявляет как окислительные, так и восстановительные свойства. Ответ поясните примерами реакций.

219. Используя метод электронного баланса, составьте уравнения для реакций железа с разбавленной азотной и концентрированной серной кислотами, учитывая, что в первом случае выделяется оксид азота(II), а во втором – оксид серы(IV). В полученных солях железо трехвалентно.

220. Используя метод электронного баланса, составьте уравнения для реакций цинка с разбавленными и концентрированными растворами серной кислоты, учитывая, что в первом случае выделяется газообразный водород, а во втором выпадает в осадок сера.

3.2. Электрохимические процессы

Процессы взаимного превращения химической и электрической форм энергии называются электрохимическими процессами.

В соответствии с определением все электрохимические процессы можно разделить на две группы:

1) процессы превращения химической энергии в электрическую (то есть процессы генерирования электроэнергии, происходящие в результате протекания в системе химических реакций). Эти процессы реализуются в гальванических элементах или химических источниках тока (ХИТ);

2) процессы превращения электрической энергии в химическую, то есть процессы, происходящие в системе под влиянием внешнего источника тока (электролиз).

Все электрохимические процессы протекают на *электродах*. На одном из них – *аноде* – происходит реакция *окисления*; на другом – *катоде* – реакция *восстановления*.

Отличительной чертой электрохимических процессов является пространственное разделение анодных (окисление) и катодных (восстановление) процессов. Все электрохимические процессы протекают в *электрохимических системах* (цепях). Электрохимическая система состоит из ионопроводящей среды, двух электродов и металлического проводника между ними (рис. 3.1).

Электроды (M_1 и M_2) – это проводники, имеющие электронную проводимость, – проводники I рода – находятся в контакте с электролитом (L).

Ионопроводящая среда (L) – электролит – является проводником II рода. Среда (L) представляет собой раствор или расплав одного или нескольких веществ, способных диссоциировать в том или ином растворителе.

Для обеспечения работы электрохимической системы электроды соединяются друг с другом металлическим проводником (M_2), называемым внешней цепью.

Таким образом, простейшая электрохимическая система представляет собой цепь последовательно соединенных проводников I и II рода.

Специфической особенностью электрохимических систем является то, что электрический ток через среду (L) переносится ионами, наделенными индивидуальными химическими свойствами, а в электродах – электронами, не имеющими отличительных химических свойств. Поэтому направленное перемещение одних только электронов, наблюдаемое в электрических цепях, не может обусловить каких-либо химических превращений веществ. Только последовательное участие ионов (имеющих индивидуальные свойства) и электронов в переносе тока может обеспечить протекание *электрохимического процесса*. В этом случае на границе раздела проводников с электронной и ионной проводимостью прохождение тока сопровождается химическим превращением веществ.

Реакция, протекающая на границе раздела электрод–электролит, называется *электродной реакцией*.

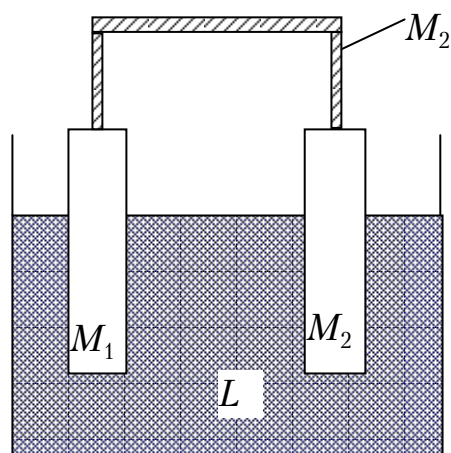


Рис. 3.1. Электрохимическая система

3.2.1. Электродный потенциал

Кристаллическая решетка металла построена из атомов и катионов металла, занимающих определенные места в узлах решетки, а свободные валентные электроны движутся между узлами решетки в виде так называемого электронного газа. В незаряженном куске металла число положительных зарядов катионов равно числу электронов электронного газа (рис. 3.2).

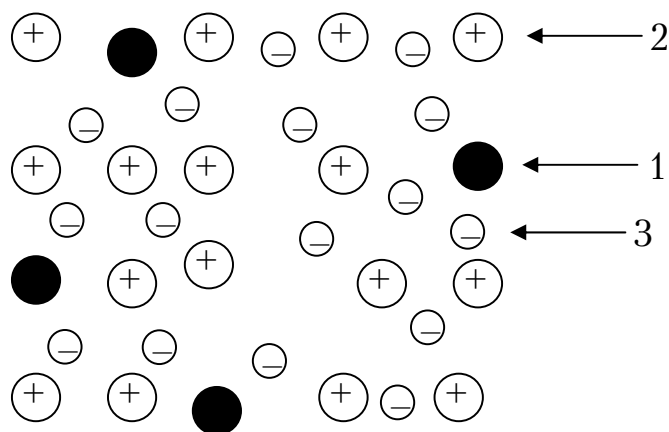


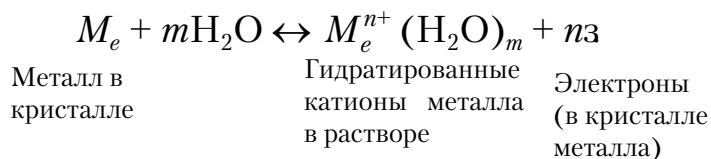
Рис. 3.2. Схематическое изображение кристаллической решетки металла: 1 – атомы металла; 2 – катионы металла; 3 – электроны

При погружении пластинки металла в воду или раствор его соли полярные молекулы воды, соответственно ориентируясь около катионов металла на поверхности пластинки, вытягивают их в раствор. При этом нарушается электрическая нейтральность металла и раствора.

Если в раствор перешли катионы металла (Me^{n+}), то заряд металла станет отрицательным, так как число катионов уменьшилось, в то время как число электронов осталось неизменным. Вместе с тем слой раствора у поверхности металла приобрел избыточный положительный заряд за счет перешедших в него катионов.

Кроме возможности перехода катионов металла в раствор существует еще возможность обратного их осаждения на поверхности металла; при этом гидратированный катион теряет гидратную оболочку и входит в кристаллическую решетку металла. По мере увеличения концентрации катионов в растворе, то есть с ростом положительного заряда раствора и отрицательного заряда металла, скорость растворения металла ($v_{\text{раств}}$) понижается, а скорость осаждения катионов металла ($v_{\text{осажд}}$) возрастает до тех пор, пока не наступит равновесие.

Когда $v_{\text{раств}} = v_{\text{осажд}}$ ($v_{\text{окисл}} = v_{\text{восст}}$),* наступит динамическое равновесие. При этом состояние металла можно выразить следующей схемой:



Или упрощенно:



Катионы, скопившиеся у поверхности металла в концентрации, отвечающей равновесию, не могут удалиться от нее в глубь раствора. Этому препятствует электростатическое притяжение между гидратированными катионами и избыточными электронами на поверхности металла. Вследствие притяжения образуется двойной электрический слой, схематически показанный на рис. 3.3, а**.

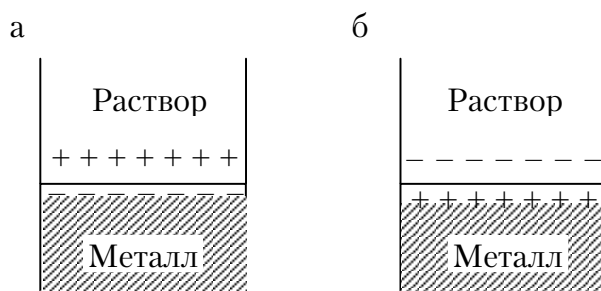


Рис. 3.3. Двойной электрический слой:
 а – раствор заряжен положительно, металл – отрицательно;
 б – раствор заряжен отрицательно, металл – положительно

Двойной электрический слой подобен плоскому конденсатору, одна из обкладок которого представляет собой заряженную поверхность металла, а другая – заряженный слой ионов в растворе у поверхности металла. Между разноименно заряженными обкладками и возникает разность, или скачок, потенциала $\Delta\phi$.

Образование такого двойного электрического слоя, как указано на рис. 3.3,а, обусловлено легкой окисляемостью металла; это характерно для активных металлов (Mg, Zn, Fe и т.д.).

У малоактивных металлов, таких, как Cu, Ag, Au, когда металл окисляется с трудом, часть гидратированных катионов металла, по-

* Переход ионов металла в раствор сопровождается потерей электронов атомами металлов, то есть является процессом *окисления*, обратный процесс – превращение гидратированных ионов металла в атомы – процессом *восстановления*.

** Фактически строение двойного электрического слоя является более сложным, чем указано на схеме.

теряя гидратную оболочку, способна войти в кристаллическую решетку металла, и заряд металла станет положительным за счет катионов, осажденных на пластинке. Оставшийся в растворе избыток анионов сообщит ему отрицательный заряд (рис. 3.3, б).

Любой металл, погруженный в раствор электролита, называют электродом.

Разность потенциалов между электродом и окружающей его водной средой обычно называют *электродным потенциалом металла* $\left(\varphi_{Me^{n+}/Me}\right)$.

Измерить абсолютную величину потенциала, возникшего на электроде, практически невозможно; поэтому вместо абсолютных потенциалов измеряют относительные, пользуясь для этого так называемыми электродами сравнения.

3.2.2. Стандартный водородный электрод

В качестве электрода сравнения для определения электродных потенциалов используется водородный электрод, потенциал которого условно принят равным нулю.

Водородный электрод относится к газовым, то есть к электродам, в которых один из реагентов находится в газообразном состоянии. Такой электрод состоит из платиновой пластины, контактирующей с газообразным водородом, находящимся под давлением 101 кПа, и раствором кислоты, в котором активность ионов водорода (a_{H^+}) равна 1 моль/л. Так как для протекания электродной реакции необходимы подвод и отвод электронов (\bar{e}), то газовые электроды содержат проводники I рода, которые непосредственно в реакции не участвуют и в ходе реакции не меняются. Обычно в качестве проводников I рода используются металлы инертные (Pt, Au) или неметаллы с электронной проводимостью, например графит.

При контакте платины с молекулярным водородом происходит адсорбция его на поверхности платины. Адсорбированный водород взаимодействует с молекулами воды и переходит в раствор в виде ионов H^+ , оставляя на платине электроны (\bar{e}). При этом платина заряжается отрицательно (-), а раствор – положительно (+). *Возникают двойной электрический слой (ДЭС) и разность потенциалов в нем.* Наряду с переходом ионов в раствор идет обратный процесс – образование молекул водорода (H_2).

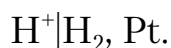
Равновесие на платине можно представить в виде:



Абсолютное значение потенциала водородного электрода не известно. Условно, по международному соглашению электрохимиков, потенциал водородного электрода принят равным нулю, то есть при стандартных условиях:

$$P_{\text{H}_2} = 101 \text{ кПа}, T = 298 \text{ К}, a_{\text{H}^+} = 1 \text{ моль/л}, \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0.$$

Условное обозначение водородного электрода:



Для определения потенциалов электродов составляют электрохимическую систему, одним из электродов которой является измеряемый, вторым – стандартный водородный электрод. Схему такого элемента записывают следующим образом: слева – H_2 -электрод, справа – измеряемый электрод. Например, схема для измерения потенциала цинкового электрода имеет вид:

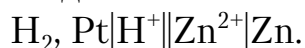


Схема элемента для измерения потенциала медного электрода:



ЭДС элемента равна разности потенциалов правого и левого электродов:

$$E = \varphi_{\text{пр}} - \varphi_{\text{л}}.$$

А так как потенциал левого электрода $\varphi_{\text{л}} = 0$, то ЭДС измеряемого элемента будет равна потенциалу правого электрода.

Таким образом, электродный потенциал – это ЭДС электрохимической системы, в которой справа расположен данный электрод, а слева – стандартный водородный электрод.

ЭДС водородно-цинкового элемента:

$$E = \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 - \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0.$$

ЭДС водородно-медного элемента:

$$E = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0.$$

Знак электродного потенциала (в соответствии с Международной конвенцией) будет отрицателен ($\varphi < 0$), если в паре со стандартным водородным электродом на нем будет происходить окисление, и положителен ($\varphi > 0$), если в паре со стандартным водородным электродом на нем будет происходить восстановление.

В табл. 3.1 в порядке возрастания алгебраических величин приведены значения стандартных потенциалов для ряда металлов: $\varphi_{Me^{n+}/Me}^0$.

φ^0 – это потенциал, измеренный при стандартных условиях: $T=298$ К, $P=101$ кПа и концентрации (активности) ионов металла, равной единице ($C_{Me^{n+}}=1$ моль/л).

Т а б л и ц а 3.1

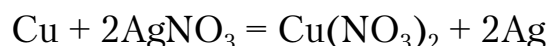
Стандартные электродные потенциалы некоторых металлов
(ряд напряжений металлов)

Элек- трод	Электродный процесс (реакция)	Нормальный электродный потенциал (φ^0), В	Элек- трод	Электродный процесс (реакция)	Нормальный электродный потенциал (φ^0), В
Li ⁺ Li	Li ⁺ + e ⁻ → Li	-3,01	Cd ²⁺ Cd	Cd ²⁺ + 2e ⁻ → Cd	-0,40
K ⁺ K	K ⁺ + e ⁻ → K	-2,92	Co ²⁺ Co	Co ²⁺ + 2e ⁻ → Co	-0,28
Ba ²⁺ Ba	Ba ²⁺ + 2e ⁻ → Ba	-2,90	Ni ²⁺ Ni	Ni ²⁺ + 2e ⁻ → Ni	-0,25
Ca ²⁺ Ca	Ca ²⁺ + 2e ⁻ → Ca	-2,87	Sn ²⁺ Sn	Sn ²⁺ + 2e ⁻ → Sn	-0,14
Na ⁺ Na	Na ⁺ + e ⁻ → Na	-2,71	Pb ²⁺ Pb	Pb ²⁺ + 2e ⁻ → Pb	-0,13
Mg ²⁺ Mg	Mg ²⁺ + 2e ⁻ → Mg	-2,36	H ⁺ H ₂	2H ⁺ + 2e ⁻ → H ₂	0,00
Al ³⁺ Al	Al ³⁺ + 3e ⁻ → Al	-1,66	Cu ²⁺ Cu	Cu ²⁺ + 2e ⁻ → Cu	+0,34
Mn ²⁺ Mn	Mn ²⁺ + 2e ⁻ → Mn	-1,18	O ₂ OH ⁻	2H ₂ O + O ₂ + 4e ⁻ → → 4OH ⁻	+0,41
Zn ²⁺ Zn	Zn ²⁺ + 2e ⁻ → Zn	-0,76	Ag ²⁺ Ag	Ag ²⁺ + 2e ⁻ → Ag	+0,80
Cr ³⁺ Cr	Cr ³⁺ + 3e ⁻ → Cr	-0,74	Hg ²⁺ Hg	Hg ²⁺ + 2e ⁻ → Hg	+0,79
Fe ²⁺ Fe	Fe ²⁺ + 2e ⁻ → Fe	-0,44	Pt ²⁺ Pt	Pt ²⁺ + 2e ⁻ → Pt	+1,19
			O ₂ H ₂ O	O ₂ + 4H ⁺ + 4e ⁻ → → 2H ₂ O	+1,23
			Au ³⁺ Au	Au ³⁺ + 3e ⁻ → Au	+1,50

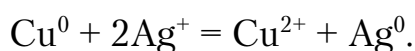
Следствия, вытекающие из ряда напряжений*

Электродные потенциалы металлов могут служить сравнительной количественной характеристикой их восстановительной и окислительной способности.

1. Каждый из находящихся в этом ряду металлов вытесняет из растворов их солей все металлы, которые следуют за ним:



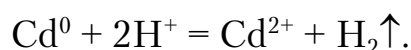
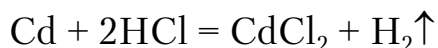
или



* Необходимо иметь в виду, что эти выводы справедливы лишь для стандартных условий.

При этом вытесняемый металл осаждается на поверхности вытесняющего.

2. Все металлы, стоящие в ряду напряжений до водорода (то есть имеющие отрицательный электродный потенциал), вытесняют газообразный водород из растворов кислот (H_2SO_4 разб., HCl , HBr , HI , CH_3COOH , H_3PO_4 и др., кроме HNO_3 и концентрированной H_2SO_4 , то есть кислот, в которых ионы водорода выполняют функцию окислителя) при $C_{\text{H}^+} = 1$ моль/л



3. Восстановительная способность атомов металлов (способность отдавать \bar{e}) уменьшается от начала к концу ряда.

4. Окислительная способность ионов металлов (способность присоединять \bar{e}) снижается от конца к началу ряда.

5. Ряд стандартных электродных потенциалов позволяет решить вопрос о направлении самопроизвольного протекания окислительно-восстановительных реакций.

Если из двух электродов составить электрохимическую цепь, то при работе электроны будут самопроизвольно переходить от отрицательного электрода к положительному, то есть от электрода с более низким значением потенциала к электроду с более высоким значением потенциала.

3.2.3. Уравнение Нернста

Величина равновесного потенциала зависит от следующих факторов:

- природы металла, то есть его химической активности;
- температуры среды;
- активности ионов металла в растворе;
- числа электронов, принимающих участие в электродной реакции.

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = f\left(\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0, T, a_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}, n_e\right).$$

В целом эта зависимость выражается уравнением Нернста:

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Me}^{n+}}}{a_{\text{Me}}}. \quad (3.1)$$

где R – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль·К);
 n_e – число электронов, принимающих участие в электродной реакции (или заряд иона металла);

T – температура, К;

$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0$ – стандартный электродный потенциал, характеризующий природу металла (то есть при $a_{\text{Me}^{n+}} = 1$ моль/л);

F – постоянная Фарадея, равная 96500 Кл/моль (экв);

Me^{n+}/Me – условная запись электрод–электролит, причем Me^{n+} – окисленная форма металла; Me – восстановленная форма.

Подставив в формулу Нернста числовые значения F , R и заменив натуральный логарифм на десятичный, а активность – на концентрацию* ($C_{\text{Me}^{n+}}, C_{\text{Me}}$), а также приняв при этом концентрацию металла равной 1, получим при $T = 298$ К:

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg C_{\text{Me}^{n+}}. \quad (3.2)$$

Например, для системы Zn^{2+}/Zn электродный потенциал выразится уравнением

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg C_{\text{Zn}^{2+}},$$

где $n = 2$ ($\text{Zn} - 2\bar{e} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+}$).

Если концентрация ионов цинка равна единице ($C_{\text{Zn}^{2+}} = 1$ моль/л), то ($\lg 1 = 0$) потенциал цинка становится равным его стандартному потенциалу:

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg 1 = \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0.$$

Таким образом, стандартный электродный потенциал представляет собой частный случай равновесного потенциала.

Если $C_{\text{Zn}^{2+}} = 0,001$ моль/л, то

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 + \frac{0,059}{2} \lg 0,001 = -0,847 \text{ В.}$$

Зависимость величины электродного потенциала от природы металла характеризуется величиной стандартного электродного потенциала (φ^0).

3.2.4. Электроды

В электрохимической практике различают электроды I, II рода, газовые и некоторые специальные.

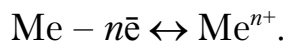
Электроды I рода – это полуэлементы, состоящие из металла, погруженного в раствор собственных ионов.

* Для более точных расчетов необходимо использовать активность, связь которой с концентрацией выражается уравнением: $a = fC$, где f – коэффициент активности.

Схема электрода:



Электродная реакция:



Уравнение Нернста для электродов I рода:

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg C_{\text{Me}^{n+}}. \quad (3.3)$$

Потенциал электрода I рода определяется концентрацией ионов металла.

Газовые электроды состоят из металлического проводника, контактирующего одновременно с газом и раствором, содержащим ионы этого газа. Металлический проводник служит для подвода и отвода электронов и является катализатором электродной реакции. Металлический проводник не должен посылать в раствор собственные ионы. Лучше всего удовлетворяют этому условию платина и другие инертные металлы.

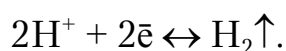
Так как в равновесных электродных реакциях газовых электродов участвуют газовые компоненты, то электродные потенциалы этих электродов зависят от парциальных давлений газов.

Водородный электрод состоит из платиновой пластины, контактирующей с газообразным водородом (H_2) и раствором кислоты (HCl , H_2SO_4).

Схема электрода:



Электродная реакция:



Уравнение Нернста для расчета потенциала:

$$\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2} = \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg \frac{a_{\text{H}^+}^2}{P_{\text{H}_2}}. \quad (3.4)$$

Учитывая, что $\lg a_{\text{H}^+} = -\text{pH}$, а $\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0$, получаем:

$$\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,0295 \cdot \lg P_{\text{H}_2} - 0,059 \text{ pH}, \quad (3.5)$$

где P_{H_2} – парциальное давление H_2 ;

a_{H^+} – активность ионов H^+ .

Потенциал водородного электрода становится меньше с увеличением давления водорода и pH.

Если $P_{\text{H}_2} = 1$ атм, то

$$\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \text{ рН.}$$

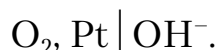
Пример. Определить потенциал водородного электрода в 0,001 М растворе серной кислоты.

