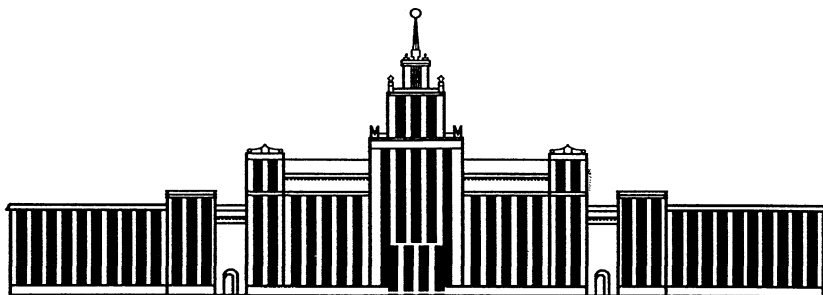

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ



ЮЖНО-УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

54(07)
Х456

Х И М И Я

Учебное пособие для самостоятельной
работы студентов

Челябинск
2014

Министерство образования и науки Российской Федерации
Южно-Уральский государственный университет
Кафедра «Неорганическая химия»

54(07)
Х456

Г.П. Животовская, И.В. Крюкова, Л.А. Сидоренкова, В.А. Смолко,
О.И. Качурина, Е.М. Малютина, С.С. Тихонов

ХИМИЯ

Учебное пособие для самостоятельной работы
студентов

Челябинск
Издательский центр ЮУрГУ
2014

УДК 54 (075.8)
Х456

Одобрено
учебно-методической комиссией химического факультета

Рецензенты:
В.В. Викторов, А.Г. Тюрин

Авторский коллектив:
Г.П. Животовская, И.В. Крюкова, Л.А. Сидоренкова, В.А. Смолко,
О.И. Качурина, Е.М. Малютина, С.С. Тихонов.

Химия: учебное пособие для самостоятельной работы студентов /
Х456 Г.П. Животовская, И.В. Крюкова, Л.А. Сидоренкова и др. –
Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2014 – 141 с.

Учебное пособие составлено в соответствии с ГОС по дисциплине «Химия» для нехимических специальностей и предназначено для студентов большинства специальностей заочной формы обучения в ЮУрГУ.

В учебном пособии по основным разделам общей химии дано краткое теоретическое введение и примеры решения типовых задач. Приведены задачи для самостоятельного решения в соответствии с вариантом домашнего задания.

Пособие может быть полезно и студентам дневной формы обучения при подготовке к практическим занятиям.

УДК 54 (075.8)

© Издательский центр ЮУрГУ, 2014

ВВЕДЕНИЕ

Химия является одной из фундаментальных естественнонаучных дисциплин. Она изучает химическую форму движения материи, под которой понимают качественное изменение веществ, превращение одних веществ в другие. В результате химических процессов получают новые вещества с заданными физическими и химическими свойствами. Таким образом, химия – это наука о веществах и законах их превращений. Знание химии необходимо для плодотворной творческой деятельности инженера любой специальности.

Изложение общих положений химии для студентов различных инженерных специальностей требует учета некоторых особенностей, связанных с будущей профессией, с тем, что студенты изучают дисциплину в первый год обучения до получения необходимых знаний по математике и физике.

Изучение основано на последовательности ступеней познания теоретических начал химии. Предусмотрены два контрольных задания, включающие в себя различные разделы общей химии. Контрольное задание I: стехиометрия, термохимия, основы химической термодинамики, учение о строении вещества (строение атома, молекул, жидкостей, кристаллов и соединений с невалентными связями). Контрольное задание II включает в себя окислительно-восстановительные реакции, отдельные разделы электрохимии (гальванический элемент, коррозия и защита металлов, электролиз). Такое построение воспринимается как естественный переход от теории химических процессов к химии элементов и их соединений. Задания должны быть выполнены в полном объеме и в указанной последовательности.

Цель пособия и приведенных в нем примерах – помочь студенту разобраться в основных понятиях химии, строении вещества, в фунда ментальных законах термодинамики и кинетики, познакомиться с возможностями расчётных методов, их логикой и, тем самым, способствовать успешному выполнению контрольных заданий. Контрольные задачи – это не только форма аттестации, но и активная форма изучения предмета. В примерах и комментариях к ним затрагивается более широкий круг вопросов, чем в контрольных задачах.

Решение задач предусматривает предварительное изучение сопутствующего материала по учебникам и учебным пособиям, предлагаемым в каждом конкретном разделе. Изучаемый материал легче усваивается, если параллельно с чтением учебника или пособия вести конспект. Если при решении контрольных заданий возникнут затруднения, необходимо еще раз проработать предложенный теоретический материал по учебнику, вернуться к примерам и вновь приступить к решению контрольного задания. В примерах и задачах используется не только система СИ. Численные ответы каждой задачи предлагается записать в требуемой размерности.

В пособии приведены рабочая программа и таблица вариантов контрольных заданий. Контрольная работа, выполненная *не по заданному* варианту и *без условий задач*, на рецензию *не принимается*. Зачтённые контрольные работы и отчёты по лабораторным работам предъявляются на экзамене преподавателю.

РАБОЧАЯ ПРОГРАММА

Таблица 1

Номер темы	Наименование темы и разделов	Контрольные задания и номера задач по разделам	Рекомендованная литература
1	2	3	4
1	Общие закономерности химических процессов		
1.1	Энергетика химических процессов. Закон сохранения энергии. Первый закон термодинамики. Внутренняя энергия, теплота и работа. Закон Гесса и следствия из него. Энтальпия образования химического соединения. Энергетические эффекты агрегатных превращений	Энергетика химических реакций. Термохимические расчёты. Задачи 1 – 20	[1, 2]
1.2	Химическое сродство. Второй закон термодинамики. Энтропия и её изменение при химических процессах и агрегатных превращениях. Энергия Гиббса и направленность самопроизвольных процессов	Химическое сродство. Задачи 21 – 40	[1, 3, 5]
1.3	Химическая кинетика и равновесие в гомогенных и гетерогенных системах. Скорость химических реакций. Зависимость скорости химических реакций от концентрации реагирующих веществ. Закон действующих масс. Зависимость скорости химической реакции от температуры, правило Вант-Гоффа. Уравнение Аррениуса. Энергия активации. Изменение скорости химических реакций. Гомогенный и гетерогенный катализ. Химическое равновесие в гомогенных и гетерогенных системах. Принцип Ле-Шателье	Химическая кинетика и химическое равновесие. Задачи 41 – 60	[1, 3, 7]

Продолжение табл. 1

1	2	3	4
2	Строение вещества		
2.1	Строение атома и систематика химических элементов. Основные сведения о строении атомов. Состав атомных ядер. Изотопы. Современное понятие о химическом элементе. Двойственная природа электрона. Квантомеханическое представление атома: квантовые числа, атомная орбиталь. Принцип Паули, правило Гунда. Порядок заполнения электронами атомных орбиталей	Электронная структура атомов и периодическая система элементов. Задачи 61 – 80	[1, 7]
2.2	Периодическая система Д.И. Менделеева. Закон Мозли, порядковый номер элемента. Периодическое изменение свойств химических элементов в соответствии с электронной структурой атома. Энергия ионизации и сродство к электрону, электроотрицательность элементов	Периодическое изменение свойств элементов. Задачи 81 – 100	[1–5, 7]
2.3	Химическая связь и строение молекул. Основные виды и характеристики химической связи. Ковалентная связь, ионная связь и их свойства. Методы валентных связей и молекулярных орбиталей. Строение простейших молекул	Химическая связь. Строение молекул. Задачи 101 – 120	[1–7]
3	Растворы. Теория образования растворов. Растворители		
3.1	Энергетические эффекты при образовании растворов. Способы выражения состава растворов	Способы выражения количественного состава растворов. Задачи 121 – 140	[1–5]

1	2	3	4
3.2	Водные растворы электролитов. Электролитическая диссоциация и её причины. Сильные и слабые электролиты. Степень диссоциации, константа диссоциации слабых электролитов. Электролитическая диссоциация воды. Водородный показатель. Ионные реакции и равновесия. Произведение растворимости. Гидролиз солей. Количественная характеристика гидролиза солей	Ионно-обменные реакции. Задачи 141 – 160. Гидролиз солей. Задачи 161 – 180	[1–7]
4	Электрохимические процессы		
4.1	Окислительно-восстановительные процессы. Методы составления окислительно-восстановительных реакций	Окислительно-восстановительные реакции. Задачи 181 – 200	[1, 2, 7]
4.2	Теоретические основы возникновения электродных потенциалов на границе металл – раствор. Разность потенциалов. Стандартный водородный электрод и водородная шкала потенциалов. Электродвижущая сила и её измерение. Кинетика электродных процессов. Поляризация и перенапряжение	Электродные потенциалы и ЭДС гальванического элемента. Задачи 201 – 220	[1, 3, 4, 7]
4.3	Коррозия металлов. Классификация коррозионных процессов по механизму и характеру разрушения. Методы защиты металлов от коррозии	Коррозия металлов. Задачи 221 – 240	[1, 3, 4, 7]
4.4	Электролиз. Общие понятия. Электролиз расплавов и растворов солей. Электролиз с растворимыми и нерастворимыми анодами. Законы электролиза. Практическое использование процессов электролиза	Электролиз растворов солей. Задачи 241 – 260	[1, 3, 4, 7]

Таблица 2

ТАБЛИЦА ВАРИАНТОВ КОНТРОЛЬНЫХ ЗАДАНИЙ

Номер варианта	Номер задания	Номера задач контрольных заданий						
		3						
01	I	1	21	41	61	81	101	121
	II	141	161	181	201	221	241	261
02	I	2	22	42	62	82	102	122
	II	142	162	182	202	222	242	262
03	I	3	23	43	63	83	103	123
	II	143	163	183	203	223	243	263
04	I	4	24	44	64	84	104	124
	II	144	164	184	204	224	244	264
05	I	5	25	45	65	85	105	125
	II	145	165	185	205	225	245	265
06	I	6	26	46	66	86	106	126
	II	146	166	186	206	226	246	286
07	I	7	27	47	67	87	107	127
	II	147	167	187	207	227	247	267
08	I	8	28	48	68	88	108	128
	II	148	168	188	208	228	248	268
09	I	9	29	49	69	89	109	129
	II	149	169	189	209	229	249	269
10	I	10	30	50	70	90	110	130
	II	150	170	190	210	230	250	270
11	I	11	31	51	71	91	111	131
	II	151	171	191	211	231	251	271
12	I	12	32	52	72	92	112	132
	II	152	172	192	212	232	252	272
13	I	13	33	53	73	93	113	133
	II	153	173	193	213	233	253	273
14	I	14	34	54	74	94	114	134
	II	154	174	194	214	234	254	274
15	I	15	35	55	75	95	115	135
	II	155	175	195	215	235	255	275
16	I	16	36	56	76	96	116	136
	II	156	176	196	216	236	256	276
17	I	17	37	57	77	97	117	137
	II	157	177	197	217	237	257	277

Продолжение табл. 2

18	I	18	38	58	78	98	118	138
	II	158	178	198	218	238	258	278
19	I	19	39	59	79	99	119	139
	II	159	179	199	219	239	259	279
20	I	20	40	60	80	100	120	140
	II	160	180	200	220	240	260	280
21	I	3	24	45	66	87	108	129
	II	141	163	182	203	224	245	267
22	I	4	25	46	67	88	109	130
	II	142	163	183	204	225	246	268
23	I	5	26	47	68	89	110	131
	II	143	164	184	205	225	246	268
24	I	6	27	48	69	90	111	132
	II	144	165	185	206	226	247	269
25	I	7	28	49	70	91	112	133
	II	145	166	186	207	228	249	271
26	I	8	29	50	71	92	113	134
	II	146	167	187	208	229	250	272
27	I	9	30	51	72	93	114	135
	II	147	168	188	209	230	251	273
28	I	10	31	52	73	94	115	136
	II	148	169	189	210	231	252	274
29	I	11	32	53	74	95	116	137
	II	149	170	190	211	232	253	275
30	I	12	33	54	75	96	117	138
	II	150	171	191	212	233	254	276
31	I	13	34	55	76	97	118	139
	II	151	172	192	213	234	255	277
32	I	14	35	56	77	98	119	140
	II	152	173	193	214	235	256	278
33	I	15	36	57	78	99	120	121
	II	153	174	194	215	236	257	279
34	I	16	37	58	79	100	101	122
	II	154	175	195	216	237	258	280
35	I	17	38	59	80	81	102	123
	II	155	176	196	217	238	259	261
36	I	18	39	60	61	82	103	124
	II	156	177	197	218	239	260	262
37	I	19	40	42	62	83	104	125