Потенциал электрода определим по формуле

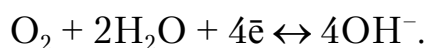
$$\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \text{ рН} = -0,059 \cdot 3 = -0,177 \text{ В}; \text{ рН} = -\lg 0,001 = 3.$$

Аналогичен водородному **кислородный электрод**, в котором металлический электрод (например платина) находится в равновесии с газообразным растворенным кислородом, а также продуктами его восстановления. На границе раздела платина–раствор создается двойной электрический слой; сам электрод при этом заряжается положительно.

Схема кислородного электрода:



В нейтральных и щелочных средах на электроде реализуется уравнение



Выражение равновесного потенциала кислородного электрода* имеет вид:

$$\varphi_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = 1,23 + 0,0147 \lg P_{\text{O}_2} - 0,059 \text{ рН.} \quad (3.6)$$

Потенциал кислородного электрода становится больше с увеличением давления кислорода и уменьшением рН.

Если $P_{\text{O}_2} = 1$ атм, то

$$\varphi_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = 1,23 - 0,059 \text{ рН.}$$

3.2.5. Гальванические элементы

Гальванический элемент – это преобразователь химической энергии (окислительно-восстановительной реакции) в электрическую энергию.

Электрическим током называют направленное перемещение электрических зарядов (электронов) по проводнику.

Чтобы получить электрический ток в проводнике, необходимо создать разность потенциалов на концах проводника. Так, например, если медную и цинковую пластинки погрузить в растворы их солей,

* Выводится аналогично уравнению (3.5) с учетом электродной реакции для кислородного электрода и с заменой a_{OH^-} посредством ионного произведения воды на рН.

разделенные пористой перегородкой, и затем внешние концы пластинок соединить проводником первого рода (внешняя цепь), то в проводнике получим направленный поток электронов от Zn (более активный металл) к Cu (менее активный металл) и одновременное перемещение анионов в электролите от медного электрода к цинковому (внутренняя цепь) (рис. 3.4).

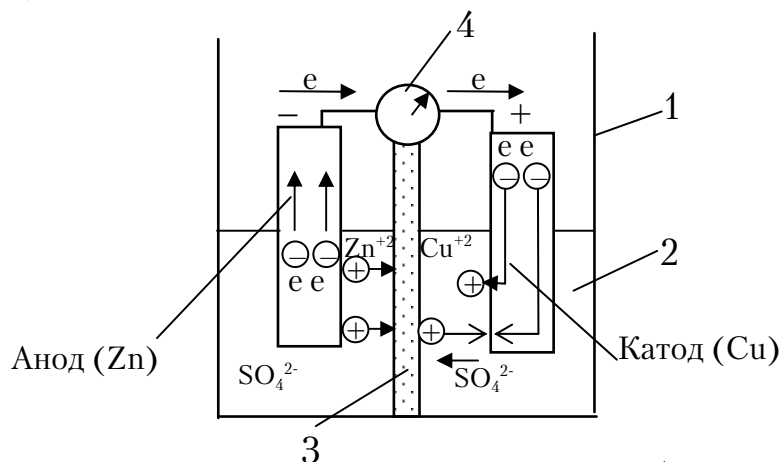


Рис. 3.4. Схема гальванического элемента Якоби–Даниэля:
1 – батарейный стакан; 2 – раствор электролита;
3 – пористая перегородка; 4 – гальванометр

Уход электронов с цинковой пластинки (анода) вызывает дальнейший переход его ионов в раствор – процесс окисления. На медной пластинке (катоде) одновременно происходит процесс восстановления ионов металла, находящихся в растворе. Следовательно, при работе гальванического элемента на электродах происходят следующие процессы:

на цинке (–) – аноде – окисление

$$\text{Zn}^0 - 2\bar{e} \rightarrow \text{Zn}^{2+}.$$

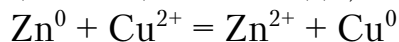
Цинк растворяется (концентрация ионов цинка повышается).

на меди (+) – катоде – восстановление

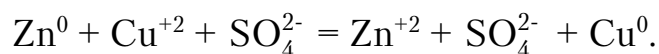
$$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}^0.$$

Выделяется металлическая медь (концентрация ионов меди понижается).

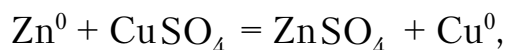
Сложив уравнения реакций на цинке и меди, получим:



или



Это уравнение равноценно суммарному уравнению реакции:



при которой гальванический элемент дает электрическую энергию (*токообразующая реакция*).

Замыкание внутренней цепи происходит следующим образом. Так как вследствие работы гальванического элемента около цинкового

электрода (в анолите*) создается избыток ионов Zn^{2+} и раствор заряжается положительно, а около медного (в католите*) – избыток SO_4^{2-} и раствор заряжается отрицательно, то возникает усиленная диффузия ионов SO_4^{2-} через пористую перегородку справа налево. Концентрация $ZnSO_4$ при этом повышается, а концентрация $CuSO_4$ – понижается.

Электроны всегда будут перемещаться по проводнику от электрода с меньшим значением потенциала (Zn) к электроду с бóльшим значением потенциала (Cu). Поэтому *отрицательным* полюсом гальванического элемента будет цинковый электрод, а *положительным* – медный.

Таким образом, действие всякого гальванического элемента основано на окислительно-восстановительных процессах, которые происходят на электродах и в результате которых создается разность потенциалов и возникают поток электронов от анода к катоду по внешней цепи и движение ионов в электролите: анионов – к аноду, катионов – к катоду.

Для того чтобы работал гальванический элемент, не обязательно погружать металлические пластинки в растворы их солей. Важно лишь наличие (в растворе электролита или на электроде) окислителя, который мог бы принять электроны, приходящие от отрицательного электрода на положительный.

Так, например, при погружении цинковой и медной пластин в раствор серной кислоты мы получим гальванический элемент (элемент Вольта), который можно использовать в качестве химического источника электрической энергии.

Для условного изображения гальванических элементов принята специальная форма записи, при которой все составляющие их вещества записываются подряд в одну строчку. Начинается запись с отрицательного электрода (анода), одна вертикальная черточка на схеме означает границу между металлом и раствором, а две линии – границу между растворами. Например, электрохимическая схема медно-цинкового гальванического элемента записывается следующим образом:



* Часть электролита, примыкающая к аноду, называется анолитом, а часть, примыкающая к катоду, – католитом.

3.2.6. Электродвижущая сила (ЭДС) гальванического элемента

Максимальная разность потенциалов электродов гальванического элемента называется *электродвижущей силой (ЭДС)* или напряжением.

Для расчета ЭДС гальванического элемента необходимо из потенциала электрода с большим значением (катод) вычесть потенциал электрода с меньшим значением (анод):

$$E = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}}, \quad (3.7)$$

где E – ЭДС;

$\varphi_{\text{к}}$ – потенциал катода;

$\varphi_{\text{а}}$ – потенциал анода.

Например, для вычисления ЭДС медно-цинкового гальванического элемента, когда металлы погружены в растворы их солей с концентрацией ионов 1 моль/л, надо из нормального электродного потенциала меди, равного +0,34 В (см. табл. 3.1), вычесть нормальный электродный потенциал цинка (-0,76 В):

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

где $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0, \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0$ – стандартные электродные потенциалы соответственно меди и цинка.

Чем дальше друг от друга расположены два металла в ряду напряжений, тем больше ЭДС построенного из них гальванического элемента. Так, если вместо цинкового электрода взять магниевый, то стандартная ЭДС (E^0) этого элемента составит:

$$E^0 = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - \varphi_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^0 = 0,34 - (-2,34) = 2,68 \text{ В}.$$

Пример. Вычислить ЭДС гальванического элемента, состоящего из цинкового электрода, погруженного в раствор нитрата цинка с молярной концентрацией ионов цинка, равной 10^{-4} моль/л, и серебряного электрода, погруженного в раствор нитрата серебра (10^{-2} моль/л). Составьте схему этого элемента. Напишите уравнения электронных процессов.

Решение. ЭДС (E) гальванического элемента определяется разностью потенциалов электродов, составляющих данный элемент:

$$E = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}}.$$

Электродные потенциалы серебра и цинка вычисляем по формуле Нернста:

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{\text{Me}^{n+}},$$

где φ^0 – стандартный потенциал металла (см. табл.3.1).

$$\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = +0,8 \text{ В}; \quad \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В.}$$

Таким образом,

$$\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = +0,8 \text{ В} + 0,59 \lg 0,01 = 0,8 + (-0,118) = 0,682 \text{ В};$$

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 \text{ В} + \frac{0,059}{2} \lg 0,0001 = -0,76 + (-0,118) = -0,878 \text{ В.}$$

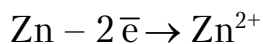
Исходя из значений потенциалов, цинк является анодом, серебро – катодом гальванического элемента.

ЭДС элемента:

$$E = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = 0,682 - (-0,878) = 1,5 \text{ В.}$$

Работу гальванического элемента определяют электродные реакции:

а н о д н а я



к а т о д н а я

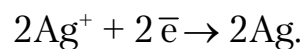


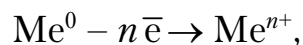
Схема элемента следующая: **(-) Zn|Zn(NO₃)₂||AgNO₃|Ag(+).**

3.2.7. Коррозия металлов

Коррозия – это самопроизвольный процесс разрушения металла под воздействием окружающей среды. В общем виде выражается следующей схемой:



По своей сути, коррозия – окислительно-восстановительный процесс, в котором металл всегда окисляется:



а агрессивный компонент (окислитель) восстанавливается:



Основная причина коррозии металлов и сплавов – их термодинамическая неустойчивость. Как правило, в природе встречаются в чистом виде только благородные металлы (Pt, Au, Ag и т.п.), остальные – в виде соединений с неметаллами (минералы, руды). Причина этого – большая химическая активность металлов по отношению к кислороду и другим неметаллическим элементам – сере, хлору, фосфору и т.п.

Для получения большинства металлов из их природных соединений необходимы затраты энергии. Энергия накапливается в металле как свободная энергия. Это и определяет термодинамическую неустойчивость металлов, то есть способность переходить в окисленное состояние, характеризующееся меньшей энергией. Коррозия сопровождается выделением энергии, причем переход этой энергии в тепло носит случайный характер (в пространстве и времени). Тепло рассеивается в пространстве, и практическое использование его невозможно. Продукты коррозии обычно тоже рассеиваются в пространстве.

Коррозионные процессы протекают, как правило, на границе раздела фаз при взаимодействии твердого вещества с газом или жидкостью, то есть взаимодействие происходит по гетерогенному типу.

В зависимости от условий взаимодействия металла со средой различают химическую и электрохимическую коррозию. Оба эти процесса представляют собой окисление металла.

3.2.7.1. Химическая коррозия металлов

При химической коррозии атом металла, окисляясь, отдает свои электроны непосредственно молекулам, атомам или ионам окислителя. Переход металла в окисленное состояние происходит одновременно с восстановлением окислителя (рис. 3.5). Примером химической коррозии может служить разрушение металлов при взаимодействии с сухими газами (O_2 , Cl_2 , SO_2 и др.), жидкими неэлектролитами (нефть, бензин и т.д.).

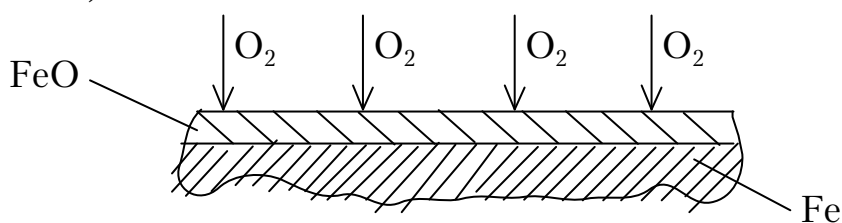
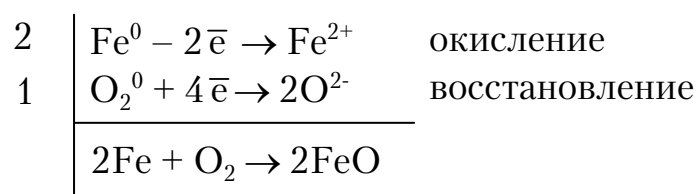


Рис. 3.5. Схема химической коррозии

На поверхности металла протекает процесс одновременного окисления железа и восстановления кислорода с непосредственным переходом электронов от атомов железа к молекулам кислорода.



Скорость химической коррозии определяется в основном свойствами металла, характером образующейся на его поверхности пленки продук-

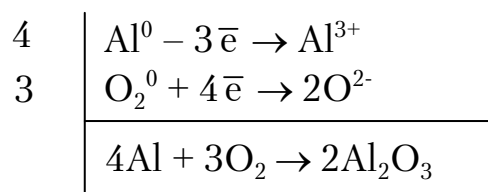
тов (в нашем примере – оксида железа). Чем плотнее структура такой пленки, тем медленнее молекулы окислителя проникают через нее к поверхности металла и тем меньше, соответственно, скорость коррозии. Например, оксиды железа обладают рыхлой структурой, не препятствующей диффузии молекул O_2 к поверхности металла. Поэтому железо (сталь, чугун) в атмосфере кислорода корродирует весьма интенсивно.

В то же время такие металлы, как Al, Mg, Zn, Cr, Ti, Be, Ni, Cu и некоторые другие, при взаимодействии с кислородом образуют плотные оксидные пленки, которые препятствуют диффузии молекул O_2 к поверхности металла. Поэтому такие металлы устойчивы в атмосфере кислорода.

Наряду со свойствами продуктов коррозии сильное влияние на скорость процесса оказывают температура и давление. С их повышением скорость коррозии обычно возрастает.

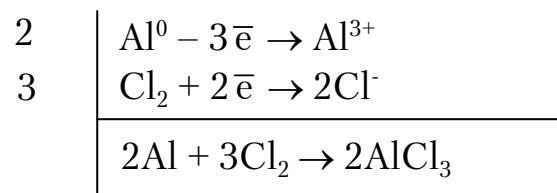
Пример. Почему алюминий и его сплавы устойчивы в среде кислорода, но быстро разрушаются в атмосфере хлора?

Решение. При соприкосновении с кислородом в зависимости от температуры и давления образуется оксид (металл тускнеет).



Образующийся слой оксида равномерно и плотно прилегает к металлу, изолируя его от дальнейшего проникновения окислителя. Надежность образующейся защитной пленки обусловлена ее эластичностью, хорошим сцеплением с металлом, близким с ним коэффициентом термического расширения и т.д.

В среде хлора также идет самопроизвольное окисление металла, однако рыхлый, растворимый продукт коррозии не защищает металл от дальнейшего разрушения.



3.2.7.2. Электрохимическая коррозия

Электрохимическая коррозия – это процесс разрушения металлов под действием электропроводной окружающей среды (электролита).

Поверхность любого реального металла или сплава* электрохимически гетерогенна (неоднородна), то есть имеет участки, различающиеся по величине электродного потенциала. Поэтому в большинстве практических случаев протекание коррозии характеризуется локализацией анодного (окисление) и катодного (восстановление) процессов на различных участках поверхности металла.

Таких участков на поверхности металла может быть много (до сотни на 1 м^2 поверхности металла – это микроэлектроды). Такие электроды – микропары (анод–катод) – начинают функционировать при контакте металла с влажной средой, что со временем приводит к разрушению металла.

Причины образования таких микропар самые разнообразные: неоднородность металлической фазы, жидкой фазы и физических условий. Среди причин, вызывающих неоднородность поверхности металла следует отметить неоднородность самого металла: химическую или физическую.

Химическая неоднородность обусловлена в основном составом сплава или примесями в металле. Например, наиболее распространенные в технике сплавы на основе железа – **стали** – могут содержать такие компоненты, как хром, никель, углерод и т.д., потенциалы которых выше потенциала железа. Такие компоненты сплава в процессе коррозии обычно являются катодами. Причем разность потенциалов (ΔE) на поверхности металла в этом случае может достигать 1 В.

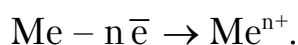
Физическая неоднородность поверхности металла определяется многими факторами, в том числе микрошероховатостью поверхности (ΔE в этом случае составляет 0,01-0,1 В) и внутренними напряжениями в металле.

Физические условия протекания процесса коррозии, такие как скорость движения электролита, его состав, давление, температура и т.д., также могут изменить потенциалы на различных участках поверхности металла. (Вклад ΔE в этом случае составляет примерно от 0,01 до 0,5 В.)

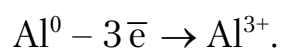
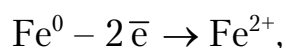
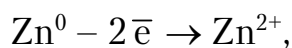
В процессе работы микропар анод–катод протекают одновременно два электродных процесса.

* Сплав – это система, содержащая основной металл и различные добавки для улучшения физико-химических свойств металла, а также – примеси, сопутствующие получению сплава.

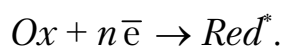
Анодный – процесс перехода ионов металла в раствор; электроны (e^-) при этом остаются на поверхности металла и могут свободно перемещаться внутри металла, попадая на катодную поверхность.



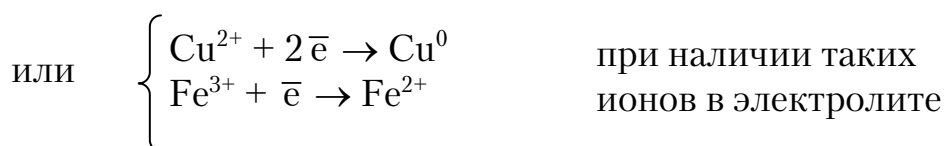
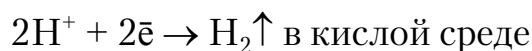
Например:



Катодный – потребление избыточных электронов атомами или молекулами окислителя:



Например,



Оба указанных процесса протекают сопряженно, и замедление одного из них приводит к торможению другого.

Материальный эффект процесса коррозии – разрушение металла – обычно проявляется на аноде.

Схема процесса коррозии в кислой среде, где окислителем являются ионы водорода, показана на рис. 3.6.

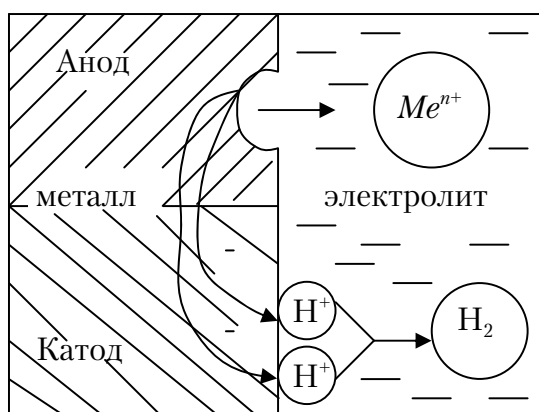
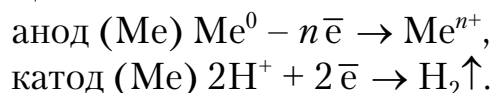


Рис. 3.6. Схема коррозионного процесса в кислой среде

* Ox – окислитель в окружающей среде, Red – восстановленная форма окислителя.

Условное обозначение: $(-) \text{Me} \mid \text{электролит, H}^+, \text{pH} < 7 \mid \text{Me} (+)$.

Электродные реакции:



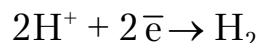
Таким образом, суммарный процесс коррозии складывается из трех стадий, включающих:

- 1) анодный процесс;
- 2) перемещение зарядов в проводниках (в металле и электролите);
- 3) катодный процесс.

Возможность протекания электрохимического коррозионного процесса определяется условиями, аналогичными для работы гальванического элемента, то есть ЭДС должна быть больше нуля ($E > 0$). В этом случае $\varphi_{\text{анода}} < \varphi_{\text{катада}}$. Следовательно, процесс коррозии возможен, если потенциал металла меньше потенциала окислителя: $\varphi_{\text{Me}} < \varphi_{\text{Ox}}$.

Различают коррозию с водородной и кислородной деполяризацией:

1. При коррозии с водородной деполяризацией на катоде происходит процесс восстановления ионов водорода:



Такой коррозионный процесс называется водородной деполяризацией.

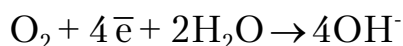
Водородная деполяризация описывается уравнением

$$\varphi_{\text{H}_2}^0 = -0,059 \text{ pH}.$$

В нейтральной среде ($\text{pH}=7$) водородный потенциал будет равен $\varphi_{\text{H}_2}^0 = -0,41$ В. Это значит, что ионы водорода, находящиеся в воде и в нейтральных водных средах, могут окислять только те металлы, потенциал которых меньше $-0,41$ В. Эти металлы расположены в ряду напряжений до кадмия. Однако кадмий и металлы, близкие к нему (Al, Ti, Cr и др.), имеют на своей поверхности защитную оксидную пленку, препятствующую взаимодействию этих металлов с водой.

2. Катодный процесс с кислородной деполяризацией заключается в ионизации кислорода на катоде. Конечные продукты ионизации кислорода будут различными в зависимости от кислотности среды:

в нейтральной и щелочной среде:



в слабокислой среде:



Потенциал, отвечающий кислородной деполяризации, описывается уравнением

$$\varphi_{\text{O}_2}^0 = 1,229 - 0,059 \text{pH}$$

В нейтральных средах (pH=7) он будет иметь значение $\varphi_{\text{O}_2}^0 = 1,229 - 0,059 \cdot 7 = 0,8 \text{ В}$.

Растворимый в воде или нейтральном водном растворе кислород может окислять те металлы, электродный потенциал которых меньше 0,8 В. Эти металлы расположены в ряду напряжений от его начала до серебра.

Рассмотрим механизм электрохимической коррозии на примере разрушения железа, содержащего примеси меди, в среде электролита (рис. 3.7).

Как известно, на любом металлическом электроде, погруженном в раствор электролита, возникает избыточный отрицательный заряд, вызванный растворением металла и переходом его ионов (Me^{n+}) в раствор. Если два таких электрода соединить металлическим проводником, то образуется гальванический элемент, в котором электроны движутся от электрода с меньшим потенциалом (анода) к электроду с большим потенциалом – катоду (рис. 3.7,а). Коррозионный гальванический элемент отличается от обычного только тем, что в нем электроды не соединены проводником, а находятся в непосредственном контакте (рис. 3.7,б). При этом, как правило, металл с меньшим значением стандартного электродного потенциала окисляется (является анодом), а металл с большим стандартным потенциалом является катодом. В нашем примере анодом служит железо $E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}$, а катодом – медь

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,34 \text{ В}.$$

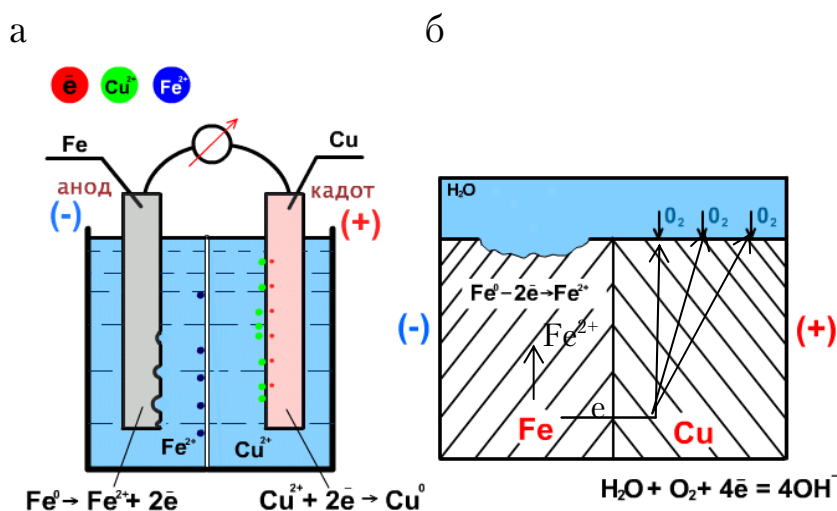
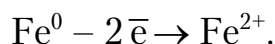
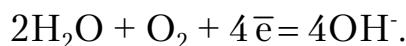


Рис. 3.7. Схема электрохимической коррозии:
 а – обычный железомедный гальванический элемент;
 б – короткозамкнутый коррозионный гальванический элемент

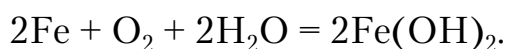
Независимо от характера электролита, *анодный процесс* в данном случае выражается уравнением:



Катодный процесс при электрохимической коррозии определяется характером электролита. Например, при атмосферной коррозии в нейтральной среде электролитом служит вода, а окислителем – растворенный в ней кислород:



Суммарное уравнение процесса атмосферной коррозии железа в нейтральной среде выглядит следующим образом:



Под действием кислорода $\text{Fe}(\text{OH})_2$ окисляется в гидроксид железа(III), который модифицируется затем в ржавчину:

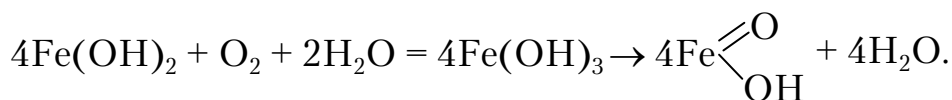


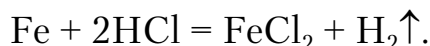
Схема короткозамкнутого коррозионного элемента в данном случае выглядит так:



В кислой среде (например в растворе HCl) образуется коррозионный гальванический элемент



где окислителем являются ионы H^+ . Суммарный процесс коррозии железа в соляной кислоте выразится уравнением



Электродные реакции: анод (Fe): $\text{Fe} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$,
 катод (Cu): $2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2 \uparrow$.

Роль меди в рассматриваемом примере сводится к переносу электронов от атомов железа к окислителю. При этом необходимо подчеркнуть, что в результате такого участия меди в процессе коррозия железа протекает значительно интенсивнее, чем разрушение чистого металла в той же среде.

Роль катода в коррозионном элементе могут играть не только примеси более пассивного металла. В техническом железе катодом могут служить, например, зёрна цементита (Fe_3C) или углерода.

К возникновению коррозионных гальванических пар электродов может привести неодинаковый доступ кислорода к разным участкам

поверхности металла (**эффект дифференциальной аэрации**). При этом у активных металлов (Fe, Zn и др.) анодом является участок, к которому доступ кислорода затруднён, а катодом – участок, лучше снабжаемый кислородом. Для менее активных металлов (Pb, Cu) наблюдается обратная картина: анод – это участок, лучше снабжаемый кислородом, а катод – участок с пониженным содержанием кислорода.

Эффект дифференциальной аэрации наблюдается в почве с разной проницаемостью кислорода (например, глина, песок) и приводит к разрушению трубопроводов, деталей строительных сооружений. Результатом этого эффекта в морской и речной воде является коррозия металлической обшивки судов (коррозия по ватерлинии).

Скорость электрохимической коррозии зависит от большого числа факторов, и прежде всего от химических свойств металла и продуктов его коррозии. Металлы, образующие нерастворимые в электролите продукты окисления с плотной структурой, корродируют медленно, так как при этом происходит изоляция металла от агрессивной среды. Например, металлы, образующие амфотерные оксиды и гидроксиды, интенсивно корродируют в кислых и щелочных средах: в этих электролитах оксидная или гидроксидная плёнка легко растворяется. Эти металлы устойчивы только в нейтральных растворах (к ним относятся Al, Sn, Pb).

Металлы, образующие основные оксиды, устойчивы в щелочных средах и легко разрушаются в кислых (Ni, Co, Cd).

Обычно более устойчивы к коррозии металлы с однородной структурой, содержащие мало примесей, не имеющие внутренних напряжений. И, наоборот, металлические конструкции, работающие под нагрузкой, изготовленные из металла, содержащего значительное количество примесей, более подвержены коррозии. Увеличивает скорость электрохимической коррозии и присутствие в электролитах веществ, повышающих их электропроводность, а также соединений, которые препятствуют образованию на поверхности металла защитной плёнки из продуктов реакции. К последним относятся вещества, содержащие ионы хлора: NaCl, KCl и т.п. Активирующее действие ионов хлора на коррозию металлов объясняется тем, что они, адсорбируясь на поверхности металла, препятствуют образованию сплошной защитной плёнки оксида или гидроксида. По этой причине многие металлы быстро разрушаются в морской воде.

Пример. Подземный трубопровод переходит из глинистых почв в песчаные. Где будет разрушаться стальная труба?

Разрушение трубы будет происходить на анодном участке, то есть там, где концентрация окислителя меньше. Почва содержит растворен-

ный кислород и другие окислители. Из-за неравномерной аэрации анодными участками будут те, что находятся в глине, катодными – в песке, где облегчен доступ окислителя к металлу.

3.2.7.3. Пассиваторы и активаторы коррозии металлов

Пассивность – это состояние относительно высокой коррозионной стойкости металлов, вызванное замедлением анодной реакции растворения металла. Металл, находящийся в пассивном состоянии, практически не корродирует; например, скорость коррозии хрома (Cr) в пассивном состоянии уменьшается на 5-6 порядков (почти в миллион раз).

Пассивность металлов обычно вызывается окисными плёнками. Например, такой активный металл, как алюминий, на воздухе покрывается плотной эластичной оксидной пленкой Al_2O_3 , которая защищает его от дальнейшей коррозии.

Вещества, вызывающие пассивность металлов, называют *пассиваторами*.

Пассивное состояние обычно наступает при контакте металлов с сильными окислителями. Так, например, холодная концентрированная азотная кислота (HNO_3) пассивирует, вызывая образование оксидной защитной пленки, такие металлы, как Al, Fe, Cr. В качестве окислителей в технике часто используют ионы CrO_4^{2-} , $Cr_2O_7^{2-}$, MnO_4^- , NO_2^- в виде натриевых или калиевых солей. Для некоторых металлов окислителем может быть и вода, например для титана.

Если образовавшаяся на поверхности металла плёнка рыхлая и легко отделяется от металла, то она не проявляет защитных свойств, напротив, значительно усиливает коррозию. Такая плёнка образуется, например, на поверхности железа при окислении его во влажном воздухе.

Состояние повышенной реакционной способности поверхности металла – *активное состояние*. Оно обусловлено разрушением защитных плёнок и усилением анодного процесса коррозии. Вещества, усиливающие коррозию металлов, называют *активаторами*. Активаторы обычно способствуют разрушению или разрыхлению защитной плёнки, усиливая этим коррозию металла. Например, при наличии в растворе ионов хлора, последние адсорбируются на поверхности металла, разрушая защитную пленку, так как хлориды металлов растворимы в воде. Действием ионов Cl^- объясняется быстрое разрушение большинства металлов в морской воде.

Активаторами коррозии алюминия являются соли ртути, металлическая ртуть. Так, если смочить очищенную пластинку алюминия

раствором соли ртути, то образуется ртутная амальгама – сплав алюминия со ртутью. От амальгамированной поверхности плёнка Al_2O_3 (AlOOH) отслаивается и перестаёт выполнять свои защитные свойства. Поэтому оставленная на воздухе пластинка быстро покрывается рыхлыми хлопьями $\text{Al}(\text{OH})_3$ – продуктом коррозии алюминия. Кроме того, коррозия усиливается за счёт контакта Al с малоактивным металлом – Hg .

3.2.7.4. Методы защиты металлов от коррозии

Для защиты металлов от коррозии применяют разнообразные способы, учитывающие особенности металла и условия его эксплуатации.

Все виды защиты можно классифицировать так:

- повышение устойчивости металла к коррозии;
- изоляция поверхности металла от окружающей среды;
- обработка коррозионной среды;
- электрохимическая защита металлов.

Повышение устойчивости металла

К числу мер, повышающих устойчивость металлов, можно отнести коррозионно-стойкое легирование и термообработку.

Легирование – это введение в состав сплава добавок металлов или неметаллов для улучшения определенных технологических свойств, таких, как механическая прочность, пластичность, жаростойкость, коррозионная стойкость и др. Например, для повышения коррозионной стойкости сталей* используют добавки хрома, никеля, молибдена, кремния и др.

Стали систем $\text{Fe} - \text{Cr}$; $\text{Fe} - \text{Cr} - \text{Ni}$; $\text{Fe} - \text{Cr} - \text{Mo}$ называют «нержавеющими» сталями. Однако этот термин условный и не означает абсолютной стойкости сплавов в агрессивных средах.

Так, пассивируемость сталей, а следовательно, и коррозионная стойкость хромистых сталей (системы $\text{Fe} - \text{Cr}$) возрастает с ростом окислительных свойств среды.

В неокислительных средах, например в растворах HCl или разбавленной H_2SO_4 , эти сплавы неустойчивы, так как защитная пассивная пленка на металле не образуется в этих средах.

* Стали – это сплавы на основе железа.

Изоляция поверхности металла от окружающей среды

Изоляцию поверхности металла от окружающей среды осуществляют с помощью тонкослойных покрытий. К таким покрытиям относятся:

- 1) металлические покрытия;
- 2) неметаллические неорганические покрытия;
- 3) неметаллические органические (лакокрасочные) покрытия.

Выбор того или иного вида покрытия определяется сроками эксплуатации изделий и скоростью коррозии.

Металлические покрытия. Нанесение защитных металлических покрытий – один из самых распространенных методов защиты металлов. Эти покрытия не только защищают от коррозии, но и придают металлу некоторые функциональные свойства: твердость, износостойкость, электропроводность, паяемость, отражательную способность и т.п.

По способу защитного действия металлические покрытия делятся на анодные и катодные.

К а н о д н ы м относят покрытия металлами, потенциал которых меньше потенциала основного (защищаемого) металла, то есть в паре с защищаемым металлом покрытие является анодом.

Например, в качестве анодного покрытия для железа (стали) используют цинк, кадмий.

Такие покрытия защищают металл механически и электрохимически, так как при наличии дефектов в покрытии (поры, царапины, сколы и т.д.) происходит разрушение металла покрытия (рис. 3.8, а).

К к а т о д н ы м относят покрытия металлами, потенциал которых больше потенциала основного металла, то есть в паре с защищаемым металлом покрытие является катодом. Например, для железа (стали) используют покрытия оловом, никелем, серебром, медью и т.д.

На практике из числа указанных покрытий широко применяется **Sn** (белая жечь). Для защитно-декоративных целей используют **Cu**, **Ag**, **Ni**, **Au** и др.

Такие покрытия защищают металл только механически. Малейшее повреждение катодного покрытия и обнажение основного металла ведет к усиленной коррозии защищаемого металла (рис. 3.8, б).

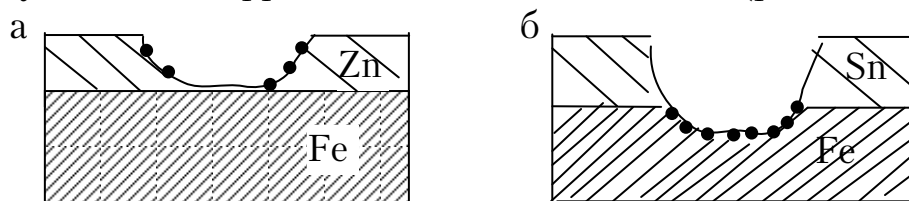


Рис. 3.8. Схема процесса коррозии при нарушении целостности металлических покрытий на железе:
а – цинкового (анодное покрытие); б – луженого (катодное покрытие)

Следует отметить, что, пока слой, покрывающий металл, полностью изолирует его от окружающей среды, принципиального различия между катодными и анодными покрытиями нет, так как они чисто механически мешают среде взаимодействовать с металлом. Только при нарушении целостности покрытия создаются условия для возникновения и работы коррозионных гальванических пар.

Неметаллические неорганические покрытия. Большинство металлов окисляется кислородом воздуха с образованием поверхностных оксидных пленок. Однако эти пленки не всегда обеспечивают защиту от коррозии.

Методами химической или электрохимической обработки можно создать на поверхности металла искусственные пленки, которые обладают значительно более высокой коррозионной стойкостью, чем основной металл.

Существуют различные методы получения таких неметаллических пленок, различающихся химическим составом.

Наиболее распространены *оксидные* и *фосфатные* пленки. По защитным свойствам такие пленки уступают металлическим покрытиям, но при дополнительной обработке их пассивирующими составами или лакокрасочными материалами они значительно повышают коррозионную стойкость металлов и сплавов.

Оксидная пленка хорошо защищает *алюминий и его сплавы* от атмосферной коррозии; служит хорошим грунтом под лакокрасочное покрытие; хорошо окрашивается в различные цвета, что позволяет использовать ее для декоративных целей; легко пропитывается лаками, маслами, что увеличивает ее защитные свойства.

Пленка отличается достаточной твердостью, хорошо сопротивляется механическому износу и обладает высокими электроизоляционными свойствами.

Оксидная пленка образуется на поверхности алюминия в результате анодного окисления



Оксидное покрытие на стали состоит из магнитного оксида железа, получающегося в результате последовательных превращений:



Толщина такой пленки невелика и составляет 1,0-1,5 мкм.

Защитные свойства оксидной пленки на сталях невысоки; поэтому область применения таких покрытий ограничена.

Лакокрасочные покрытия. Защита металлов с помощью лакокрасочных покрытий – один из самых распространенных способов борьбы

с коррозией. Лакокрасочные покрытия (ЛКП) дешевы и доступны, имеют простую технологию нанесения на поверхность, легко восстанавливаются в случае повреждения, отличаются разнообразием внешнего вида и цвета.

Однако такие покрытия имеют невысокую прочность и недостаточную стойкость в водной среде.

Защитное действие лаков и красок заключается в создании на поверхности металла сплошной пленки, которая препятствует его взаимодействию с окружающей средой.

Обработка коррозионной среды

Удаление агрессивных компонентов из коррозионной среды. Во многих случаях для защиты оборудования и металлических конструкций от коррозии можно ограничиться изменением коррозионной среды, в частности удалением из нее наиболее агрессивных компонентов, ускоряющих процессы коррозии.

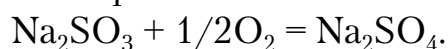
Изменения коррозионной среды можно достигнуть следующими способами:

– удалением кислорода и окислителей с помощью деаэрации раствора, насыщения его азотом или добавления в него поглотителей кислорода;

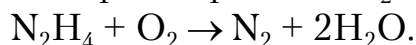
– удалением кислот и растворенного углекислого газа путем нейтрализации раствора гашеной известью (гидроксидом кальция) или гидроксидом натрия;

– удалением из воды воздуха, твердых частиц и агрессивных компонентов с помощью фильтрации или адсорбции.

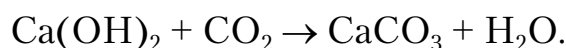
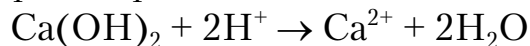
Для снижения концентрации растворенного кислорода используется гидразин или сульфит натрия:



Взаимодействие гидразина с растворенным O_2 идет по схеме



Избыток водородных ионов и растворенный в воде углекислый газ удаляют из раствора при нейтрализации гашеной известью $\text{Ca}(\text{OH})_2$:



Ингибиторы коррозии – это вещества, которые заметно уменьшают скорость коррозии металла при введении их в коррозионную среду в небольших количествах.

Защиту ингибиторами применяют в системах с постоянным или малоизменяемым объемом коррозионной среды, например, в резервуарах, цистернах, паровых котлах, системах охлаждения, при кислотном травлении металлов, а также при хранении и транспортировке металлических изделий.

Механизм действия большинства ингибиторов заключается в изменении состояния поверхности металла вследствие адсорбции ингибитора на его поверхности или образования с катионами металла труднорастворимых соединений. При этом происходит экранирование анодных или катодных (или тех и других одновременно) участков поверхности и исключение их из коррозионного процесса. Соответственно этому ингибиторы по их действию делят на *катодные*, *анодные* и *смешанные*.

По химической природе ингибиторы делятся на органические и неорганические.

Неорганические ингибиторы. В качестве неорганических ингибиторов используют соединения, содержащие катионы: Ca^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , As^{3+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} (катодные ингибиторы) или анионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-} , NO_2^- , CO_3^{2-} , SiO_3^{2-} , PO_4^{3-} (анодные ингибиторы). Эти ингибиторы наиболее эффективны в нейтральных и щелочных средах.

Органические ингибиторы – это соединения в основном смешанного действия, то есть они воздействуют на скорость как катодной, так и анодной реакции. Эти ингибиторы чаще применяют при кислотном травлении металлов для очистки последних от ржавчины, окалина, накипи и для защиты от коррозии металлических емкостей, предназначенных для перевозки и хранения кислот. К органическим ингибиторам относятся тиомочевина, уротропин, производные аминов.

Электрохимические методы защиты

В промышленности часто применяют так называемую *протекторную защиту*, пригодную в тех случаях, когда защищаемая конструкция (например корпус судна, подземный трубопровод) находится в среде электролита (морская, почвенная вода). Для осуществления протекторной защиты используют специальный анод-протектор (например цинковая пластина, магниевые сплавы и т.д.) с более отрицательным потенциалом, чем потенциал металла защищаемой конструкции. Если соединить проводником тока В (рис. 3.9, а) защищаемую конструкцию А и протектор Б, то последний будет разрушаться и тем самым предохранять от коррозии конструкцию А. Часто метод протекторной защиты применяют, используя серию анодов.

Электрозащита отличается от протекторной тем, что защищаемая конструкция А (рис. 3.9, б), находящаяся в среде электролита (почвенная вода), присоединяется к катоду внешнего источника электричества В. В ту же среду помещают кусок старого металла Б (металлолом), присоединяемый к аноду внешнего источника постоянного тока В. Поддерживая постоянное оптимальное напряжение, специально подбираемое для каждого случая, предохраняют конструкцию от коррозии.

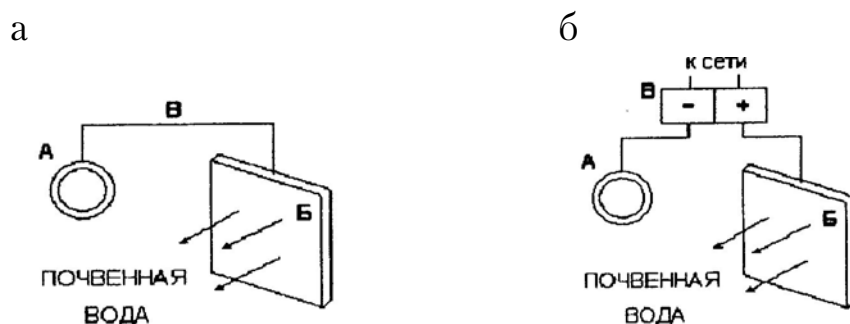


Рис. 3.9. Способы защиты от коррозии:
а – схема протекторной защиты; б – схема электрической защиты

Пример. Стальная конструкция находится в речной воде. Какой металл целесообразнее выбрать в качестве протектора: Al, Mg, K или Pb?