Продолжение табл. 2

37	II	157	178	198	219	240	241	263
38	I	20	25	46	67	88	105	126
	II	158	179	199	220	221	242	264
39	I	4	26	47	68	89	106	127
	II	159	180	200	201	222	243	265
40	I	5	27	48	69	90	107	128
	II	160	161	181	202	223	243	266
41	I	6	28	49	70	91	108	129
	II	141	162	183	203	225	244	267
42	I	7	29	50	71	92	109	130
	II	142	163	184	202	226	242	268
43	I	8	30	51	72	93	110	131
	II	143	164	185	203	227	243	269
44	I	9	31	52	73	94	111	132
	II	144	165	186	204	228	244	270
45	I	10	32	53	74	95	112	133
	II	145	166	187	205	229	245	271
46	I	11	33	54	75	96	113	134
	II	146	167	188	206	230	246	272
47	I	12	34	55	76	97	114	135
	II	147	168	189	207	231	247	273
48	I	13	35	56	77	98	115	136
	II	148	169	190	208	232	248	274
49	I	14	36	57	78	99	116	137
	II	149	170	191	209	232	249	275
50	I	15	37	58	79	100	117	138
	II	150	171	192	210	233	250	276
51	I	16	38	59	80	82	118	139
	II	151	172	193	211	234	251	277
52	I	17	39	60	63	81	119	129
	II	152	173	194	212	235	252	278
53	I	18	40	45	64	83	120	121
	II	153	174	195	213	236	253	279
54	I	19	21	44	65	84	101	122
	II	154	175	196	214	237	254	280
55	I	20	22	43	61	85	103	123
	II	155	176	197	215	238	255	262
56	I	1	23	42	62	86	102	124
	II	156	177	198	216	239	256	261

Продолжение табл. 2

57	I	2	21	41	63	87	104	125
	II	157	178	199	217	240	257	262
58	I	3	22	47	64	88	105	126
	II	158	179	200	218	221	258	263
59	I	1	23	48	65	89	106	127
	II	159	180	181	219	223	259	264
60	I	2	24	49	66	90	107	128
	II	160	163	182	220	224	260	265
61	I	3	25	50	67	91	108	129
	II	141	162	183	202	225	243	266
62	I	4	26	51	68	92	109	130
	II	142	161	182	201	226	242	267
63	I	5	27	52	69	93	110	131
	II	143	164	184	202	227	241	268
64	I	6	28	53	70	94	111	132
	II	144	165	185	203	228	244	269
65	I	7	29	54	71	95	112	133
	II	145	166	186	204	229	245	270
66	I	8	30	55	72	96	113	134
	II	146	167	187	205	230	246	271
67	I	9	31	56	73	97	114	135
	II	147	168	188	206	231	247	272
68	I	10	32	57	74	98	115	136
	II	148	170	189	207	232	248	273
69	I	11	33	58	75	99	116	137
	II	149	170	190	208	233	249	274
70	I	12	34	59	76	100	117	138
	II	150	171	191	209	234	250	275
71	I	13	35	60	76	81	118	139
	II	151	172	192	210	235	251	276
72	I	14	36	46	77	82	119	140
	II	152	173	193	211	236	252	277
73	I	15	37	45	78	83	120	122
	II	153	174	194	212	237	253	278
74	I	16	38	44	79	84	102	121
	II	154	175	195	213	238	254	279
75	I	17	39	43	80	85	101	123
	II	155	176	196	214	239	255	280

Продолжение табл. 2

76	I	18	40	42	61	86	103	124
	II	156	177	197	215	240	256	264
77	I	19	21	41	62	87	104	125
	II	157	178	198	216	222	257	263
78	I	20	22	60	63	88	105	126
	II	158	179	199	217	221	258	262
79	I	11	23	59	64	89	106	127
	II	159	180	200	218	222	259	263
80	I	12	24	58	65	90	107	128
	II	160	179	190	219	223	260	264
81	I	13	25	57	66	91	108	129
	II	151	180	189	220	224	250	265
82	I	14	26	56	67	92	109	130
	II	152	170	188	210	225	249	266
83	I	15	27	55	68	93	110	131
	II	153	169	187	211	226	248	267
84	I	16	28	54	69	94	111	132
	II	154	168	186	212	227	247	268
85	I	17	29	53	70	95	112	133
	II	155	167	185	213	228	246	269
86	I	18	30	52	71	96	113	134
	II	156	168	184	214	229	245	270
87	I	19	31	51	72	97	114	135
	II	157	169	183	215	230	244	271
88	I	20	32	50	73	98	115	136
	II	158	170	182	216	231	243	272
89	I	1	33	49	74	99	116	137
	II	159	171	181	217	232	242	273
90	I	2	34	48	75	100	117	138
	II	160	172	190	218	233	241	274
91	I	3	35	47	76	91	118	139
	II	141	173	191	219	234	251	275
92	I	4	36	46	77	92	119	140
	II	142	174	192	220	235	252	276
93	I	5	37	45	78	93	120	121
	II	143	175	193	201	236	253	277
94	I	6	38	44	79	94	101	122
	II	144	176	194	202	237	254	278

Окончание табл. 2

95	I	7	39	43	80	95	102	123
	II	145	177	195	203	238	255	279
96	I	8	40	42	70	96	103	124
	II	146	178	196	204	239	256	280
97	I	9	21	41	71	97	104	125
	II	147	179	197	205	240	257	261
98	I	10	22	60	72	98	105	126
	II	148	180	198	206	229	258	242
99	I	11	23	59	73	99	106	127
	II	149	161	199	207	228	259	263
100	I	12	24	58	74	100	107	128
	II	150	162	200	208	227	260	264

КОНТРОЛЬНОЕ ЗАДАНИЕ I

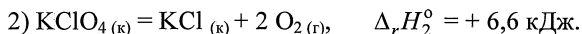
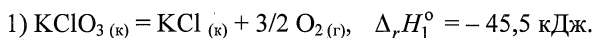
1. ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Эмпирический закон Гесса для необратимых химических реакций доказан после открытия первого закона термодинамики. Используемые в его следствиях величины внутренней энергии (U) и энтальпии (H) представляют собой функции состояния, изменения которых определяются только начальным и конечным состоянием системы [1, 2, 7].

Пример 1. Вычислите $\Delta_r H^\circ$ реакции

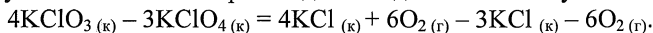


Будет ли данная реакция экзо- или эндотермической? Для расчёта используйте термодинамические уравнения*:



Решение. Термохимические расчёты проводят на основании закона Гесса: тепловой эффект реакции (при $T, V = \text{const}$ или $T, P = \text{const}$) не зависит от пути, по которому протекает процесс, а определяется только природой исходных веществ и продуктов реакции и их физическим состоянием. Согласно закону Гесса при расчётах с термохимическими уравнениями можно производить любые алгебраические действия, т.е. переносить члены уравнений из одной части уравнения в другую, умножать на постоянные множители, складывать, вычитать и т.д.

В данном случае из уравнения 1, умноженного на 4, необходимо вычесть уравнение 2, умноженное на 3. Произведём эти действия и получим



Приводим подобные члены и получаем уравнение химической реакции, $\Delta_r H^\circ$ которой необходимо определить:

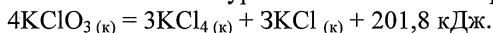


Такие же действия проведём с энтальпиями этих реакций:

$$\Delta_r H^\circ = 4 \cdot \Delta_r H_1^\circ - 3 \cdot \Delta_r H_2^\circ = 4 \cdot (-45,5) - 3 \cdot 6,6 = -182,0 - 19,8 = -201,8 \text{ кДж.}$$

Таким образом, $\Delta_r H^\circ = -201,8 \text{ кДж}$. Так как $\Delta_r H^\circ = -Q_{\text{р-ции}}$, то данная реакция экзотермическая, т.е. протекает с выделением 201,8 кДж тепла.

Тепловой эффект можно включить в уравнение химической реакции:



Такая запись с тепловым эффектом называется **термохимическим уравнением**.

*В термодинамических уравнениях указываются тепловой эффект реакции ΔH , а в термохимических – Q . Фазовое состояние и полиморфная модификация участвующих в реакции веществ обозначают символами: г – газообразное, ж – жидкое, к – кристаллическое и др.

Пример 2. Рассчитайте тепловой эффект реакции горения сероводорода

1) $\text{H}_2\text{S}_{(г)} + 3/2\text{O}_{2(г)} = \text{H}_2\text{O}_{(ж)} + \text{SO}_{2(г)}$ по следующим данным:

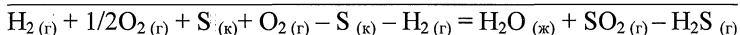
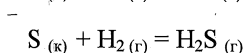
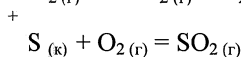
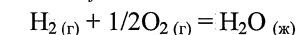
$$2) \text{S}_{(к)} + \text{H}_2_{(г)} = \text{H}_2\text{S}_{(г)}, \quad \Delta_r H_2^\circ = \Delta_f H_{298}^\circ (\text{H}_2\text{S}) = -20,6 \text{ кДж/моль};$$

$$3) \text{H}_{2(г)} + 1/2\text{O}_{2(г)} = \text{H}_2\text{O}_{(ж)}, \quad \Delta_r H_3^\circ = \Delta_f H_{298}^\circ (\text{H}_2\text{O}_{(ж)}) = -285,8 \text{ кДж/моль};$$

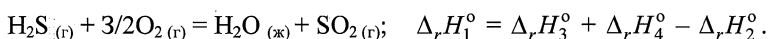
$$4) \text{S}_{(к)} + \text{O}_{2(г)} = \text{SO}_{2(г)}, \quad \Delta_r H_4^\circ = \Delta_f H_{298}^\circ (\text{SO}_2) = -286,9 \text{ кДж/моль}.$$

Реакция (1) экзо- или эндотермическая?

Решение. Уравнения (2) – (4) являются термодинамическими уравнениями реакций образования соответственно 1 моль $\text{H}_2\text{S}_{(г)}$, $\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$, и $\text{SO}_{2(г)}$ из простых веществ в стандартных условиях: $T = 298 \text{ К}$ и $P = 1 \text{ атм}$, а значит тепловые эффекты этих реакций являются стандартными энтальпиями образования указанных соединений $\Delta_f H_{298}^\circ$. Справочные значения $\Delta_f H_{298}^\circ$ различных соединений приведены в табл. П1 приложения. Стандартные теплоты образования простых веществ $\Delta_f H_{298}^\circ = 0$. Складываем уравнения (3) и (4) и вычитаем уравнение (2):



Приведём подобные члены и получим искомое уравнение (1):



Подставив численные значения энтальпий образования $\text{H}_2\text{S}_{(г)}$, $\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$ и $\text{SO}_{2(г)}$, получим изменение энтальпии для реакции (1):

$$\Delta_r H_1^\circ = -285,8 - 296,9 - (-20,6) = -562,1 \text{ кДж}.$$

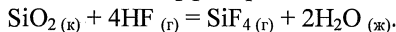
Полученное нами уравнение для расчёта энтальпии процесса горения сероводорода есть выражение одного из следствий закона Гесса:

$$\Delta_r H_{298}^\circ = (\sum \nu_i \Delta_f H_{298}^\circ)_{(\text{прод})} - (\sum \nu_j \Delta_f H_{298}^\circ)_{(\text{исх})},$$

где $(\sum \nu_i \Delta_f H_{298}^\circ)_{(\text{прод})}$ и $(\sum \nu_j \Delta_f H_{298}^\circ)_{(\text{исх})}$ – суммы стандартных энтальпий образования продуктов реакции и исходных веществ; ν_i , ν_j – стехиометрические коэффициенты продуктов и исходных веществ в уравнении реакции.