Все технические металлы неоднородны, то есть на поверхности имеются анодные и катодные участки. Назначение протектора в том, чтобы анодные участки на поверхности превратились в катодные; таким образом, вся защищаемая конструкция станет катодом, а анод (протектор) будет разрушаться. Следовательно, эффективность процесса обусловлена: а) максимальной разностью потенциалов металла конструкции и металла протектора; б) электропроводностью среды (образующийся гальванический элемент не будет «работать» в дистиллированной воде); в) экономичностью процесса.

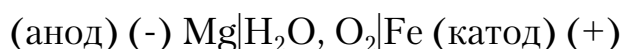
Расположим металлы по величине их стандартного электродного потенциала.

	K	Mg	Al	Fe	Pb
$E^0, \text{В}$	-2,92	-1,55	-1,30	-0,44	-0,13

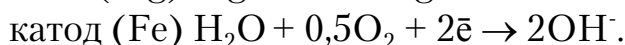
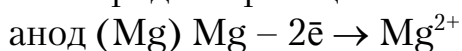
Свинец не может быть протектором, так как он имеет больший потенциал, чем железо. E (ЭДС) максимальна для калия и железа, но калий чрезвычайно химически активен и мягок, поэтому не годится для защиты стали в воде. Остаются алюминий и магний, близкие по своим потенциалам и более отрицательные, чем железо. Предпочтение следует отдать магнию, так как алюминий быстро пассивируется в

нейтральной среде (что будет тормозить его анодное растворение при «работе» в качестве протектора).

Схема коррозионного гальванического элемента:

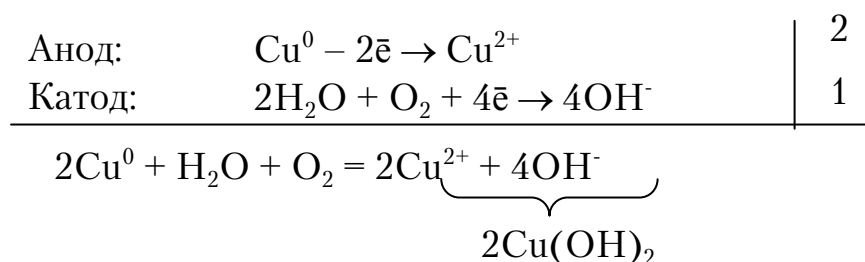
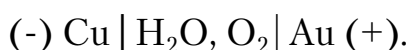


Электродные реакции:

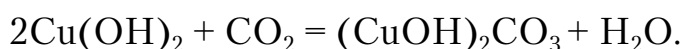


Пример. От длительной эксплуатации изделий позолота на медном контакте поцарапалась, а покрытие на лужёной (покрытой оловом) меди окислилось. В каком случае быстрее разрушается медь, находящаяся на воздухе?

Электрохимическая природа покрытий на меди различна. Золото является катодным покрытием, так как $\varphi_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}}^0 > \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0$, и при нарушении его целостности в контакте с токопроводящей средой образуется гальванический элемент, в котором медь является анодом:



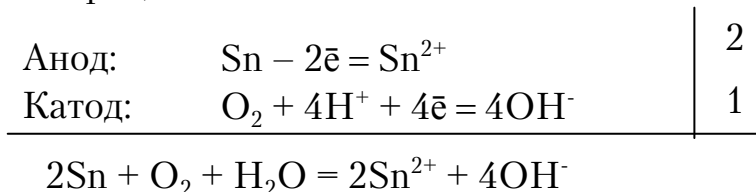
На воздухе в результате взаимодействия с CO_2 образуется зеленый налет $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$:



Покрытие олова на меди является анодным, так как $\varphi_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0 > \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0$. Если в покрытии образуются дефекты (сколы, поры), то медь становится катодом и не разрушается.

Схема элемента: **(-) Sn | H₂O, O₂ | Cu (+).**

Электродные процессы:



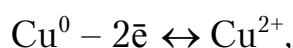
В этом случае олово выполняет роль протектора по защите меди.

3.2.8. Электролиз

Электролизом называют окислительно-восстановительные процессы, протекающие на электродах при прохождении постоянного тока через раствор или расплав электролита.

Как известно, при работе гальванического элемента происходит превращение химической энергии окислительно-восстановительной реакции в электрическую. При электролизе идет обратный процесс – преобразование электрической энергии в химическую.

Рассмотрим работу электролитической ячейки, состоящей из ванны с раствором электролита, например CuCl_2 , и двух медных электродов*, опущенных в раствор электролита. Схема такой ячейки приведена на рис. 3.10. Пока цепь не замкнута, между электродами и раствором электролита, содержащим ионы меди Cu^{2+} , устанавливается электрохимическое равновесие, характеризующееся уравнением



то есть скорости перехода ионов меди с электрода в раствор (скорость окисления) и из раствора на электрод (скорость восстановления) равны.

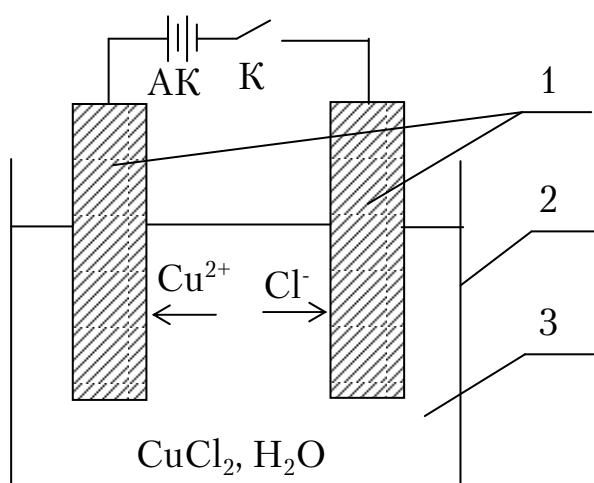


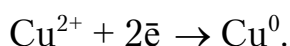
Рис. 3.10. Схема электролиза:
АК – источник постоянного тока; К – выключатель;
1 – электроды; 2 – ванна; 3 – раствор электролита

Этому состоянию динамического равновесия системы соответствуют равновесные значения электродных потенциалов $\Phi_{\text{равн}}$.

* Электрод, опущенный в раствор, содержащий свои (одноименные) ионы, называются обратимым.

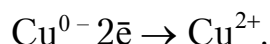
Замкнем цепь выключателем К. Источник постоянного тока подобно насосу начнет перекачивать электроны с одного электрода (анода) на другой (катод). *На аноде* будет недостаток электронов по сравнению с равновесным состоянием, и он будет заряжаться *положительно*. *На катоде* создается избыток электронов, и он заряжается *отрицательно*.

Изменение концентрации электронов на электродах по сравнению с равновесным значением приводит к изменению соотношения между реакциями окисления и восстановления, существовавшими на электродах. *На катоде* увеличивается скорость процесса восстановления ионов меди:



Этот процесс как бы нейтрализует избыточные (по сравнению с равновесным состоянием) электроны, пришедшие на электрод. Заметим также, что концентрация ионов меди в прилегающем к катоду слое электролита будет уменьшаться.

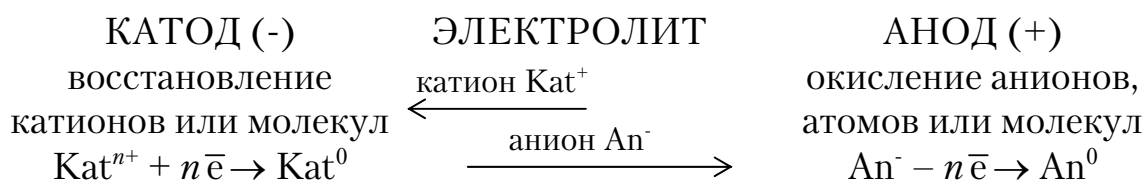
В то же самое время на аноде, где был недостаток электронов, увеличивается скорость окисления меди (происходит растворение медного анода) по уравнению



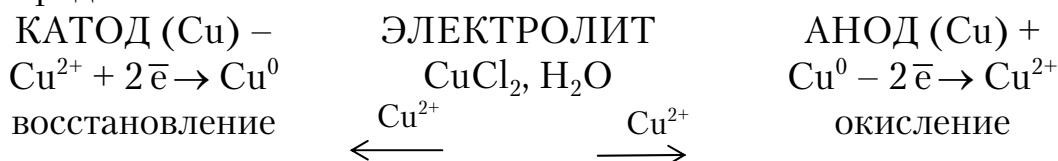
Этот процесс будет стремиться компенсировать недостаток электронов на аноде, так как атомы меди отдают свои электроны аноду, а сами переходят в раствор в виде ионов. В результате в слое электролита, прилегающем к аноду, концентрация ионов меди увеличивается.

Таким образом, на катоде происходит процесс *восстановления*, на аноде – процесс *окисления*. Оба процесса протекают одновременно и невозможны один без другого, но пространственно разделены.

Процесс электролиза в общем виде можно изобразить схематически.



В частности, схема электролиза водного раствора CuCl_2 с медными электродами запишется так:

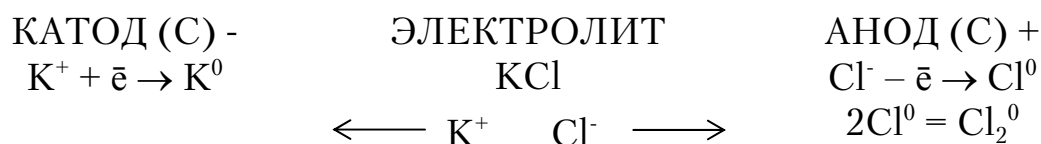


Химические реакции при электролизе на электродах разнообразны и зависят от природы электролита, растворителя, материала электродов, плотности тока на электродах, температуры раствора.

3.2.8.1. Электролиз с применением инертных электродов

Электролиз расплавов

Если погрузить графитовые электроды* в расплав соли KCl и соединить их с источником постоянного электрического тока, то положительные ионы калия (катионы) будут двигаться к катоду, а ионы хлора (анионы) – к аноду. На аноде ион калия присоединяет электрон с катода и превращается в нейтральный атом калия: $K^+ + \bar{e} = K^0$. Одновременно с этим отрицательный ион хлора при контакте с анодом отдает ему свой электрон и превращается в электронейтральный атом хлора: $Cl^- - \bar{e} = Cl^0$. Электронейтральные атомы далее соединяются в молекулу хлора. Схема электролиза расплава KCl следующая:



Таким образом, при электролизе расплавов солей на катоде восстанавливаются положительные ионы металлов, а на аноде окисляются ионы кислотных остатков.

Электролиз расплавов широко используется в технике для получения натрия, алюминия, магния, кальция и других активных металлов.

Электролиз водных растворов

В водных растворах электролитов кроме ионов электролита присутствуют еще ионы водорода и гидроксила, образующиеся при диссоциации воды:

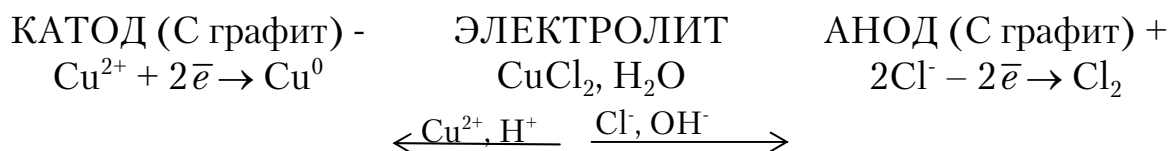


Молекулы воды тоже подвергаются электрохимическому окислению-восстановлению. При электролизе водных растворов электродные процессы осложняются за счет конкуренции ионов. В первую очередь идет тот процесс окисления или восстановления на электроде, который

* Инертные электроды (нерастворимые электроды) не имеют собственных ионов в растворе, при электролизе они не разрушаются и служат лишь передатчиками электронов. Обычно они изготавливаются из платины, иридия, графита. В определенных условиях нерастворимыми становятся и аноды из железа, никеля, золота, свинца и др.

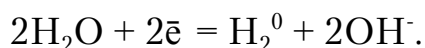
требует минимума энергии. Рассмотрим некоторые примеры электролиза водных растворов солей.

Электролиз водного раствора CuCl_2 . В растворе находятся ионы Cu^{2+} и Cl^- , молекулы воды и в очень небольшой концентрации ионы H^+ и OH^- . Электроды – инертные (графит). На катоде разряжаются ионы металла и выделяется свободная медь, а на аноде – ионы хлора и выделяется газообразный хлор. Схема электролиза следующая:



Ионы водорода H^+ и гидроксила OH^- на электродах не разряжаются в данной системе – энергетически невыгодно.

Электролиз водного раствора Na_2SO_4 . При электролизе водного раствора сульфата натрия к катоду подходят ионы Na^+ и H^+ , а к аноду – анионы SO_4^{2-} и OH^- . Электроды – инертные (графит). Концентрация ионов водорода и гидроксила очень мала, поэтому фактически в электрохимической реакции будут участвовать вместо них молекулы воды, ориентированные около электродов определенным образом. Для разряда ионов Na^+ на катоде необходим потенциал $-2,7$ В (см. ряд напряжений). Вода же восстанавливается на катоде при более положительном потенциале ($-0,83$ В). Поэтому на катоде будет происходить восстановление воды с выделением газообразного водорода:



Для окисления на аноде ионов SO_4^{2-} требуется потенциал $+2,01$ В, вода же окисляется при потенциале $+1,23$ В. Очевидно, что на аноде будет идти окисление воды с выделением кислорода:

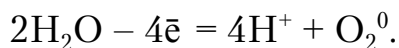
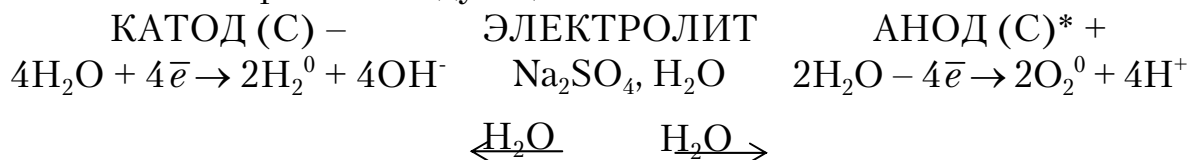


Схема электролиза следующая:



Фактически при электролизе водного раствора Na_2SO_4 происходит разложение воды на водород и кислород.

* Анод – графит.

Общие правила определения очередности разряда ионов при электролизе

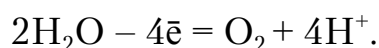
На катоде первоначально и преимущественно разряжается ион, который характеризуется *большой* величиной потенциала. Если в растворе электролита одновременно находятся катионы различных металлов, то при электролизе они могут восстанавливаться последовательно, в соответствии с их положением в ряду напряжений. Но надо иметь в виду, что:

а) при электролизе водных растворов соединений щелочных и щелочно-земельных металлов, а также магния и алюминия, электродный потенциал которых меньше **-0,83 В**, *восстанавливаться будут* не ионы металла, а *молекулы воды* с выделением водорода. В ряду напряжений это металлы, стоящие от начала ряда до алюминия включительно;

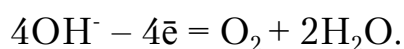
б) при электролизе водных растворов соединений металлов со средними значениями нормальных электродных потенциалов, стоящих в ряду напряжений между *алюминием и водородом*, одновременно *могут восстанавливаться катионы металла и молекулы воды*. Причем, чем выше положительный потенциал металла, тем *большая* доля электрического тока пойдет на восстановление его ионов;

в) при электролизе водных растворов соединений металлов с положительными значениями нормальных электродных потенциалов (металлы, стоящие вправо от водорода в ряду напряжений), как правило, восстанавливаются только их ионы.

На аноде первоначально и преимущественно протекает тот процесс, который характеризуется *меньшей* величиной потенциала. При разряде анионов наблюдается такая закономерность: при электролизе водных растворов солей бескислородных кислот или самих кислот разряжаются анионы **S²⁻, I⁻, Br⁻, Cl⁻** в указанной последовательности. Во всех случаях, когда анионы электролита не имеют более высоких степеней окисления, например **NO₃⁻, PO₄³⁻, Cr₂O₇²⁻, MnO₄⁻, ClO₄⁻** и т.п., происходит окисление воды с выделением кислорода. В случае нейтральных или кислых растворов на аноде выделяется кислород по реакции



Для щелочных растворов, когда концентрация ионов OH⁻ достаточно велика, реакция окисления на аноде идет по уравнению



Электролиз с нерастворимым анодом используется в технике для получения неметаллов – кислорода, фтора, хлора и др. – в свободном состоянии.

Пример. Укажите, какой из ионов (Cu^{2+} , H^+ , Hg_2^{2+} , Fe^{2+}) при электролизе раствора их смеси будет в первую очередь разряжаться на угольном катоде при стандартных условиях.

Выпишем табличные значения $\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0$ соответствующих электрохимических систем:



На катоде в первую очередь будет восстанавливаться окисленная форма той системы, для которой $\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0$ максимален. В данном примере наибольший потенциал у системы $\text{Hg}_2^{2+}|\text{Hg}$. Следовательно, на угольном электроде в первую очередь будет выделяться Hg, и только после полного выделения Hg начнется, соответственно, выделение Cu, H_2 , Fe.

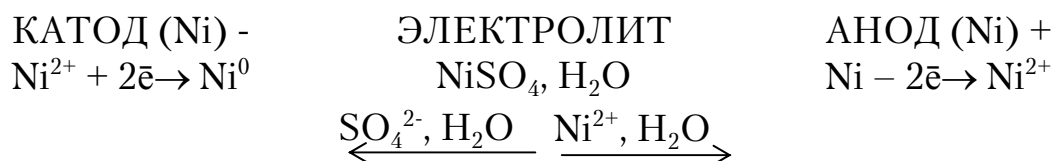
3.2.8.2. Электролиз с активным (растворимым) анодом

Рассмотренный ранее процесс электролиза водного раствора CuCl_2 с медными электродами относится к электролизу с активным анодом. При электролизе с активным анодом с его поверхности могут протекать следующие электрохимические реакции:

- 1) анодное растворение (окисление) металла;
- 2) окисление молекул воды с выделением кислорода;
- 3) окисление аниона электролита.

Чаще всего реакции идут по первому типу.

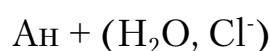
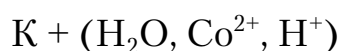
Например, при электролизе раствора с никелевыми электродами происходит окисление никелевого анода и восстановление ионов никеля на катоде. Схема электролиза следующая:



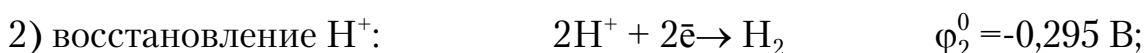
Электролиз с растворимым анодом широко используется в технике и промышленности (электрополирование, электрорафинирование – очистка металлов, нанесение металлических покрытий).

Пример. Составьте схему электролиза, напишите уравнения электродных процессов при электролизе раствора соли CoCl_2 в случае: а) инертного анода; б) кобальтового анода.

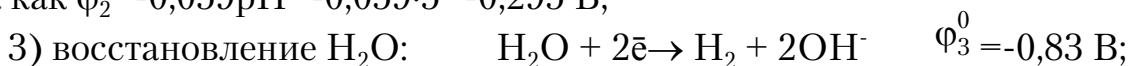
В растворе имеются следующие частицы: ионы Co^{2+} и Cl^- в результате диссоциации соли: $\text{CoCl}_2 \leftrightarrow \text{Co}^{2+} + 2\text{Cl}^-$; ионы H^+ , в результате частичной диссоциации воды и гидролиза соли CoCl_2 , а также недиссоциированные молекулы H_2O . Раствор имеет кислую среду ($\text{pH} < 7$). Допустим $\text{pH} = 5$. Итак, имеем раствор, содержащий H_2O , Co^{2+} , Cl^- , H^+ ; под действием тока катионы движутся к катоду, анионы – к аноду.



На катоде возможны реакции:



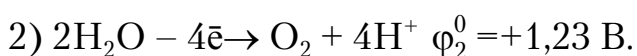
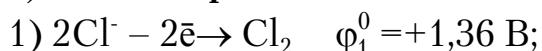
так как $\varphi_2 = -0,059\text{pH} = -0,059 \cdot 5 = -0,295 \text{ В};$



На катоде будет протекать процесс, характеризующийся большим потенциалом. В данном случае $\varphi_1^0 \approx \varphi_2^0 > \varphi_3^0$. Следовательно, на катоде будут протекать одновременно два процесса: выделение водорода и образование металлического кобальта, который в виде серой пленки будет осаждаться на катоде.

Рассмотрим процессы на аноде: в зависимости от характера анода возможны следующие процессы.

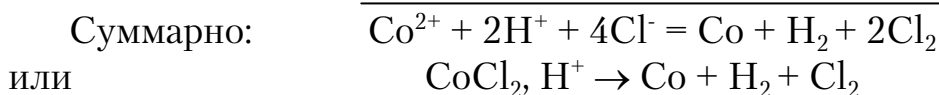
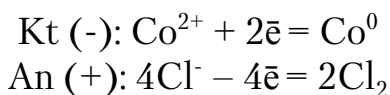
а) **Анод инертный.**



На аноде протекает процесс, характеризующийся меньшим значением потенциала. В нашем случае $\varphi_2^0 < \varphi_1^0$, то есть должно идти окисление воды (2). Однако выделение O_2 обычно происходит с бóльшим перенапряжением* (затрудненностью), чем выделение Cl_2 (1). Следовательно, из растворов, содержащих галогены, обычно выделяется на аноде соответствующий галоген.