Отрицательное значение изменения энтальпии реакции горения сероводорода означает, что данная реакция экзотермическая ($Q_{p-ции} = -\Delta_r H_{298}^\circ$).

Пример 3. Вычислите тепловой эффект реакции



Определите, будет ли данная реакция экзо- или эндотермической. Теплоты образования химических соединений $\Delta_f H_{298}^\circ$ приведены в табл. П1 приложения.

Решение. Согласно следствию из закона Гесса, для процессов, которые протекают при $P = \text{const}$, изменение энтальпии процесса (тепловой эффект реакции) равно разности между суммой энтальпий образования продуктов реакции и суммой энтальпий образования исходных веществ, умноженных на соответствующие коэффициенты. Находим $\Delta_r H_{298}^\circ$ для предложенной реакции:

$$\Delta_r H_{298}^\circ = [\Delta_f H_{298}^\circ(\text{SiF}_4) + 2\Delta_f H_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O})] - [\Delta_f H_{298}^\circ(\text{SiO}_2) + 4\Delta_f H_{298}^\circ(\text{HF})].$$

Находим $\Delta_f H_{298}^\circ$ веществ, участвующих в реакции, в табл. П1 приложения.

Вещество	$\text{SiO}_2(\text{к})$	$\text{HF}(\text{г})$	$\text{SiF}_4(\text{г})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$
$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	- 910,9	- 273,3	- 1614,9	- 285,8

$$\text{Итак, } \Delta_r H_{298}^\circ = [(-1614,9) + 2 \cdot (-285,8)] - [(-910,9) + 4 \cdot (-273,3)] = \\ = -2186,5 + 2004,1 = -182,4 \text{ кДж.}$$

Отсюда $Q_{\text{р-ции}} = -\Delta_r H_{298}^\circ = +182,4 \text{ кДж}$, т.е. данная реакция экзотермическая.

Пример 4. Найдите $\Delta_f H_{298}^\circ$ для SO_2 , если при горении 48 г пирита по реакции: $4\text{FeS}_2(\text{к}) + 11\text{O}_2(\text{г}) = 2\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{к}) + 8\text{SO}_2(\text{г})$ выделилось 330,8 кДж тепла.

Решение. Находим тепловой эффект предложенной реакции, для чего составляем пропорцию:

при сгорании 48 г FeS_2 выделилось 330,8 кДж,

при сгорании $4 \cdot M_{\text{FeS}_2} = 4 \cdot 120 \text{ г Fe}_2\text{S}$ выделится x кДж:

$$x = \frac{480 \cdot 330,8}{48} = 3308 \text{ кДж.}$$

$Q_{\text{р-ции}} = 3308 \text{ кДж}$, $\Delta_r H_{298}^\circ = -3308 \text{ кДж}$.

Согласно следствию из закона Гесса

$$\Delta_r H_{298}^\circ = [8\Delta_f H_{298}^\circ(\text{SO}_2) + 2\Delta_f H_{298}^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3)] - [4\Delta_f H_{298}^\circ(\text{FeS}_2) + 11\Delta_f H_{298}^\circ(\text{O}_2)],$$

отсюда $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{SO}_2) = 1/8 \Delta_r H_{298}^\circ - 1/4 \Delta_f H_{298}^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3) + 1/2 \Delta_f H_{298}^\circ(\text{FeS}_2)$, так как $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{O}_2) = 0$.

Подставим значения $\Delta_f H_{298}^\circ$, используя табл. П1 приложения, получим

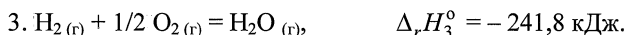
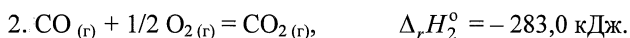
$$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{SO}_2) = 1/8 \cdot (-3308) - 1/4 \cdot (-822,2) + 1/2 \cdot (-177,4) = \\ = -413,5 + 205,5 - 88,7 = -296,7 \text{ кДж/моль.}$$

Итак, $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{SO}_2) = -296,7 \text{ кДж/моль}$.

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

Для решений используйте данные табл. П1 приложения.

1. Вычислите тепловой эффект реакции (Q) восстановления оксида железа FeO водородом: $\text{FeO}_{(к)} + \text{H}_{2(г)} = \text{Fe}_{(к)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$, используя следующие термодинамические данные.



Ответ: $Q_{р-ции} = -23 \text{ кДж.}$

2. Вычислите $\Delta_r H^{\circ}$ реакции $3\text{N}_2\text{O}_{(г)} + 2\text{NH}_3_{(г)} = 4\text{N}_2_{(г)} + 3\text{H}_2\text{O}_{(г)}$. Будет эта реакция экзо- или эндотермической?

Ответ: $\Delta_r H^{\circ} = -879,6 \text{ кДж.}$

3. Вычислите тепловой эффект (Q) процесса образования 1 т чистого карбида кальция CaC_2 по реакции $\text{CaO}_{(к)} + 3\text{C}_{(к)} = \text{CaC}_2_{(к)} + \text{CO}_{(г)}$.