* Вследствие перенапряжения практический потенциал реакции выделения кислорода приближается к 1,6 В.

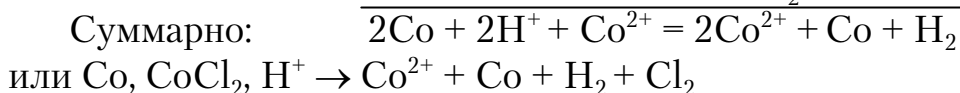
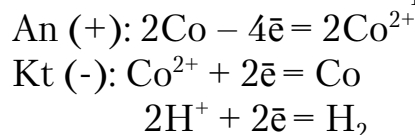
Таким образом, уравнения электродных процессов в случае (а) будут следующими:



б) **Анод кобальтовый.** Кроме процессов, характеризующихся φ_1^0 и φ_2^0 , возможно окисление материала анода:



Так как $\varphi_3^0 < \varphi_2^0 < \varphi_1^0$, то на аноде будет растворяться кобальт. Катод-ные процессы останутся без изменения. Таким образом,



3.2.8.3. Напряжение разложения

Электролиз протекает не при любом напряжении, подаваемом на ванну, а при вполне определенном – напряжении разложения ($E_{\text{разл}}$). Напряжение разложения – это минимальная разность потенциалов, при которой начинается электролиз. Теоретическая величина $E_{\text{разл}}$ равна ЭДС гальванического элемента, построенного на продуктах электролиза. Таким образом,

$$E_{\text{разл}}^0 = E_{\text{анод}}^0 - E_{\text{катод}}^0.$$

В смеси веществ обычно легче разлагается то вещество, для которого $E_{\text{разл}}^0$ в данных условиях меньше.

3.2.8.4. Количественные законы электролиза

Законы Фарадея

Соотношение между количеством прореагировавшего на электродах вещества и количеством прошедшего электричества было установлено английским ученым М.Фарадеем.

Обобщенную формулировку законов Фарадея можно дать следующим образом: масса вещества, прореагировавшего на электродах (оки-

сленного или восстановленного), прямо пропорциональна количеству электричества ($Q=I\tau$), прошедшего через раствор:

$$m(x) = k_{\text{Э}} I \tau,$$

где $k_{\text{Э}}$ – коэффициент пропорциональности, представляет собой массу вещества, прореагировавшего в результате протекания единицы количества электричества ($I\tau=1$). $k_{\text{Э}}$ называется *электрохимическим эквивалентом*.

$$k_{\text{Э}} = \frac{M_{\text{Э}}(X)}{F},$$

где $M_{\text{Э}}(X)$ – молярная масса эквивалента X , г/моль, причем n – число моль электронов, приходящееся на 1 моль вещества, то есть $M_{\text{Э}}(X) = M(X)/n$;

F – постоянная Фарадея.

Таким образом, можно записать:

$$m(X) = \frac{M(X) \cdot I \cdot \tau}{nF},$$

где $M(X)$ – молярная масса вещества (X), г/моль;

I – сила тока, А;

n – число электронов в электродной реакции;

τ – время электролиза, с;

F – постоянная Фарадея, равная 96500 Кл/моль.

Для газообразных веществ (при нормальных условиях) можно записать:

$$\frac{V^0(X)}{V_{\text{Э}}(X)} = \frac{V^0(Y)}{V_{\text{Э}}(Y)}; V^0(X) = \frac{V_{\text{Э}}(X)Q}{F},$$

где $V^0(X)$ и $V^0(Y)$ – объемы газов при н.у.;

$V_{\text{Э}}(X)$ и $V_{\text{Э}}(Y)$ – объемы эквивалентов газов.

Выход по току

Законы Фарадея являются наиболее общими и точными количественными законами электрохимии. Однако в большинстве случаев на практике масса выделившихся при электролизе веществ меньше вычисленной по закону Фарадея. Это объясняется тем, что в реальных условиях на электродах возможно параллельное протекание нескольких реакций:

1) совместный разряд различных ионов (например, при промышленном электролизе ZnSO_4 примерно 5 % электроэнергии тратится на выделение H_2 и 95 % – на выделение цинка);

2) химическое растворение катодного материала (осажденный на катоде, например, цинк может частично химически растворяться в электролите);

3) перезарядка содержащихся в растворе многозарядных ионов (Cr^{3+} , Fe^{3+}); например, ионы Fe^{3+} восстанавливаются на катоде до Fe^{2+} , а затем, возвращаясь процессом диффузии в объем раствора, могут вновь окисляться на аноде. На такое попеременное окисление и восстановление непроизводительно затрачивается ток.

Полезное использование тока характеризуется выходом по току (Вт).

Выход по току (Вт) – это доля общего количества электричества, которое затрачивается на выделение одного из веществ; Вт обычно выражают в %:

$$\text{Вт} = \frac{Q_i}{\Sigma Q},$$

где Q_i – количество электричества, израсходованное на превращение одного i -го вещества;

ΣQ – общее количество электричества.

Так как $Q \sim m$, то можно записать

$$\text{Вт} = \frac{m(X)_{\text{практ}}}{m(X)_{\text{теор}}} \cdot 100\%,$$

где $m(X)_{\text{практ}}$ – масса вещества, практически выделившегося на электроде;

$m(X)_{\text{теор}}$ – масса вещества, рассчитанная по закону Фарадея (в предположении, что весь ток тратится на протекание одной реакции).

Из закона Фарадея

$$\text{Вт} = \frac{m(X)_{\text{практ}} \cdot F \cdot n}{M(X) I \cdot \tau} \cdot 100\%.$$

Пример. Электролиз раствора ZnSO_4 проводили с нерастворимым анодом в течение 6,7 часа. В результате выделилось 5,6 л газа O_2 (н.у.). Вычислите силу тока и массу осажденного металла, если его выход по току (Вт) равен 70 %.

Запишем схему электролиза, учитывая, что на катоде параллельно протекают два процесса. рН* раствора < 7 (результат гидролиза соли), то есть в растворе есть избыток ионов H^+ . Следовательно, вторым

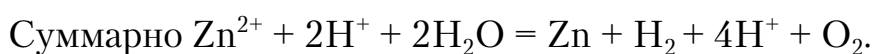
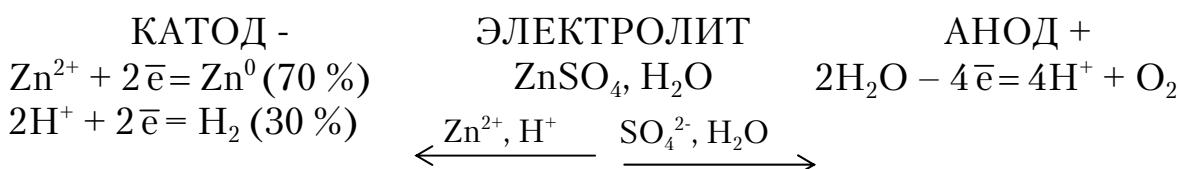
* Если рН раствора в условиях не оговорен, то принимают рН среды, как результат гидролиза соли.

процессом на катоде может быть восстановление ионов водорода. Пусть рН=6, тогда потенциал выделения водорода в данных условиях составит:

$$\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059\text{pH} = -0,059 \cdot 6 = -0,36 \text{ В.}$$

Стандартный потенциал выделения цинка $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В.}$

Схема:



Согласно закону Фарадея, для газообразного продукта можно записать:

$$V_{(\text{O}_2)} = \frac{V_{\text{Э}(\text{O}_2)} \cdot I \cdot \tau}{F}; I = \frac{F \cdot V_{(\text{O}_2)}}{V_{\text{Э}(\text{O}_2)} \cdot \tau}.$$

$$F = 96500 \text{ Кл/моль} = 96500 \text{ (А} \cdot \text{с)/моль} = 26,8 \text{ (А} \cdot \text{ч)/моль}.$$

$$V_{(\text{O}_2)} = 5,6 \text{ л (по условию)}$$

$V_{\text{Э}(\text{O}_2)} = 22,4/4 = 5,6 \text{ л}$ (эквивалентный объем O_2 равен 1/4 его молярного объема).

$$\text{Следовательно, } I = (26,8 \cdot 5,6) / (5,6 \cdot 6,7) = 4 \text{ А.}$$

Число молей эквивалентов O_2 составляет:

$$\nu = \frac{V_{(\text{O}_2)}}{V_{\text{Э}(\text{O}_2)}} = \frac{5,6 \text{ л}}{5,6 \text{ л/моль}} = 1 \text{ моль.}$$

Следовательно, по закону Фарадея такое же количество эквивалентов должно выделяться на катоде, то есть $\nu_{(\text{Zn})} = 1$ (при $\text{Вт} = 100 \%$).

$$m_{\text{теор}}(\text{Zn}) = n_{\text{Э}}(\text{Zn}) \cdot M(\frac{1}{2}\text{Zn}) = 1 \cdot 32,6 = 32,6 \text{ г.}$$

Практически выделившаяся масса цинка составляет:

$$m_{\text{пр}} = (m_{\text{теор}} \cdot \text{Вт}) / 100 = (32,6 \cdot 70) / 100 = 22,88 \text{ г.}$$

Контрольные вопросы и задания

221. Объясните причины и механизм образования двойного электрического слоя (д.э.с.) на границе металл–раствор. Как зависит электродный потенциал от концентрации (активности) потенциалопре-

деляющих ионов и температуры? Рассчитайте значение электродного потенциала железа в 0,001 М растворе сульфата железа(II) при 25 °С.

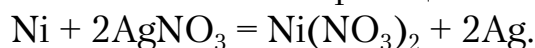
222. Стандартные электродные потенциалы и их измерение, электрохимический ряд напряжений. Напишите схему цинк-железного гальванического элемента, рассчитайте его ЭДС в 0,1 М растворах солей цинка и железа ($ZnCl_2$, $FeCl_2$), укажите электродные процессы.

223. В три сосуда с раствором сульфата меди(II) поместили соответственно алюминиевую, железную и медную пластинки. Какие процессы и почему будут происходить в каждом из этих примеров? Напишите соответствующие уравнения и дайте пояснения.

224. В нейтральный раствор сульфата цинка опустили два угольных электрода и провели электролиз в течение 5 ч при силе постоянного тока 10 А. Напишите схемы протекающих электродных процессов и рассчитайте массы веществ, которые при этом выделились. Выход по току для цинка взять равным 85 %.

225. Кислый раствор, содержащий примерно равные количества нитратов никеля(II) и меди(II), подвергли электролизу при силе постоянного тока 5 А в течение 2 ч, используя угольные электроды. Какие вещества и в каком количестве выделились при этом на катоде и аноде? Напишите схемы электродных процессов.

226. Составьте схему гальванического элемента, в основе работы которого лежит уравнение химической реакции



Напишите электродные уравнения и рассчитайте ЭДС, если $[Ni^{2+}] = 0,1$ моль/л, а $[Ag^+] = 0,01$ моль/л.

227. Напишите схему гальванического элемента и уравнения процессов, происходящих на электродах, если в раствор серной кислоты были опущены медная и железная пластинки, соединенные друг с другом. Дайте необходимые пояснения.

228. В сосуд, разделенный пористой перегородкой, залили растворы нитрата свинца разной концентрации и опустили в них свинцовые пластинки. Возникнет ли ЭДС между этими пластинками? Дайте необходимые пояснения и напишите схемы электродных процессов.

229. В раствор медного купороса опустили два медных электрода и провели электролиз в течение 4 ч при силе постоянного тока 10 А. Напишите схемы электродных процессов и рассчитайте массы веществ, соответствующие этим процессам. Что будет происходить, если вместо медных электродов использовать никелевые?

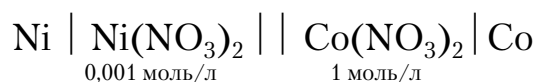
230. В некотором растворе нитрата цинка цинковая пластинка имеет электродный потенциал, равный $-0,981$ В относительно водород-

ного электрода сравнения (э.с.). Рассчитайте концентрацию ионов цинка в данном растворе.

231. В нейтральный раствор соли цинка поместили стальную деталь, подключенную к отрицательному полюсу источника постоянного тока, и цинковую пластину, подключенную к положительному полюсу. Затем провели электролиз в течение 10 ч при силе тока 2 А. Напишите схемы электродных процессов, протекающих при электролизе, и рассчитайте массу выделившегося цинка, если выход по току равен 80 %.

232. Что такое аккумуляторы? Какие аккумуляторы чаще всего используются в практике? Напишите схему щелочного аккумулятора и суммарное уравнение окислительно-восстановительных реакций (ОВР), протекающих при его работе.

233. Рассчитайте ЭДС гальванического элемента

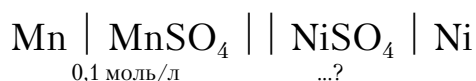


и напишите схему электродных процессов, а также суммарное уравнение ОВР, протекающих при его работе.

234. Свинцовый аккумулятор. Приведите схему этого аккумулятора, электродные реакции при разряде-заряде и суммарную реакцию. С каким явлением связано «кипение» раствора при заряде аккумулятора?

235. В раствор серной кислоты опустили 2 угольных электрода и провели электролиз постоянным током силой 10 А в течение 4 ч. Напишите уравнения электродных процессов, протекающих при электролизе, и рассчитайте объемы веществ, которые выделились при этом (условия нормальные). Какие изменения произойдут в процессах при замене серной кислоты соляной?

236. ЭДС гальванического элемента



равна 0,989 В. Рассчитайте концентрацию раствора сульфата никеля(II) и напишите уравнения электродных процессов, протекающих при работе гальванического элемента.

237. Раствор сульфата калия подвергли электролизу с угольными электродами в течение 6 ч при силе постоянного тока 20 А. Напишите уравнения электродных процессов и рассчитайте массы выделившихся на электродах веществ. Какие изменения процессов произойдут при замене сульфата калия его хлоридом?

238. Промышленные сточные воды, содержащие примерно равные количества солей лития, никеля(II), цинка, бария и железа(III), под-

вергли длительному электролизу. Какая последовательность катодных процессов при этом наблюдалась? Напишите схемы этих процессов в порядке их следования. Объясните эту последовательность. Все ли металлы удалось выделить из раствора? Возможно ли образование некоторыми из них гидроксидов в растворе у катода?

239. Электродный потенциал никелевой пластинки в растворе, содержащем соль никеля, равен $-0,309$ В относительно водородного э.с. Рассчитайте концентрацию ионов никеля(II) в растворе.

240. Сточные воды гальванического цеха, содержащие примерно равное количество солей натрия, кальция, магния, марганца(II), свинца(II) и серебра(I), подвергли длительному электролизу с нерастворимыми электродами. Какая последовательность катодных процессов наблюдалась при этом? Напишите их уравнения в порядке следования. Все ли металлы удалось выделить из раствора? Возможно ли образование некоторыми из них гидроксидов в пространстве у катода? Ответ поясните.

241. Чем можно объяснить, что активный металл – алюминий – хорошо сопротивляется атмосферной коррозии? Назовите вещества, активизирующие коррозию алюминия. В чем заключается их активизирующее действие? Если в раствор CuSO_4 опустить кусочек алюминия, то реакция практически не протекает. Если в раствор CuSO_4 добавить NaCl или KCl , то на поверхности алюминия быстро появляется красный налет и энергично выделяется газ. Какой это газ? Объясните это явление, подтвердив уравнениями реакций.

242. Напишите схему коррозии углеродистой стали в атмосферных условиях в случае выпадения кислотных дождей и объясните, почему в этих случаях скорость коррозии резко возрастает.

243. К катодному или анодному типу покрытий относится цинковое покрытие на углеродистой стали? Ответ мотивируйте. Напишите схему коррозии оцинкованной стали при нарушении сплошности покрытия в слабокислых средах «кислотных дождей». Какие покрытия – анодные или катодные – более предпочтительны в практике? Почему?

244. К катодному или анодному типу покрытий относится никелевое покрытие на меди? Ответ поясните схемой коррозии в растворе серной кислоты при нарушении сплошности покрытия.

245. Как влияет на коррозию металла неодинаковое снабжение его поверхности кислородом воздуха? Как называется такой тип коррозии? При длительной эксплуатации металлических емкостей (например ведер), как правило, обнаруживается течь в днище. Почему? Ответ обоснуйте уравнениями электродных процессов на примере железа.

246. Потенциал алюминия меньше потенциала железа, однако железо менее устойчиво к атмосферной коррозии, чем алюминий. Почему? Объясните, почему в алюминиевой посуде не рекомендуется готовить соленья и маринады, а также не следует мыть такую посуду горячим раствором соды. Ответ подтвердите уравнениями реакций.

247. Какие металлы – Fe, Cu, Al – термодинамически неустойчивы в атмосфере влажного воздуха? Ответ дайте на основании расчета ΔG^0 процессов: $Me(тв) + H_2O + 1/2O_2 \rightarrow Me(OH)_n$. Какие металлы из вышеперечисленных практически устойчивы в данной среде? Почему? Ответ обоснуйте.

248. Почему коррозия стали по ватерлинии (на границе вода–воздух) протекает со значительно большей скоростью, чем в глубине воды или на воздухе? Напишите схему коррозии углеродистой стали с кислородной деполяризацией и укажите наиболее приемлемые способы защиты от коррозии в указанных условиях. Ответ мотивируйте.

249. Почему в местах медных заклепок произошло сильное разрушение стали? Напишите схему атмосферной коррозии для данного случая при условии, что вода, попадавшая на поверхность, имела нейтральную реакцию среды.

250. К какому типу покрытий – катодному или анодному – относится никелевое покрытие на стали? Ответ поясните схемой коррозии в растворе соляной кислоты в случае нарушения сплошности этого покрытия. В чем достоинства и недостатки, на ваш взгляд, анодных и катодных покрытий?

251. Почему химически чистое железо более стойко к коррозии, чем углеродистая сталь? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов, протекающих на углеродистой стали во влажном воздухе и в кислой среде.

252. К какому типу покрытий – катодному или анодному – относится слой олова на железе? На меди? Ответ поясните схемами коррозии при нарушении сплошности слоя олова в атмосферных условиях в случае выпадения кислотных дождей.

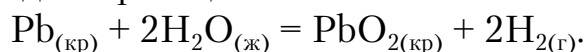
253. Составьте электродные уравнения катодного и анодного процессов, протекающих в месте контакта алюминиевой и стальной конструкций во влажной атмосфере с кислородной деполяризацией. Какой способ защиты от коррозии, на ваш взгляд, наиболее приемлем в этом случае? Ответ мотивируйте.

254. Цинковую и железную пластинки опустили в раствор дихлорида никеля. Составьте электронные и молекулярные уравнения процессов, происходящих на этих пластинках. Как изменятся процессы,

если цинковую и железную пластинки соединить внешним проводником? Ответ поясните.

255. Перечислив наиболее распространенные способы защиты от коррозии, укажите, что лежит в основе их защитного действия.

256. Почему металлы подвергаются коррозии? Какая термодинамическая величина указывает на возможность протекания коррозии металлов и можно ли с помощью этой величины предсказать скорость коррозии? Пользуясь таблицами термодинамических величин, предскажите, возможна ли коррозия свинца в дистиллированной воде в отсутствие кислорода по реакции



257. Химическая и электрохимическая коррозия: в чем принципиальное различие между ними? Приведите примеры коррозии железа по химическому и электрохимическому механизмам коррозии. Перечислите основные факторы, определяющие скорость химической и электрохимической коррозии. При каком условии электрохимическая коррозия не протекает при наличии электролита?

258. В чем заключается роль воды при атмосферной коррозии? Какова роль кислорода воздуха при этом? Как влияют на скорость коррозии металлических конструкций другие природные факторы? Объясните, почему атмосферная коррозия металлических конструкций протекает по электрохимическому механизму? Приведите примеры.

259. Объясните, в каком случае коррозия низколегированной стали в растворе серной кислоты будет идти быстрее:

а) если конструкция однородная?

б) если содержит элементы из алюминиевого проката?

в) если содержит компоненты из меди?

260. Подберите протектор для защиты свинцовой оболочки кабеля, проложенного в нейтральных почвах: Mg, Cu, Ca, Al. Ответ обоснуйте. Составьте уравнения электродных реакций.

3.3. Химические элементы и их соединения

S-элементы периодической системы

Контрольные вопросы и задания

261. Дайте общую характеристику s-элементов первой и второй групп периодической системы (строение электронных оболочек атомов, возможные степени окисления, химические свойства, важнейшие соединения).

262. Гидроксид какого из *s*-элементов проявляет амфотерные свойства? Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия этого гидроксида: а) с кислотой; б) со щелочью. Охарактеризуйте физические, химические и токсические свойства этого элемента и его соединений.

263. Каковы физические и химические свойства водорода? Назовите изотопы водорода. Укажите состав их ядер. Что такое тяжелая вода?

264. Напишите уравнения реакций получения оксидов и гидроксидов щелочных металлов. Чем объяснить, что растворы гидроксидов натрия и калия разъедают стекло, особенно при длительном кипячении?

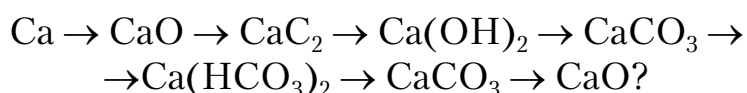
265. Охарактеризуйте отношение щелочных металлов к кислороду, водороду, воде и кислотам. Укажите наиболее используемые в практике соединения этих металлов.

266. Охарактеризуйте отношение кальция и магния к кислороду, водороду, воде и кислотам. Напишите уравнения соответствующих реакций.

267. Дайте сравнительную характеристику гидроксидов металлов второй группы главной подгруппы.

268. Напишите уравнения реакций получения оксидов и гидроксидов кальция и магния. Каковы их химические свойства? Что такое жженая магнезия и белая магнезия? Какое из этих соединений входит в состав магнезиальных вяжущих веществ?

269. С помощью каких реакций можно осуществить следующие превращения:



270. Почему сернистая кислота (H_2SO_3) может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства? Напишите уравнения реакций взаимодействия H_2SO_3 а) с сероводородом; б) с хлором. Напишите уравнения реакции термического разложения сульфита натрия. Какие свойства окислителя или восстановителя проявляет ион SO_3^{2-} в этих реакциях?

271. Через насыщенный раствор гидроксида кальция пропускают диоксид углерода. Вначале образуется осадок, который растворяется при дальнейшем пропускании CO_2 . Дайте объяснения этому явлению. Составьте уравнения реакций.

272. При взаимодействии оксида кальция с водой добавление воды было прекращено, когда масса этого образца увеличилась на 30 %. Рассчитайте, весь ли оксид прореагировал.

273. Какие соединения называют хлорной известью, поташом, каустической содой и кальцинированной содой? Где применяют эти соединения? Какие из них используют при производстве стекла?

274. Как можно получить карбид кальция? Что образуется при его взаимодействии с водой? Напишите уравнения соответствующих реакций.

275. Имеется смесь гидроксида кальция, карбоната кальция и сульфата кальция. При обработке 31 г этой смеси хлороводородной кислотой выделилось 2,24 л газа и осталось 13,6 г твердого остатка. Определите состав смеси. Ответ подтвердите уравнениями реакций.

276. С помощью каких реакций можно осуществить превращения



277. Рассчитайте массу оксида магния, которую можно получить (теоретически) из 1 т доломита ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$), если содержание в доломите CaCO_3 составляет 52 %, а MgCO_3 – 43 % по массе.

278. Сколько диоксида углерода получится при прокаливании 5 кг магнезита, содержащего 5 % примесей? Какая масса жженой магнезии при этом образуется?

279. Опишите способы получения щелочных и щелочноземельных металлов. Напишите реакции их взаимодействия с водой и кислородом.

280. Из 250 г известняка было получено 53,4 л диоксида углерода (н.у.). Вычислите массовую долю карбоната кальция в известняке и количество полученной негашеной извести.

p-элементы периодической системы

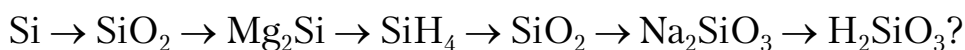
Контрольные вопросы и задания

281. Дайте общую характеристику *p*-элементов третьей группы периодической системы (строение электронных оболочек атомов, возможные степени окисления, химические свойства, важнейшие соединения).

282. Напишите уравнения реакций, доказывающих, что оксид и гидроксид алюминия – амфотерные соединения.

283. Охарактеризуйте свойства углерода, указав: а) строение электронной оболочки атома и возможные степени окисления; б) нахождение в природе; в) химические свойства; г) свойства и получение оксида углерода(IV). Напишите уравнения соответствующих реакций.

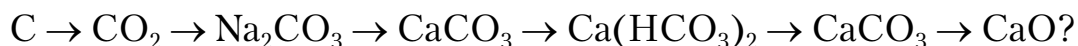
284. С помощью каких реакций можно осуществить превращения



285. Что называют растворимым стеклом? Как его получают? Где применяется растворимое стекло?

286. Дайте краткую характеристику свойств кремния, указав: а) строение атома и характерные степени окисления; б) нахождение в природе; в) химические свойства и применение.

287. С помощью каких реакций можно осуществить превращения

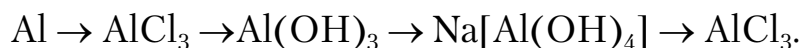


288. Какие соединения называют кремнеземом, глиноземом, карборундом и корундом? Где они используются?

289. Какие свойства в окислительно-восстановительных реакциях проявляет серная кислота? Напишите уравнения реакций взаимодействия разбавленной серной кислоты с алюминием и концентрированной – с цинком.

290. Какие свойства характерны для германия, олова и свинца. Какой из этих элементов растворяется в хлороводородной кислоте? Напишите реакции взаимодействия этих металлов : а) с концентрированной серной кислотой; б) с раствором гидроксида натрия.

291. Составьте уравнения реакций, которые нужно провести для осуществления следующих превращений:



292. Что представляют собой силикатные стекла (растворимое, кварцевое, обычное оконное). Напишите уравнения реакций получения обычного оконного стекла. Найдите массы исходных веществ, необходимые для получения 100 кг этого стекла.

293. Каково отношение германия, олова и свинца к воздуху, воде, кислотам и щелочам? Напишите уравнения возможных реакций.

294. Охарактеризуйте физические и химические свойства диоксида кремния, его отношение к воде, кислотам и щелочам. Напишите уравнения соответствующих реакций.

295. Имеется смесь кремния и карбоната кальция. Определите ее состав, если известно, что при обработке этой смеси раствором гидроксида натрия выделилось 22,4 л одного газа (н.у.), а при обработке такого же количества смеси хлороводородной кислотой – 0,1 моль другого газа. Напишите уравнения соответствующих реакций.

296. Какие соединения называются карбидами и силицидами? Напишите уравнения реакций: а) карбида алюминия с водой; б) карбида кальция с водой; в) силицида магния с хлороводородной кисло-

той. Являются ли эти реакции окислительно-восстановительными? Почему?

297. Перечислите виды топлива. Дайте им краткую характеристику. Напишите уравнения реакций получения в промышленности воздушного и водяного газов. На каких химических свойствах основано их применение?

298. Чем существенно отличается действие разбавленной азотной кислоты на металлы от действия разбавленной хлороводородной и серной кислот? Приведите примеры. Что является окислителем в случае взаимодействия металлов с HNO_3 , HCl , H_2SO_4 ?

299. Что такое силикаты и алюмосиликаты? Приведите примеры. Какие продукты получают при разрушении природных силикатов и алюмосиликатов? Напишите уравнение реакции разложения полевого шпата в природных условиях.

300. Охарактеризуйте свойства азотной и хлороводородной кислот. Составьте электронные и молекулярные уравнения реакций: а) бора с концентрированной азотной кислотой; б) фосфора с разбавленной азотной кислотой.

***d*-элементы периодической системы**

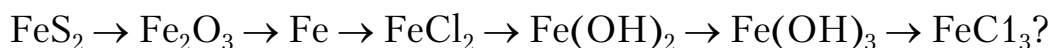
Контрольные вопросы и задания

301. Дайте общую характеристику *d*-элементов первой группы периодической системы (строение электронных оболочек атомов, возможные степени окисления, химические свойства, важнейшие соединения).

302. Охарактеризуйте химические свойства цинка. Приведите уравнения реакций, свидетельствующих об амфотерности оксида и гидроксида цинка.

303. Укажите, как с ростом степени окисления марганца изменяются химические свойства его оксидов и гидроксидов. Какие из соединений марганца в химических реакциях являются: а) только восстановителем; б) только окислителем; в) окислителем и восстановителем? Приведите примеры уравнений реакций.

304. При помощи каких реакций можно осуществить следующие превращения:



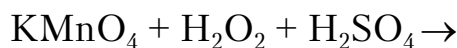
305. Как меняется степень окисления марганца при восстановлении перманганата калия в кислой, нейтральной и щелочных средах? Составьте электронные и молекулярные уравнения реакций между

перманганатом калия и сульфитом натрия в кислой и нейтральной средах.

306. Охарактеризуйте химические свойства хрома, указав: а) строение электронной оболочки атома и возможные степени окисления; б) отношение хрома к воздуху, воде, кислотам и щелочам; в) состав и свойства оксидов и гидроксидов хрома.

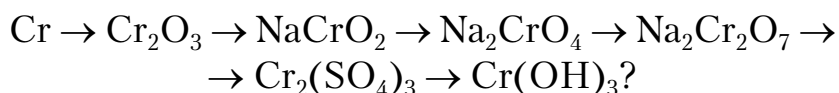
307. Каково отношение цинка, кадмия и ртути к растворам кислот и щелочей? Приведите уравнения соответствующих реакций.

308. Допишите уравнения реакций и подберите коэффициенты:



309. Охарактеризуйте химические свойства железа, указав: а) строение электронной оболочки атома и возможные степени окисления; б) отношение железа к воздуху, воде, кислотам и щелочам; в) состав и свойства оксидов и гидроксидов железа.

310. С помощью каких реакций можно осуществить следующие превращения:



311. Каково отношение меди, серебра и золота к растворам кислот (серной, азотной и хлороводородной)? Напишите электронные и молекулярные уравнения возможных реакций.

312. Перечислите основные химические процессы, протекающие при выплавке чугуна. Какую теоретически возможную массу чугуна, содержащего 94 % железа, можно получить из 1 т породы, если массовая доля Fe_2O_3 в породе составляет 80 %?

313. Какие степени окисления проявляют элементы подгруппы титана в соединениях? Что такое титановые белила? При растворении титана в концентрированной серной кислоте последняя восстанавливается минимально, а титан переходит в катион с высшей степенью окисления. Составьте электронные и молекулярные уравнения реакции.

314. Охарактеризуйте химические свойства элементов подгруппы ванадия. Как меняются кислотно-основные свойства оксидов ванадия при переходе от низшей к высшей степени окисления? Напишите уравнения реакций: а) оксида ванадия(III) с раствором серной кислоты; б) оксида ванадия(V) с раствором щелочи.

315. Какие железоуглеродистые сплавы называют чугунами и сталями? С какой целью добавляют в них легирующие компоненты?

316. При взаимодействии раствора щелочи с раствором хлорида железа(II) образовалось 18 г осадка, масса которого увеличилась на 3,4 г под влиянием воздуха. Объясните это явление и подтвердите расчетом.

317. Чем отличается взаимодействие гидроксидов кобальта(III) и никеля(III) с кислотами от взаимодействия гидроксида железа(III) с кислотами? Почему? Составьте электронные и молекулярные уравнения соответствующих реакций.

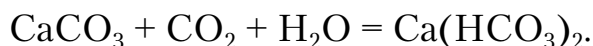
318. Для получения феррохрома восстановили смесь, состоящую из 200 кг Fe_2O_3 и 300 кг Cr_2O_3 . Определить массовые доли железа и хрома в полученном сплаве.

319. Образец железной проволоки массой 0,31 г растворен в H_2SO_4 без доступа воздуха. На окисление полученного сульфата железа(II) израсходовано 36,6 см³ 0,1103 н раствора KMnO_4 . Определите массовую долю железа в данном образце. Напишите уравнения соответствующих реакций.

320. Как изменяется химическая природа оксидов и гидроксидов хрома в ряду Cr(II), Cr(III), Cr(VI)? Напишите уравнения реакций взаимодействия гидроксида хрома(III) с кислотами и щелочами. Какие свойства проявляют соединения Cr(III) и Cr(VI) в окислительно-восстановительных реакциях? Приведите примеры.

3.4. Определение жесткости воды

Жесткость природных вод обусловлена содержанием в них солей магния и кальция. Формирование состава природных вод происходит в результате взаимодействия воды с горными породами, почвой, атмосферой. Содержащиеся в горных породах и почве известняк, мел CaCO_3 , гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, магнезит MgCO_3 , доломит $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_2$ и другие минералы могут растворяться в воде. Растворению некоторых минералов в значительной мере способствует содержащаяся в воде углекислота. При достаточном ее содержании в воде минералы могут растворяться, при этом малорастворимые карбонаты кальция и магния превращаются в заметно растворимые гидрокарбонаты:



Различают общую, временную, постоянную, карбонатную и некарбонатную жесткость. Общая жесткость природных вод характеризуется суммой концентраций ионов кальция и магния, выраженной в ммоль-

экв/дм^{3*}. Один миллимоль соответствует содержанию в 1 л воды 20,04 мг ионов Ca²⁺ и 12,15 мг ионов Mg²⁺. По величине общей жесткости (ммоль/л) воду делят на следующие группы:

- 1) очень мягкая – 1,5;
- 2) мягкая – от 1,5 до 3;
- 3) средней жесткости – от 3 до 5,4;
- 4) жесткая – от 5,4 до 10,7;
- 5) очень жесткая – более 10,7.

Жесткость воды, обусловленную гидрокарбонатами и карбонатами, называют карбонатной жесткостью. Сульфаты, хлориды, а также кальциевые и магниевые соли других кислот, гидроксиды кальция и магния характеризуют некарбонатную жесткость.

Постоянной жесткостью называется часть общей жесткости, остающаяся после кипячения воды при атмосферном давлении в течение определенного времени^{**}.

Временной жесткостью называется часть общей жесткости, удаляющаяся при кипячении воды при атмосферном давлении в течение определенного времени. Она равна разности между общей и постоянной жесткостью.

Присутствие в воде значительных количеств солей кальция или магния делает воду непригодной для многих технических целей. Так, при использовании жесткой воды в котлах и других теплообменных аппаратах на поверхности последних образуется накипь. Накипь обладает малой теплопроводностью, что приводит к перерасходу топлива и перегреву металла. Процесс образования накипи связан с термическим разложением гидрокарбонатов, гидролизом карбонатов, а также уменьшением растворимости в горячей воде сульфата кальция, гидроксида магния и силикатов магния и кальция.

Использование жесткой воды для стирки тканей в текстильной промышленности, в прачечных, в быту обыкновенным мылом ведет к ухудшению качества стирки тканей. Это объясняется тем, что ионы кальция и магния с мылами, представляющими собой соли жирных кислот (C₁₇H₃₅COONa и др.), образуют нерастворимые в воде соединения, осаждающиеся на поверхности тканей.

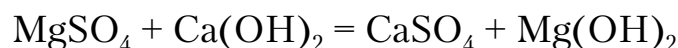
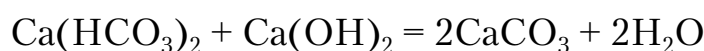
Приведенные примеры указывают на необходимость удаления из воды, применяемой для различных технических целей, солей кальция и магния.

* В дальнейшем используем запись: ммоль/дм³.

** Необходимо подчеркнуть, что постоянная жесткость характеризует жесткость, сохраняющуюся в воде после ее кипячения. Добавление в воду соды, извести и других реагентов приводит к снижению величины постоянной жесткости.

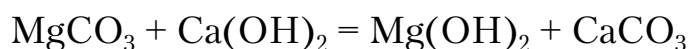
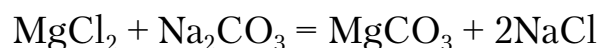
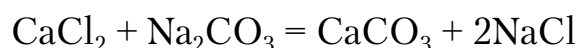
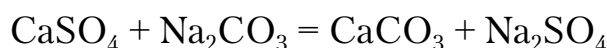
Методы умягчения воды. Процесс, приводящий к снижению жесткости воды, называется ее умягчением. Умягчение сводится к уменьшению концентраций кальциевых и магниевых солей в воде. Существующие методы умягчения воды можно разделить на три группы: реагентные, термические и умягчение воды методом ионного обмена. К реагентным методам относятся: известковый, известково-содовый, фосфатный и др.

Известковый метод умягчения воды. Сущность данного метода заключается в переводе заметно растворимых гидрокарбонатов кальция и магния в труднорастворимые соединения в результате их взаимодействия с известью Ca(OH)_2 . Химические реакции, происходящие при известковании воды, можно описать следующими уравнениями:

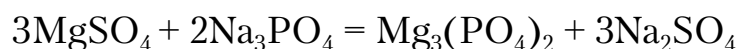
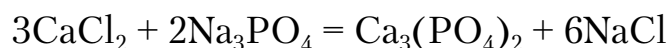


Ионы Mg^{2+} в зависимости от pH могут выделяться из воды в форме основного карбоната или гидроксида.

Содово-известковый метод умягчения воды. Сущность метода заключается в обработке воды двумя реагентами: известью Ca(OH)_2 и содой (карбонатом натрия) Na_2CO_3 :



Фосфатный метод умягчения воды. В этом методе в качестве реагентов используют обычно тринатрийфосфат $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и динатрийфосфат Na_2HPO_4 . Происходящие при фосфатном методе умягчения воды химические реакции описываются следующими уравнениями:



Для более полного умягчения воды используют следующие приемы: а) повышение температуры; б) создание небольшого избытка реагента (извести); в) перемешивание; г) введение в обрабатываемую воду

веществ, способных увеличивать количество центров кристаллизации (свежего осадка карбоната кальция и др.).

Умягчение воды методом ионного обмена. Для умягчения воды используют иониты (вещества, способные к обмену входящих в их состав ионов на ионы контактирующего с ними раствора). Примерами ионитов являются глаукониты, гумусовые угли, сульфированные угли и синтетические ионообменные смолы. Ионообменные смолы представляют собой сетчатые, трехмерные полимеры, не растворяющиеся в воде, но ограниченно набухающие в ней и содержащие ионогенные группы, то есть группы, способные к обмену ионов. Число и длина мостиков, соединяющих линейные цепи полимера, определяют «густоту» сетки, которая оказывает сильное влияние на свойства ионитов.

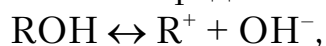
По характеру своего действия ионообменные вещества подразделяют на катиониты и аниониты. Вещества, обменивающие катионы, называются катионитами, а обменивающие анионы – анионитами.

Катиониты диссоциируют на катионы, способные к ионному обмену (например, Na^+ и H^+):



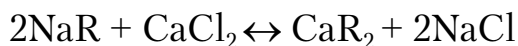
где R^- – анион активной группы, фиксированный на полимере.

Диссоциацию анионита можно представить схемой



где R^+ – катион активной группы, фиксированный на матрице.

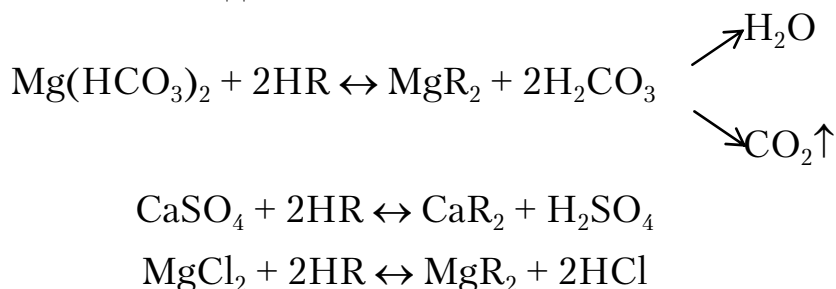
Na-катионирование. Умягчение воды в этом процессе происходит в результате замены в эквивалентном количестве ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , содержащихся в обрабатываемой воде, на ионы Na-катионита. При этом соли карбонатной жесткости, содержащиеся в воде, заменяются соответствующими солями натрия. Метод применим для вод с небольшой карбонатной жесткостью. Схемы уравнения реакций обмена при Na-катионировании можно представить следующим образом:



Регенерацию ионитов в этом случае производят раствором хлорида натрия:



H-катионирование. Сущность этого метода заключается в том, что ионы водорода H-катионита обмениваются на содержащиеся в воде ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} . При этом в обработанной воде появляется эквивалентное количество свободных кислот:



Вследствие образования свободных кислот вода после обработки H-катионированием имеет кислую реакцию среды и может вызывать коррозию металлических конструкций. Для снижения избыточной кислотности воду нейтрализуют гидроксидом натрия.

Определение жесткости воды имеет большое практическое значение и широко применяется в различных отраслях народного хозяйства.

Существуют различные способы определения жесткости. В большинстве из них используется объемный анализ, который основан на точном измерении объемов растворов двух веществ, вступающих между собой в реакцию. Методика выполнения работы заключается в том, что к раствору определяемого вещества I постепенно добавляют раствор вещества II известной концентрации. Эта операция называется титрованием. Добавление раствора вещества II продолжается до тех пор, пока его количество не станет эквивалентным количеству реагирующего с ним вещества I. Этот момент титрования называют точкой эквивалентности. Точку эквивалентности устанавливают по показаниям специальных приборов либо с помощью индикаторов.

Так как вещества реагируют друг с другом в эквивалентных количествах, в точке эквивалентности произведения объемов реагирующих веществ на молярные концентрации эквивалентов равны между собой:

$$C_{\text{H}_I} V_I = C_{\text{H}_{II}} V_{II}. \quad (3.8)$$

По уравнению (3.8) находим концентрацию эквивалента вещества I, моль/л:

$$C_{\text{H}_I} = C_{\text{H}_{II}} V_{II} / V_I. \quad (3.9)$$

Если концентрацию вещества I необходимо выразить в ммоль/л, то формула (3.9) имеет вид:

$$C_{\text{H}_I} = \frac{C_{\text{H}_{II}} V_{II} 10^3}{V_I}. \quad (3.10)$$

Формулу (3.10) используют при определении жесткости воды с помощью метода объемного анализа.

Пример 1. Определить жесткость воды, если в 200 л ее содержится 36 г сульфата магния.