Ответ: $Q_{р-ции} = -7,26 \cdot 10^6 \text{ кДж.}$

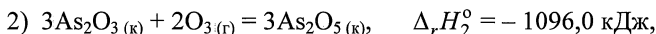
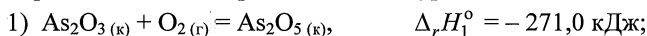
4. Вычислите $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{SiO}_2)$ исходя из термодинамических данных для реакции: $\text{SiO}_2_{(к)} + 2\text{Mg}_{(к)} = 2\text{MgO}_{(к)} + \text{Si}_{(к)}$, $\Delta_r H^{\circ} = -292,04 \text{ кДж.}$

Ответ: $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{SiO}_2) = -910,94 \text{ кДж/моль.}$

5. Сколько теплоты выделится при сжигании 38 г сероуглерода $\text{CS}_2_{(г)}$ до CO_2 и SO_2 ?

Ответ: $Q_{р-ции} = 552,0 \text{ кДж.}$

6. Исходя из термодинамических данных для реакций окисления As_2O_3 кислородом и озоном, протекающих по уравнениям:

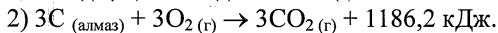
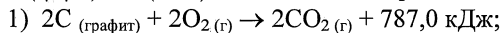


вычислите энтальпию образования озона из молекулярного кислорода.

Ответ: $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{O}_3) = 141,5 \text{ кДж/моль.}$

7. Вычислите $\Delta_r H^{\circ}$ полиморфного превращения графита в алмаз

$\text{C}_{(графит)} = \text{C}_{(алмаз)}$, на основании термохимических уравнений реакций:



Ответ: $\Delta_r H^{\circ} = +1,9 \text{ кДж.}$

8. Исходя из термохимического уравнения реакции разложения перекиси водорода $\text{H}_2\text{O}_2(\text{ж}) = \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) + 1/2\text{O}_2(\text{г}) + 98 \text{ кДж}$, вычислите стандартную энтальпию образования H_2O_2 .

Ответ: $\Delta_f H_{298}^\circ (\text{H}_2\text{O}_2) = -187,8 \text{ кДж/моль}$.

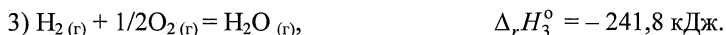
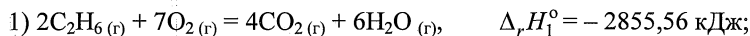
9. Вычислите стандартную энтальпию образования пропана (C_3H_8), если известно, что при сжигании 11,0 г этого газа образуются $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$, $\text{CO}_2(\text{г})$ и выделилось 555 кДж тепла.

Ответ: $\Delta_f H_{298}^\circ (\text{C}_3\text{H}_8) = -103,85 \text{ кДж/моль}$.

10. Вычислите, используя данные табл. П1 приложения, тепловой эффект реакции: $4\text{NH}_3(\text{г}) + 5\text{O}_2(\text{г}) = 6\text{H}_2\text{O}(\text{г}) + 4\text{NO}(\text{г})$.

Ответ: $Q_{\text{р-ции}} = 902 \text{ кДж}$.

11. Вычислите $\Delta_f H_{298}^\circ (\text{C}_2\text{H}_6)$, исходя из термодинамических реакций:

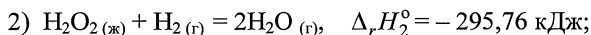


Ответ: $\Delta_f H_{298}^\circ (\text{C}_2\text{H}_6) = -84,67 \text{ кДж/моль}$.

12. Сера сгорает в закиси азота по реакции $\text{S}(\text{к}) + 2\text{N}_2\text{O}(\text{г}) = 2\text{N}_2(\text{г}) + \text{SO}_2(\text{г})$. Сколько тепла выделится при сгорании 5 г серы?

Ответ: $Q = 72,02 \text{ кДж}$.

13. На основании закона Гесса и исходя из следующих термодинамических уравнений: 1) $\text{H}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = \text{H}_2\text{O}_2(\text{ж})$, $\Delta_r H_1^\circ = -187,86 \text{ кДж}$;

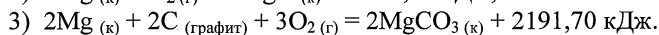
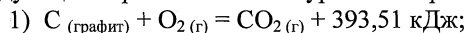


определите изменение энтальпии для реакции 4) $2\text{H}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$.

Рассчитайте значение стандартной энтальпии образования жидкой воды и сравните Ваш результат со справочными данными.

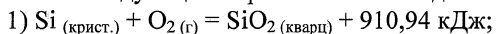
Ответ: $\Delta_r H_4^\circ = -571,66 \text{ кДж}$.

14. Вычислите тепловой эффект реакции $\text{MgO}(\text{к}) + \text{CO}_2(\text{г}) = \text{MgCO}_3(\text{к})$, исходя из следующих термохимических уравнений реакций:



Ответ: $Q_{\text{р-ции}} = 100,85 \text{ кДж}$.

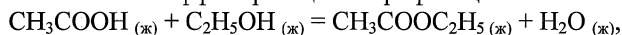
15. По следующим термохимическим данным:



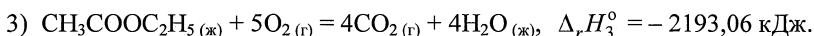
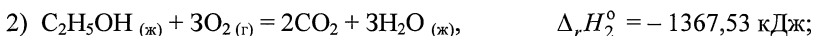
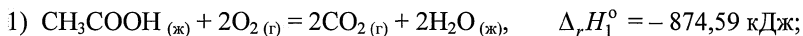
вычислите, сколько теплоты выделится при превращении 140 г аморфного кремния в кристаллический?

Ответ: $Q = 85,01 \text{ кДж}.$

16. Определите тепловой эффект реакции этерификации:



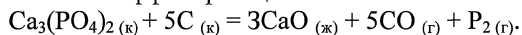
исходя из следующих термодинамических уравнений:



Данная реакция экзо- или эндотермическая?

Ответ: $Q_{\text{р-ции}} = -49,06 \text{ кДж}.$

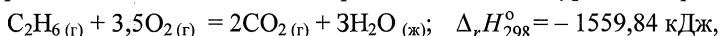
17. Рассчитайте тепловой эффект реакции восстановительного обжига:



Данная реакция будет экзо- или эндотермической?

Ответ: $Q_{\text{р-ции}} = -1806,75 \text{ кДж}.$

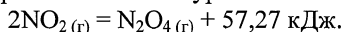
18. Этан горит с образованием углекислого газа и воды. Используя данные табл. III приложения и на основании термодинамического уравнения реакции



вычислите стандартную энтальпию образования этана.

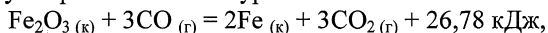
Ответ: $\Delta_f H_{298}^\circ (\text{C}_2\text{H}_6) = -84,67 \text{ кДж/моль}.$

19. Рассчитайте стандартную энтальпию образования диоксида азота (NO_2), исходя из следующего термохимического уравнения:



Ответ: $\Delta_f H_{298}^\circ (\text{NO}_2) = +34,75 \text{ кДж/моль}.$

20. Используя термохимическое уравнение



вычислите стандартную энтальпию образования оксида железа (III).

Ответ: $\Delta_f H_{298}^\circ (\text{Fe}_2\text{O}_3) = -822,16 \text{ кДж/моль}.$

2. ХИМИЧЕСКОЕ СРОДСТВО. НАПРАВЛЕННОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

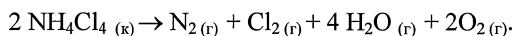
Важное место в этом разделе занимают функции состояния – энтропия (S) и энергия Гиббса. Энтропия является мерой неупорядоченности, мерой связанной,

не превращаемой в работу энергии. Изменение энтропии $\Delta S > 0$ является критерием самопроизвольности процессов при условии изолированности реакционной системы ($H = \text{const}$, $T = \text{const}$, $P = \text{const}$). В качестве критерия направленности химических процессов, протекающих в реальных, закрытых и открытых системах, используется изменение изобарно-изотермического потенциала (энергии Гиббса), $\Delta G_{T,P} < 0$ [1, 2, 5].

Пример 1. Определите, для какого вещества $\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$ или $\text{H}_2\text{O}_{(г)}$ энтропия меньше.

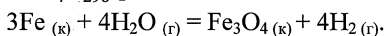
Решение. Энтропия вещества зависит от его агрегатного состояния. Изменение энтропии в процессе испарения воды $\Delta S = S_{\text{H}_2\text{O}_{(г)}} - S_{\text{H}_2\text{O}_{(ж)}} = \frac{\Delta H}{T}$, где ΔH – теплота испарения воды, T – температура кипения. Так как $\Delta H > 0$, то $\Delta S > 0$ – энтропия увеличивается при испарении: $S(\text{H}_2\text{O}_{(ж)}) < S(\text{H}_2\text{O}_{(г)})$

Пример 2. Определите, не производя расчётов, как меняется энтропия в следующем процессе:



Решение. В данной реакции при разложении твердого вещества NH_4ClO_4 образуются газообразные $\text{N}_{2(г)}$, $\text{Cl}_{2(г)}$, $\text{H}_2\text{O}_{(г)}$ и $\text{O}_{2(г)}$. Энтропия продуктов реакции S_2 больше энтропии исходного вещества S_1 , поэтому $\Delta_r S = S_2 - S_1 > 0$, т.е. энтропия при протекании реакции увеличивается.

Пример 3. Рассчитайте $\Delta_r S_{298}^\circ$ реакции:



Определите, увеличивается или уменьшается «беспорядок» в системе.

Решение. Энтропия, как и другие параметры системы (U , H), является функцией состояния, т.е. не зависит от пути перехода системы из начального состояния (1) в конечное состояние (2). Поэтому изменение энтропии в химической реакции равно разности сумм энтропии продуктов реакции и исходных веществ, взятых с учетом стехиометрических коэффициентов, т.е.

$$\Delta_r S_{298}^\circ = (\sum \nu_i S_{298}^\circ)_{(\text{прод})} - (\sum \nu_j S_{298}^\circ)_{(\text{исх})}$$

Из табл. III приложения выписываем значения стандартных энтропий веществ, участвующих в реакции

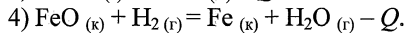
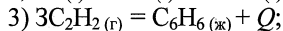
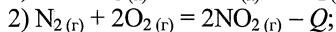
Вещество	$\text{Fe}_{(к)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(г)}$	$\text{Fe}_3\text{O}_4_{(к)}$	$\text{H}_2_{(г)}$
S_{298}° , Дж/(моль·К)	27,1	188,7	146,2	130,6

Рассчитываем $\Delta_r S_{298}^\circ$ реакции:

$$\Delta_r S_{298}^{\circ} = [S_{298}^{\circ}(\text{Fe}_3\text{O}_4) + 4S_{298}^{\circ}(\text{H}_2)] - [3S_{298}^{\circ}(\text{Fe}) + 4S_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O})] = [146,2 + 4 \cdot 130,6] - [4 \cdot 188,7 + 3 \cdot 27,1] = -167,5 \text{ Дж/К.}$$

Изменение энтропии в результате реакции $\Delta_r S_{298}^{\circ} < 0$, следовательно, при протекании данной реакции система становится более упорядоченной, т.е. беспорядок в системе уменьшается.

Пример 4. Как влияет изменение температуры на протекание реакций?



Решение. Изменение энергии Гиббса зависит от изменения энтальпии и энтропии заданного процесса, что видно из уравнения Гиббса:

$$\Delta G_T^{\circ} = \Delta_r H_{298}^{\circ} - T \cdot \Delta_r S_{298}^{\circ}.$$

Знак $\Delta_r H_{298}^{\circ}$ определяем по термохимическим реакциям: 1 и 3 – экзотермические ($Q > 0$), а реакции 2 и 4 – эндотермические ($Q < 0$), т.е. $\Delta_r H_1^{\circ} < 0$; $\Delta_r H_2^{\circ} > 0$; $\Delta_r H_3^{\circ} < 0$; $\Delta_r H_4^{\circ} > 0$. Определяем знак $\Delta_r S_{298}^{\circ}$ реакций:

1) $\Delta_r S_{298}^{\circ}(1) > 0$. Энтропия системы, как мера неупорядоченности, растёт при увеличении количества вещества (моль), тем более что полученные вещества находятся в газообразном состоянии.