Р е ш е н и е

Жесткость воды определяем по формуле

$$C_{\text{ж}} = m \cdot 10^3 / (M_{\text{экв}} \cdot V), \quad (3.11)$$

где $C_{\text{ж}}$ – жесткость воды, ммоль/л;

m – масса соли, г;

$M_{\text{экв}}$ – молярная масса эквивалента, г/моль, $M_{\text{экв}} = M/z$ (M – молярная масса соли; z – число атомов металла, умноженное на его валентность);

V – объем воды, л;

10^3 – коэффициент перевода моль/л в ммоль/л.

Так как молярная масса эквивалента сульфата магния составляет $120/2=60$ г/моль, жесткость воды

$$C_{\text{ж}} = 10^3 \cdot 36 / (60 \cdot 200) = 3 \text{ ммоль/л.}$$

Пример 2. Сколько граммов сульфата кальция содержится в 500 л воды, если жесткость, обусловленная присутствием этой соли, равна 2 ммоль/дм³?

Р е ш е н и е

Молярная масса эквивалента сульфата кальция равна $136/2 = 68$ г/моль. Из формулы (3.11) найдем массу сульфата кальция:

$$m = C_{\text{ж}} \cdot M_{\text{экв}} \cdot V / 10^3 = 2 \cdot 68 \cdot 500 / 10^3 = 68 \text{ г.}$$

Пример 3. Какую массу гидроксида кальция необходимо взять для умягчения 100 л воды, временная жесткость которой равна 4 ммоль/л?

Р е ш е н и е

По закону эквивалентов на устранение временной жесткости, равной 4 ммоль/дм³, расходуется такое же число молей эквивалента гидроксида кальция. Так как молярная масса эквивалента $\text{Ca}(\text{OH})_2$ равна:

$$74/2=37 \text{ г/моль,}$$

из формулы (3.11) найдем массу гидроксида кальция, необходимую для умягчения 100 л воды:

$$m = 4 \cdot 37 \cdot 100 / 10^3 = 14,8 \text{ г.}$$

Пример 4. Вычислить жесткость воды, если на титрование 0,1 л этой воды, содержащей гидрокарбонат кальция, израсходовано 6,25 см³

раствора хлороводорода HCl с молярной концентрацией эквивалента $C_H = 0,08$ моль/л.

Р е ш е н и е

По формуле (3.10) найдем жесткость воды (или количество вещества эквивалента гидрокарбоната кальция, содержащееся в $0,1 \text{ дм}^3$ воды):

$$C_H = 0,08 \cdot 6,25 \cdot 10^{-3} \cdot 10^3 / 0,1 = 5 \text{ ммоль/л.}$$

Контрольные вопросы и задания

321. Вода, содержащая только гидрокарбонат магния, имеет жесткость, равную 5 ммоль/дм^3 . Какая масса гидрокарбоната магния содержится в 100 дм^3 этой воды?

322. Вода, содержащая только сульфат кальция, имеет жесткость, равную 6 ммоль/дм^3 . Сколько сульфата кальция содержится в 400 дм^3 этой воды? Применяя Na-катионирование воды, удалите из воды ионы кальция. Напишите схему ионного обмена.

323. Какую массу гидроксида кальция надо прибавить к 300 дм^3 воды, чтобы устранить ее карбонатную жесткость, равную 4 ммоль/дм^3 ?

324. В 250 дм^3 воды содержится 150 г сульфата кальция. Чему равна жесткость этой воды?

325. Вычислите карбонатную жесткость воды, зная, что для реакции с гидрокарбонатом кальция, содержащимся в 200 см^3 воды, требуется $20 \text{ см}^3 0,08 \text{ н}$ раствора хлороводородной кислоты.

326. Сколько граммов карбоната натрия надо прибавить к 1 м^3 воды, чтобы устранить жесткость, равную 6 ммоль/дм^3 ?

327. Вычислите карбонатную жесткость воды, зная, что в 1 м^3 ее содержится $330,5 \text{ г}$ гидрокарбоната кальция. Как понизить карбонатную жесткость воды (обусловленную гидрокарбонатом натрия), применяя метод ионного обмена? Напишите схему процесса.

328. В 1 дм^3 воды содержится $60,2 \text{ мг}$ ионов Ca^{2+} и $36,47 \text{ мг}$ ионов Mg^{+2} . Чему равна общая жесткость такой воды?

329. К 1 м^3 жесткой воды добавили 150 г карбоната натрия. На сколько миллимолей понизилась жесткость воды?

330. Вычислите временную жесткость воды, если на реакцию с гидрокарбонатом, содержащимся в 100 см^3 этой воды, израсходовано $5 \text{ см}^3 0,1 \text{ н}$ раствора хлороводородной кислоты.

331. Чему равна постоянная жесткость воды, если для ее устранения к 100 дм^3 воды потребовалось прибавить $43,5 \text{ г}$ карбоната натрия?

332. В 1 м^3 воды содержится 170 г сульфата магния. Вычислите жесткость этой воды. Применяя иониты, удалите из воды ионы Mg^{2+} . Напишите схему ионного обмена.

333. Сколько граммов Na_3PO_4 надо добавить к 1000 дм^3 воды, чтобы устранить ее карбонатную жесткость, равную 5 ммоль/дм^3 ?

334. Жесткость воды, в которой растворен только гидрокарбонат кальция, равна $3,5 \text{ ммоль/дм}^3$. Сколько $0,1 \text{ н}$ раствора HCl потребуется для реакции с гидрокарбонатом кальция, содержащимся в 100 см^3 этой воды?

335. Вычислите жесткость воды, зная, что в 500 дм^3 ее содержится $65,7 \text{ г}$ гидрокарбоната магния и $61,2 \text{ г}$ сульфата кальция.

336. В 500 дм^3 воды содержится 75 г сульфата магния. Чему равна жесткость этой воды?

337. К 100 дм^3 жесткой воды прибавили 14 г гидроксида кальция. На сколько миллимолей понизилась карбонатная жесткость воды?

338. Чему равна жесткость воды, содержащей сульфат магния с массовой долей 1% (плотность раствора принять равной 1 г/см^3)?

339. Чему равна жесткость $0,005 \text{ М}$ раствора хлорида кальция?

340. Чему равна жесткость воды, в 3 л которой содержится $0,3 \text{ г}$ гидрокарбоната магния?

3.5. Органические соединения. Полимеры

Основным элементом органических соединений является углерод; поэтому А.М. Бутлеров определил органическую химию как химию соединений углерода. Учитывая то, что существуют вещества, содержащие углерод (CO , CO_2 , HCN и др.), но относящиеся к неорганическим соединениям, более точно органическую химию определяют как химию углеводородов и их производных.

Углерод, входящий в состав органических соединений, обладает особой способностью соединяться не только с несколькими другими углеродными атомами, но и почти со всеми элементами периодической системы. Кроме того, в органической химии приходится иметь дело с новыми понятиями и явлениями: органический радикал, функциональная группа, изомерия и гомология.

В 60-х годах XIX века русский химик-органик А.М. Бутлеров создал теорию химического строения органических соединений, основные положения которой можно сформулировать следующим образом:

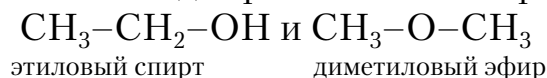
1) атомы, входящие в состав молекулы органических соединений, связаны в определенном порядке. Последовательность связи атомов в молекуле называется химическим строением;

2) от строения молекул, т.е. порядка соединения атомов в молекуле, зависят свойства вещества;

3) зная свойства вещества, можно определить его строение и наоборот: химическое строение органического соединения может много сказать о его свойствах;

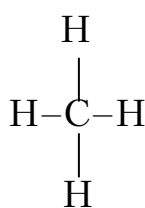
4) химические свойства атомов и атомных группировок не являются постоянными, а зависят от других атомных групп, находящихся в молекуле.

Теория химического строения дала возможность объяснить явление изомерии. Например, одной и той же молекулярной формуле C_2H_6O могут соответствовать два различных по строению вещества:

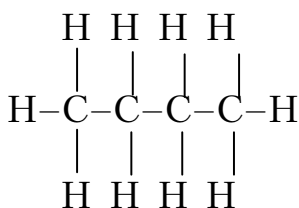


Этиловый спирт и диметиловый эфир – изомеры, т.е. имеют различное химическое строение при одном и том же составе и молекулярной массе. Различное химическое строение обуславливает и различные свойства этих соединений.

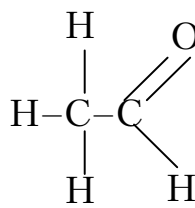
Изображения органических соединений с помощью символов для элементов и черточек для обозначения химических (ковалентных) связей называются структурными формулами. Например,



Метан

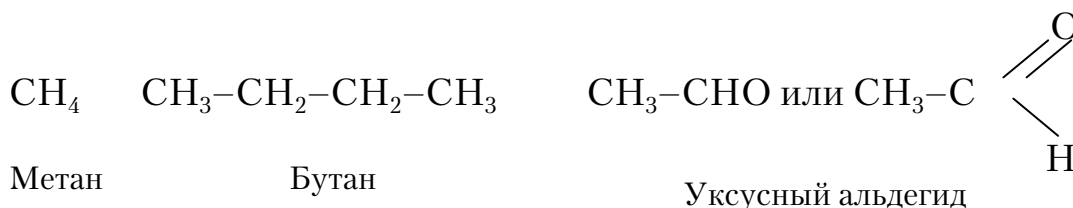


Бутан



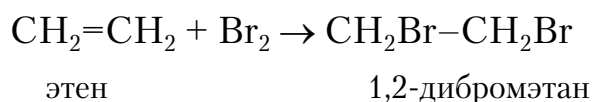
Уксусный альдегид

Простая связь (сигма-связь) обозначается одной черточкой, двойная – двумя, тройная – тремя. Обычно структурные формулы записывают в более сокращенном виде:

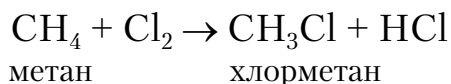


В органической химии встречаются следующие типы химических реакций:

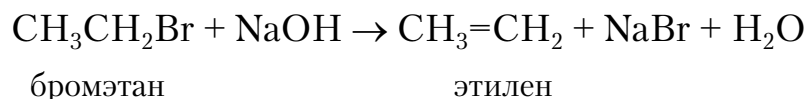
4) реакции присоединения



5) реакции замещения



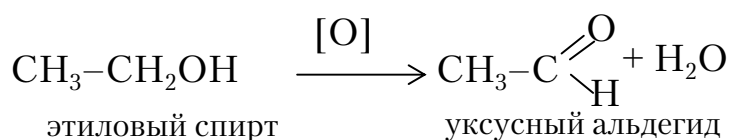
6) реакции отщепления



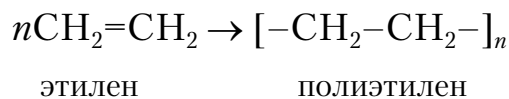
4) реакции разложения



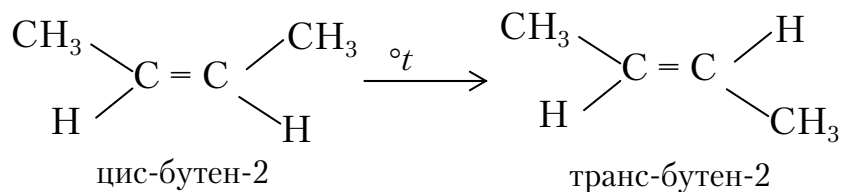
5) реакции окисления



3) реакции полимеризации

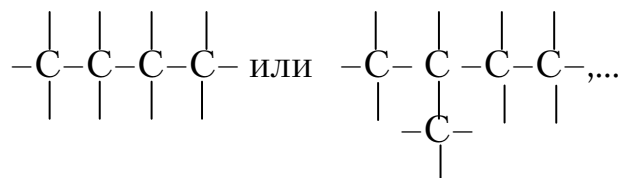


7) реакции изомеризации



Все органические соединения в зависимости от строения углеродной цепи делятся на:

1) ациклические соединения – соединения с открытой цепью углеродных атомов



Они называются также алифатическими соединениями, или соединениями жирного ряда;

2) циклические соединения, в которых углеродные атомы образуют циклы.

Наиболее простыми представителями органических соединений являются углеводороды, молекулы которых состоят только из двух элементов – С и Н. С этих соединений начинают обычно изучение органической химии. При замене атомов водорода в углеводородах на другие атомы или функциональные группы образуются многочисленные классы органических соединений:

$R-H$ – углеводороды;

$R-O-R$ – простые эфиры;

$R-Hal$ – галогенпроизводные;

$R-C \begin{array}{l} \text{=O} \\ \diagdown \\ \text{O-R}' \end{array}$ – сложные эфиры;

$R-OH$ – спирты;

$R-NO_2$ – нитросоединения;

$R-C \begin{array}{l} \text{=O} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$ – альдегиды;

$R-C \begin{array}{l} \text{=O} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$ – кислоты;

$R-NH_2$ – аминосоединения

$R-SO_3H$ – сульфокислоты;

$R-C \begin{array}{l} -R' \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ – кетоны;

$R-Me$ – металлоорганические соединения, где Me – металл.

Из данного ряда видно, что функциональная группа, связанная с радикалом, определяет класс соединения.

Для удобства изучения каждого класса фактический и теоретический материал прорабатывается в таком порядке: 1) определение и общая формула веществ данного класса; 2) строение соединений; 3) номенклатура и изомерия; 4) способы получения; 5) физические свойства; 6) химические свойства; 7) отдельные представители и их практическое использование.

Основой разнообразных пластических масс, имеющих огромное значение для развития народного хозяйства, новой техники и строительства, являются высокомолекулярные соединения – полимеры.

В качестве исходных продуктов для получения полимеров используют мономеры, имеющие реакционноспособные группы (двойные связи, активные атомы водорода и т.п.).

Полимеризация – это процесс получения высокомолекулярных соединений, при котором макромолекула образуется путем последовательного присоединения молекул одного или нескольких низкомолекулярных веществ – мономеров – к растущему активному центру. В реакциях полимеризации могут участвовать одинаковые или разные мономеры; поэтому выделяют гомополимеризацию и сополимеризацию.

Полимеры поликонденсационного типа получают в результате поликонденсации мономеров вследствие взаимодействия содержащихся в них функциональных групп или атомов; причем образование полимера сопровождается выделением низкомолекулярного продукта, и элементный состав полимера не совпадает с элементным составом исходных веществ. Наряду с мономерами для синтеза полимеров широко используют олигомеры.

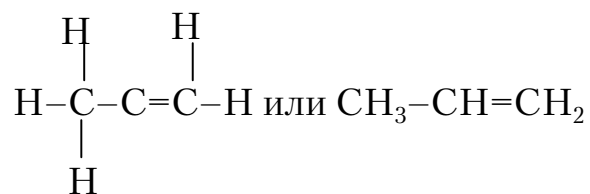
Пластические массы, изготавливаемые на основе полимеров, имеют более или менее сложный состав. Они могут быть однофазными (гомогенными). Это простые композиции, состоящие в основном из полимера с добавкой небольших количеств стабилизатора, красителя и так далее. Более сложные пластические массы – композиционные, состоящие из полимера и значительных количеств пластификаторов, наполнителей, стабилизаторов, красителей. Они могут быть гомогенными и гетерогенными. Количество пластификатора может достигать 50-70 весовых частей на 100 весовых частей полимера (изделия из поливинилхлорида), а наполнителей – 50-100 весовых частей на 100 весовых частей полимера (изделия из композиций фенолформальдегидных, амидоформальдегидных олигомеров (смола)). В таких случаях пластификаторы и наполнители изменяют технологические и эксплуатационные свойства пластических масс настолько, что их уже нельзя назвать вспомогательными материалами.

Иногда при получении пластических масс в полимеры добавляют сенсibilизаторы – вещества, позволяющие утилизировать вышедшие из строя изделия из пластмасс, так как они ускоряют процесс самопроизвольного разложения полимера под действием окружающей среды.

Пример 1. Напишите формулу пропилена. Какие реакции характерны для него? Составьте схему полимеризации пропилена (пропена), назовите полученный продукт.

Р е ш е н и е

Структурная формула пропилена:



Так как пропилен является непредельным углеводородом, то для него будут характерны реакции присоединения, окисления и полимеризации.

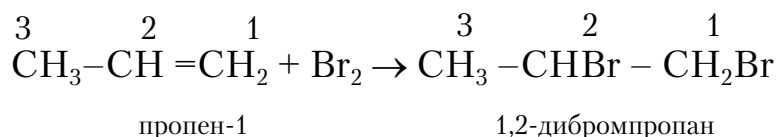
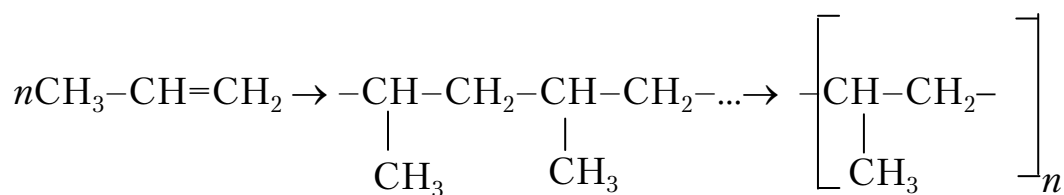


Схема полимеризации пропилена

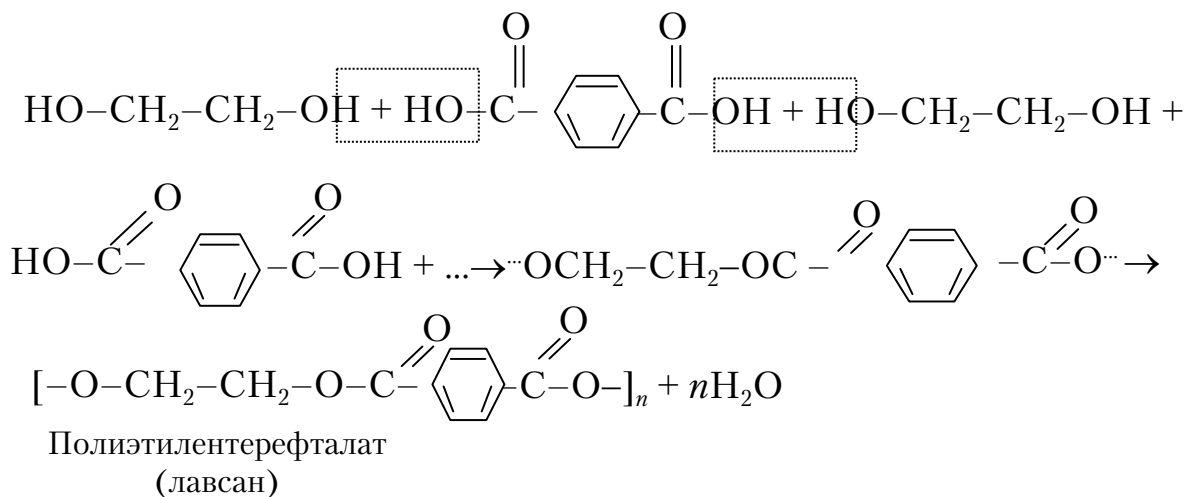


полипропилен

Пример 2. Напишите реакцию поликонденсации этиленгликоля и терефталевой кислоты, назовите продукт поликонденсации.

Решение

При конденсации терефталевой кислоты и этиленгликоля образуются высокомолекулярные линейные полимеры и выделяется вода.



Контрольные вопросы и задания

341. Почему алкены легче вступают в реакции, чем алканы? При помощи какого реактива можно отличить алкен от алкана?

342. В реакции дегидратации участвует этанол (C₂H₅OH) массой 92 г. Какой объем этилена можно из него получить, если практический выход составляет 75 % от теоретического? Составьте схему полимеризации этилена.

343. Из карбида кальция и воды получите уксусный альдегид, затем винилацетат. Укажите схему полимеризации винилацетата.

344. Из какого мономера получают полиакриловую кислоту? Приведите схему данного полимера.

345. Какие соединения называются аминами? Как подразделяется класс аминов? Приведите схему поликонденсации адипиновой кислоты и гексаметилендиамина, назовите полимер.

346. Почему аминокислоты являются амфотерными веществами? Составьте схему поликонденсации аминокaproновой кислоты, назовите образующийся полимер.

347. Напишите формулу винилхлорида. Составьте схему его полимеризации, назовите образующийся продукт.

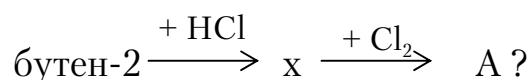
348. Напишите структурную формулу изопрена, составьте схему полимеризации этого мономера, назовите получившийся продукт.

349. Напишите уравнение превращения ацетилен в ароматический углеводород. Как получить из ацетилен акрилонитрил? Напишите схему полимеризации акрилонитрила, назовите образующийся продукт.

350. Как получить из метакриловой кислоты метиловый эфир метакриловой кислоты? Напишите схему полимеризации получившегося мономера.

351. Какая формула соответствует гомологическому ряду алкадиенов? Составьте схему полимеризации бутадиена-1,3 согласно типу присоединения 1,2 и 1,4.

352. Какая общая формула выражает состав этиленовых углеводородов (олефинов или алкенов)? Какие химические реакции характерны для олефинов? Какой продукт образуется в результате превращений:



353. Что такое реакции полимеризации, поликонденсации? Чем они различаются?

354. Напишите формулу уксусного альдегида. Какое свойство альдегидов лежит в основе реакции серебряного зеркала? Составьте схему получения мочевино-формальдегидной смолы.

355. Напишите схему сополимеризации бутадиена-1,3 и стирола. Как называется процесс получения резины из каучука?

356. Как отличить ацетилен от бутана? Сколько литров ацетилен (н.у.) выделится, если в избытке воды растворить технический карбид кальция массой 50 г, содержащий 36 % примесей?

357. Какая общая формула выражает состав ацетиленовых углеводородов (алкинов)? Как из метана получить ацетилен, затем винилацетилен, а из последнего – хлоропрен?

358. Почему фенол проявляет кислотные свойства? Напишите схему получения фенолформальдегидной смолы.

359. Какие полимеры называются термопластичными, терморезистивными? Укажите три состояния полимеров. Чем характеризуется переход из одного состояния в другое?

360. Напишите уравнение реакции дегидратации н-бутилового спирта, составьте схему полимеризации полученного мономера, назовите продукт полимеризации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Химия, изучающая вещества и законы их превращения, охватывает огромную область человеческих знаний. В настоящем учебном пособии излагаются наиболее общие законы химии.

Полученные в курсе химии знания необходимы при изучении последующих курсов, таких, как сопротивление материалов, материаловедение, основы теплопередачи, теоретические основы различных технологических процессов в электротехнике, машиностроении, в строительстве и других направлениях подготовки специалистов.

Знания химии полезны любому человеку, так как он постоянно сталкивается с различными веществами и с разнообразными процессами, а научно-технический прогресс вызывает к жизни новые материалы, новые машины, аппараты и приборы, в которых широко используются достижения химии.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Основная

1. Курс химии [Текст] Ч.1/ под ред. В.А.Киреева. – М.: Высшая школа (для строит. вузов и факультетов), 1975.

2. Курс общей химии / под ред. Н.В.Коровина. – М.: Высшая школа, 1990. – 446 с.

Дополнительная

3. Глинка, Н.Л. Общая химия [Текст] / Н.Л. Глинка. – Л.: Химия, 1977-1991.

4. Введение в общую химию [Текст] / под ред. Г.П.Лучинского. – М.: Высшая школа, 1980.

5. Павлов, Н.Н. Теоретические основы общей химии [Текст] / Н.Н. Павлов. – М.: Высшая школа, 1978, 1990.

6. Васильева, З.Г. Лабораторные работы по общей и неорганической химии [Текст] / З.Г. Васильева, А.А. Грановская, А.А. Тапсрова. – М.: Химия, 1979.

7. Глинка, Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии [Текст] / Н.Л. Глинка. – Л.: Химия, 1985-1991.

8. Гольбрайх, З.Е. Сборник задач и упражнений по химии [Текст] / З.Е. Гольбрайх. – М.: Высшая школа, 1984.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица вариантов контрольных заданий

Номер варианта	Номер контрольного задания	Номера задач, относящихся к данному заданию
1	2	3
01	I	1, 21, 41, 61, 81, 101, 121, 141, 161, 181,
	II	201, 221, 241, 261, 281, 301, 321, 341
02	I	2, 22, 42, 62, 82, 102, 122, 142, 162, 182,
	II	202, 222, 242, 262, 282, 302, 322, 342
03	I	3, 23, 43, 63, 83, 103, 123, 143, 163, 183,
	II	203, 223, 243, 263, 283, 303, 323, 243
04	I	4, 24, 44, 64, 84, 104, 124, 144, 164, 184,
	II	204, 224, 244, 264, 284, 304, 324, 344
05	I	5, 25, 45, 65, 85, 105, 125, 145, 165, 185,
	II	205, 225, 245, 265, 285, 305, 325, 345
06	I	6, 26, 46, 66, 86, 106, 126, 146, 166, 186,
	II	206, 226, 246, 266, 286, 306, 326, 346
07	I	7, 27, 47, 67, 87, 107, 127, 147, 167, 187,
	II	207, 227, 247, 267, 287, 307, 327, 347
08	I	8, 28, 48, 68, 88, 108, 128, 148, 168, 188,
	II	208, 228, 248, 268, 288, 308, 328, 348
09	I	9, 29, 49, 69, 89, 109, 129, 149, 169, 189,
	II	209, 229, 249, 269, 289, 309, 329, 349
10	I	10, 30, 50, 70, 90, 110, 130, 150, 170, 190,
	II	210, 230, 250, 270, 290, 310, 330, 350
11	I	11, 31, 51, 71, 91, 111, 131, 151, 171, 191,
	II	211, 231, 251, 271, 291, 311, 331, 351
12	I	12, 32, 52, 72, 92, 112, 132, 152, 172, 192,
	II	212, 232, 252, 272, 292, 312, 332, 352
13	I	13, 33, 53, 73, 93, 113, 133, 153, 173, 193,
	II	213, 233, 253, 273, 293, 313, 333, 353
14	I	14, 34, 54, 74, 94, 114, 134, 154, 174, 194,
	II	214, 234, 254, 274, 294, 314, 334, 354
15	I	15, 35, 55, 75, 95, 115, 135, 155, 175, 195,
	II	215, 235, 255, 275, 295, 315, 335, 355

Продолжение приложения

1	2	3
16	I II	16, 36, 56, 76, 96, 116, 136, 156, 176, 196, 216, 236, 256, 276, 296, 316, 336, 356
17	I II	17, 37, 57, 77, 97, 117, 137, 157, 177, 197, 217, 237, 257, 277, 297, 317, 337, 357
18	I II	18, 38, 58, 78, 98, 118, 138, 158, 178, 198, 218, 238, 258, 278, 298, 318, 338, 358
19	I II	19, 39, 59, 79, 99, 119, 139, 159, 179, 199, 219, 239, 259, 279, 299, 319, 339, 359
20	I II	20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180, 200, 220, 240, 260, 280, 300, 320, 340, 360
21	I II	1, 22, 43, 64, 85, 106, 127, 148, 169, 190, 202, 222, 243, 264, 285, 306, 327, 348
22	I II	2, 23, 44, 65, 86, 107, 128, 149, 170, 191, 203, 223, 244, 265, 286, 307, 328, 349
23	I II	3, 24, 45, 66, 87, 108, 129, 150, 171, 192, 204, 224, 245, 266, 287, 308, 329, 350
24	I II	4, 25, 46, 67, 88, 109, 130, 151, 172, 193, 205, 225, 246, 267, 288, 309, 330, 351
25	I II	5, 26, 47, 68, 89, 110, 131, 152, 173, 194, 206, 226, 247, 268, 289, 310, 331, 352
26	I II	6, 27, 48, 69, 90, 111, 132, 153, 174, 195, 207, 227, 248, 269, 290, 311, 332, 353
27	I II	7, 28, 49, 70, 91, 112, 133, 154, 175, 196, 208, 228, 249, 270, 291, 312, 333, 354
28	I II	8, 29, 50, 71, 92, 113, 134, 155, 176, 197, 209, 229, 250, 271, 292, 313, 334, 355
29	I II	9, 30, 51, 72, 93, 114, 135, 156, 177, 198, 210, 230, 251, 272, 293, 314, 335, 356
30	I II	10, 31, 52, 73, 94, 115, 136, 157, 178, 199, 211, 231, 252, 273, 294, 315, 336, 357
31	I II	11, 32, 53, 74, 95, 116, 137, 158, 179, 200, 212, 233, 254, 275, 296, 317, 338, 359
32	I II	12, 33, 54, 75, 96, 117, 138, 159, 180, 181, 201, 213, 233, 254, 275, 296, 317, 338, 359
33	I II	13, 34, 55, 76, 97, 118, 139, 160, 182, 214, 234, 255, 276, 297, 318, 339, 360
34	I II	14, 35, 56, 77, 98, 119, 140, 141, 162, 183, 215, 235, 256, 277, 298, 319, 340, 347

Продолжение приложения

1	2	3
35	I II	15, 36, 57, 78, 99, 120, 121, 142, 163, 184, 216, 236, 257, 278, 299, 320, 322, 346
36	I II	16, 37, 58, 79, 100, 101, 122, 143, 164, 185, 217, 237, 258, 279, 300, 311, 323, 345
37	I II	17, 38, 59, 80, 81, 102, 123, 144, 165, 186, 218, 238, 259, 280, 281, 302, 324, 344
38	I II	18, 39, 60, 65, 86, 107, 128, 145, 166, 187, 219, 239, 260, 261, 282, 303, 325, 343
39	I II	19, 40, 44, 66, 87, 108, 129, 146, 167, 188, 220, 240, 241, 262, 283, 304, 326, 342
40	I II	20, 23, 45, 67, 88, 109, 130, 147, 168, 189, 201, 221, 242, 263, 284, 305, 327, 341
41	I II	2, 23, 46, 68, 89, 110, 131, 148, 170, 190, 202, 223, 241, 2265, 281, 306, 328, 342
42	I II	3, 25, 47, 69, 90, 111, 132, 149, 171, 191, 203, 224, 242, 266, 282, 307, 329, 342
43	I II	4, 26, 48, 70, 91, 112, 133, 150, 172, 192, 204, 225, 243, 267, 283, 308, 330, 343
44	I II	5, 27, 49, 71, 92, 113, 134, 151, 173, 193, 205, 226, 244, 268, 284, 309, 331, 344
45	I II	6, 28, 50, 72, 93, 114, 135, 152, 174, 194, 206, 227, 245, 269, 285, 310, 332, 345
46	I II	7, 29, 51, 73, 94, 115, 136, 153, 175, 195, 207, 2268, 246, 270, 286, 311, 333, 346
47	I II	8, 30, 52, 74, 95, 116, 137, 154, 176, 196, 208, 229, 247, 271, 287, 312, 334, 347
48	I II	9, 31, 53, 75, 96, 117, 138, 155, 177, 197, 209, 230, 248, 272, 288, 313, 335, 348
49	I II	10, 32, 54, 76, 97, 118, 139, 156, 178, 198, 210, 231, 249, 273, 289, 314, 336, 349
50	I II	11, 33, 55, 77, 98, 119, 140, 157, 179, 199, 211, 232, 250, 274, 290, 315, 337, 350
51	I II	12, 34, 56, 78, 99, 120, 122, 158, 180, 200, 212, 233, 251, 275, 291, 316, 321, 351
52	I II	13, 35, 57, 79, 100, 103, 121, 159, 169, 182, 213, 234, 252, 276, 292, 317, 325, 352
53	I II	14, 36, 58, 80, 85, 104, 123, 160, 161, 183, 214, 235, 253, 277, 293, 318, 324, 353

Продолжение приложения

1	2	3
54	I II	15, 37, 59, 61, 84, 105, 124, 141, 162, 184, 215, 236, 254, 278, 294, 319, 323, 354
55	I II	16, 38, 60, 62, 83, 106, 125, 143, 163, 185, 216, 237, 255, 279, 295, 320, 322, 355
56	I II	17, 33, 41, 63, 82, 101, 126, 142, 164, 186, 217, 238, 256, 280, 296, 301, 321, 356
57	I II	18, 40, 42, 61, 81, 102, 127, 144, 165, 187, 218, 239, 257, 271, 297, 302, 326, 357
58	I II	19, 21, 43, 62, 87, 103, 128, 145, 166, 188, 219, 240, 258, 272, 298, 303, 327, 358
59	I II	20, 22, 41, 63, 88, 104, 129, 146, 167, 189, 220, 223, 259, 273, 299, 304, 328, 359
60	I II	1, 24, 42, 64, 89, 105, 130, 147, 168, 190, 201, 222, 260, 274, 300, 305, 329, 360
61	I II	3, 25, 43, 65, 90, 106, 131, 148, 169, 915, 202, 221, 250, 275, 281, 301, 330, 341
62	I II	4, 26, 44, 66, 91, 107, 132, 149, 170, 192, 203, 222, 251, 276, 282, 302, 331, 342
63	I II	5, 27, 45, 67, 92, 108, 133, 150, 171, 193, 204, 223, 252, 277, 283, 303, 332, 343
64	I II	6, 28, 46, 68, 93, 109, 134, 151, 172, 194, 205, 224, 253, 278, 284, 304, 333, 344
65	I II	7, 29, 47, 69, 94, 110, 135, 152, 173, 195, 206, 225, 254, 279, 285, 305, 334, 345
66	I II	8, 30, 48, 70, 95, 111, 136, 153, 174, 196, 207, 226, 255, 280, 286, 306, 335, 346
67	I II	9, 31, 49, 71, 96, 112, 137, 154, 175, 197, 208, 227, 256, 261, 287, 307, 336, 347
68	I II	10, 32, 50, 72, 97, 113, 138, 155, 176, 198, 209, 228, 257, 262, 288, 308, 337, 348
69	I II	11, 33, 51, 73, 98, 114, 139, 156, 177, 199, 210, 229, 258, 263, 289, 309, 338, 349
70	I II	12, 34, 52, 74, 99, 115, 140, 157, 178, 200, 211, 230, 259, 264, 290, 310, 339, 350
71	I II	13, 35, 53, 75, 100, 116, 121, 158, 179, 181, 212, 231, 260, 265, 291, 311, 340, 351
72	I II	14, 36, 54, 76, 86, 117, 122, 159, 180, 182, 213, 232, 241, 266, 292, 312, 321, 352

Продолжение приложения

1	2	3
73	I II	15, 37, 55, 77, 85, 118, 123, 160, 162, 183, 214, 233, 242, 267, 293, 313, 322, 353
74	I II	16, 38, 56, 78, 84, 119, 124, 142, 161, 184, 215, 234, 243, 268, 294, 314, 323, 354
75	I II	17, 39, 57, 79, 83, 120, 125, 141, 163, 185, 216, 235, 244, 269, 295, 315, 324, 355
76	I II	18, 40, 58, 80, 82, 101, 126, 143, 164, 186, 217, 236, 245, 270, 296, 316, 325, 356
77	I II	19, 23, 59, 61, 81, 102, 127, 144, 165, 187, 218, 237, 246, 271, 297, 317, 326, 357
78	I II	20, 21, 60, 62, 100, 103, 128, 145, 166, 188, 219, 238, 247, 272, 298, 318, 327, 358
79	I II	4, 22, 51, 63, 99, 104, 129, 146, 167, 189, 220, 239, 248, 273, 300, 319, 328, 359
80	I II	5, 23, 52, 64, 98, 105, 130, 147, 168, 190, 201, 240, 249, 274, 281, 320, 329, 360
81	I II	6, 24, 53, 65, 97, 106, 131, 148, 169, 191, 202, 231, 250, 275, 282, 301, 330, 351
82	I II	7, 25, 54, 66, 96, 107, 132, 149, 170, 192, 203, 232, 251, 276, 283, 302, 334, 352
83	I II	8, 26, 55, 67, 95, 108, 133, 150, 171, 193, 204, 233, 252, 277, 284, 303, 335, 353
84	I II	9, 27, 56, 68, 94, 109, 134, 151, 172, 194, 205, 234, 253, 278, 285, 304, 336, 354
85	I II	10, 28, 57, 69, 93, 110, 135, 152, 173, 195, 206, 235, 254, 279, 286, 305, 337, 355
86	I II	11, 29, 58, 70, 92, 111, 136, 153, 174, 196, 207, 236, 255, 280, 287, 306, 338, 356
87	I II	12, 30, 59, 71, 91, 112, 137, 154, 175, 197, 208, 237, 256, 264, 288, 307, 339, 357
88	I II	13, 31, 60, 72, 90, 113, 138, 155, 176, 198, 209, 238, 257, 265, 289, 308, 340, 358
89	I II	14, 32, 41, 73, 89, 114, 139, 156, 177, 199, 210, 239, 258, 266, 290, 309, 331, 359
90	I II	15, 33, 42, 74, 88, 115, 140, 157, 178, 200, 211, 240, 259, 267, 291, 310, 332, 360
91	I II	16, 34, 43, 75, 87, 116, 131, 158, 179, 181, 212, 221, 260, 268, 292, 311, 333, 341

Окончание приложения

1	2	3
92	I II	17, 35, 44, 76, 86, 117, 132, 159, 180, 182, 213, 222, 241, 269, 293, 312, 321, 342
93	I II	18, 36, 45, 77, 85, 118, 133, 160, 161, 183, 214, 223, 242, 270, 294, 313, 322, 343
94	I II	19, 37, 46, 78, 84, 119, 134, 141, 162, 184, 215, 224, 243, 261, 295, 314, 323, 344
95	I II	20, 38, 47, 79, 83, 120, 135, 142, 163, 185, 216, 225, 244, 262, 296, 315, 324, 345
96	I II	1, 39, 48, 80, 82, 110, 136, 143, 164, 186, 217, 226, 245, 263, 297, 316, 325, 346
97	I II	2, 40, 49, 61, 81, 111, 137, 144, 165, 187, 218, 227, 246, 271, 298, 317, 326, 347
98	I II	3, 24, 50, 62, 100, 112, 138, 145, 166, 188, 219, 228, 247, 272, 299, 318, 327, 348
99	I II	4, 25, 51, 63, 99, 113, 139, 146, 167, 189, 220, 229, 248, 273, 300, 319, 328, 349
00	I II	5, 26, 52, 64, 98, 114, 140, 147, 168, 190, 210, 230, 249, 274, 281, 320, 329, 350

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
ВВЕДЕНИЕ	5
1. ПРОГРАММА ПО ХИМИИ	8
1.1. Основные понятия и законы химии	8
1.2. Строение вещества.....	8
1.2.1. Строение атомов и систематика химических элементов	8
1.2.2. Химическая связь	8
1.3. Общие закономерности химических процессов.....	9
1.3.1. Энергетика химических процессов.....	9
1.3.2. Химическая кинетика и равновесие.....	9
1.4. Общая характеристика химических элементов и их соединений.....	9
1.5. Растворы и дисперсные системы. Электрохимические процессы.....	10
1.5.1. Основные характеристики растворов и дисперсных систем.....	10
1.5.2. Дисперсные системы	10
1.5.3. Окислительно-восстановительные реакции	11
1.5.4. Электрохимические процессы	11
1.5.5. Коррозия и защита металлов.....	11
1.6. Специальные вопросы химии (для инженеров-строителей)	11
1.6.1. Химия воды.....	11
1.6.2. Магний, кальций и алюминий.....	12
1.6.3. Переходные металлы	12
1.6.4. Элементы подгруппы углерода.....	12
1.6.5. Неорганические вяжущие вещества.....	13
1.6.6. Органические полимеры	13
2. КОНТРОЛЬНОЕ ЗАДАНИЕ №1	14
2.1. Моль. Эквивалент. Закон эквивалентов. Уравнение Менделеева – Клайперона	14
Контрольные вопросы и задания	21
2.2. Строение атома	22
Контрольные вопросы и задания	27
2.3. Периодическая система элементов Д.И.Менделеева	29
Контрольные вопросы и задания	30
2.4. Химическая связь. Основные виды химической связи	31
Контрольные вопросы и задания	37
2.5. Энергетика химических процессов (термохимические расчеты)	38
Контрольные вопросы и задания	43
2.6. Направление самопроизвольных процессов и химическое средство	45
2.7. Химическая кинетика и равновесие	52

Контрольные вопросы и задания	57
2.8. Растворы.....	59
Контрольные вопросы и задания	64
2.9. Электролитическая диссоциация. Ионно-молекулярные (ионные) реакции обмена в растворах электролитов	65
Контрольные вопросы и задания	72
2.10. Гидролиз солей	75
Контрольные вопросы и задания	82
3. КОНТРОЛЬНОЕ ЗАДАНИЕ №2.....	84
3.1. Окислительно-восстановительные реакции	84
Контрольные вопросы и задания	89
3.2. Электрохимические процессы.....	92
3.2.1. Электродный потенциал	94
3.2.2. Стандартный водородный электрод.....	96
3.2.3. Уравнение Нернста	99
3.2.4. Электроды	100
3.2.5. Гальванические элементы.....	102
3.2.6. Электродвижущая сила (ЭДС) гальванического элемента	105
3.2.7. Коррозия металлов.....	106
3.2.8. Электролиз.....	123
3.3. Химические элементы и их соединения	138
<i>S</i> -элементы периодической системы.....	138
<i>p</i> -элементы периодической системы.....	140
<i>d</i> -элементы периодической системы.....	142
3.4. Определение жесткости воды.....	144
Контрольные вопросы и задания	150
3.5. Органические соединения. Полимеры	151
Контрольные вопросы и задания	156
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	158
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	159
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	160

Учебное издание

Кругляков Петр Максимович
Вилкова Наталья Георгиевна
Кошева Наиля Вафаевна
Мальков Валерий Дмитриевич
Беляева Ольга Яковлевна
Шентенкова Инна Алексеевна
Нуштаева Алла Владимировна
Балыкова Наталья Валентиновна
Зорькина Ольга Владимировна
Еланева Светлана Ивановна

ХИМИЯ. ПРОГРАММА КУРСА.
ТИПОВЫЕ ЗАДАЧИ И КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ
Учебное пособие
6-е изд., стер.

Редактор М.А. Сухова
Верстка Н.А. Сазонова



Подписано в печать 11.02.2013. Формат 60×84/16.
Бумага офисная «Снегурочка». Печать на ризографе.
Усл. печ. л. 9,765. Уч.-изд. л. 10,5. Тираж 100 экз.
Заказ № 59.

Издательство ПГУАС.
440028, г.Пенза, ул. Германа Титова, 28.