2) $\Delta_r S_{298}^{\circ}(2) < 0$, так как в реакцию вступают три объёма газов, а получается два, т.е. количество вещества (моль газа) уменьшается, и система становится более упорядоченной.

3) $\Delta_r S_{298}^{\circ}(3) < 0$ по той же причине, что и в случае 2.

4) Вероятно, $\Delta_r S_{298}^{\circ}(4) > 0$, т.к. усложнился состав молекул газа ($\text{H}_2\text{O}(\text{г})$ вместо $\text{H}_2(\text{г})$), хотя в результате реакции количество вещества (моль) не изменилось.

Итак, для реакции 1:

$\Delta_r H_1^{\circ} < 0$, $\Delta_r S_{298}^{\circ}(1) > 0$, $\Delta G_T^{\circ}(1) < 0$ – реакция будет протекать самопроизвольно при любой температуре.

Для реакции 2:

$\Delta_r H_2^{\circ} > 0$, $\Delta_r S_{298}^{\circ}(2) < 0$, $\Delta G_T^{\circ}(2) > 0$ – реакция в указанном направлении не протекает ни при каких температурах.

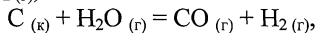
Для реакции 3:

$\Delta_r H_3^{\circ} < 0$, $\Delta_r S_{298}^{\circ}(3) < 0$, $\Delta G_T^{\circ}(3) < 0$ – реакция может протекать самопроизвольно при достаточно низких температурах. При высоких температурах $|T \cdot \Delta S| > |\Delta H|$, ΔG станет величиной положительной, т.е. реакция самопроизвольно не будет протекать.

Для реакции 4:

$\Delta_r H_4^\circ > 0$, $\Delta_r S_{298}^\circ(4) > 0$, при низких температурах $\Delta_r G_T^\circ(4) > 0$ – реакция не протекает. При высоких температурах, когда $|T \cdot \Delta S| > |\Delta H|$, $\Delta_r G_T^\circ < 0$ – реакция станет возможной, следовательно данная реакция самопроизвольно будет протекать при повышенных температурах.

Пример 5. Определите, при какой температуре: 298 К или 1705 К – целесообразнее проводить процесс получения «генераторного газа» (смеси двух газов – восстановителей $\text{CO}_{(r)}$ и $\text{H}_{2(r)}$)



чтобы выход продукта по реакции был максимальным.

Решение. Из таб. П1 приложения выписываем значения $\Delta_f H_{298}^\circ$ и S_{298}° для исходных веществ и продуктов реакции:

Вещество	$\text{C}_{(к)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(r)}$	$\text{CO}_{(r)}$	$\text{H}_{2(r)}$
$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	0	-241,8	-110,5	0
S_{298}° , Дж/(моль·К)	5,7	188,7	197,5	130,5

Согласно следствию из закона Гесса рассчитываем $\Delta_r H^\circ$ реакции:

$$\Delta_r H_{298}^\circ = [\Delta_f H_{298}^\circ(\text{CO}) + \Delta_f H_{298}^\circ(\text{H}_2)] - [\Delta_f H_{298}^\circ(\text{C}) + \Delta_f H_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O})] = -110,5 + 241,8 = 131,3 \text{ кДж, т.е. } \Delta_r H^\circ > 0.$$

Аналогично рассчитываем $\Delta_r S_{298}^\circ$:

$$\Delta_r S_{298}^\circ = [S_{298}^\circ(\text{CO}) + S_{298}^\circ(\text{H}_2)] - [S_{298}^\circ(\text{C}) + S_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O})] = 197,5 + 130,5 - 5,7 - 188,7 = 133,6 \text{ Дж/К} = 0,134 \text{ кДж/К, } \Delta_r S_{298}^\circ > 0.$$

Находим $\Delta_r G^\circ$ реакции при $T = 298 \text{ К}$, используя уравнение Гиббса:

$$\Delta_r G_T^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ - T \cdot \Delta_r S_{298}^\circ,$$

где $\Delta_r H_{298}^\circ$ и $\Delta_r S_{298}^\circ$ – стандартные изменения энтальпии и энтропии реакции.

Итак, при $T = 298 \text{ К}$ $\Delta_r G_{298}^\circ = 131,3 - 298 \cdot (0,134) = 91,37 \text{ кДж}$. Полученное значение $\Delta_r G_{298}^\circ > 0$, что говорит о невозможности протекания реакции в прямом направлении при температуре 298 К. Поскольку в реакции $\Delta_r H_{298}^\circ > 0$ и $\Delta_r S_{298}^\circ > 0$, то следует ожидать, что повышение температуры будет способствовать протеканию процесса в прямом направлении.

Величины $\Delta_r H_{298}^\circ$ и $\Delta_r S_{298}^\circ$ можно использовать для расчёта $\Delta_r G_T^\circ$ при различных температурах, т.к. в нулевом приближении $\Delta_r H_T^\circ$ и $\Delta_r S_T^\circ$ практически не меняются с изменением температуры.

Рассчитываем $\Delta_r G_T^\circ$ этой реакции при $T = 1705 \text{ К}$:

$$\Delta_r G_{1705}^\circ = 131,3 - 1705 \cdot (0,134) = -97,2 \text{ кДж.}$$

Полученная величина $\Delta_r G_{1705}^0 < 0$, значит эта реакция может протекать самопроизвольно при $T = 1705$ К.

Пример 6. Какой из оксидов – (Na_2O , MgO или Al_2O_3) в большей степени обладает основными свойствами? Сделайте вывод на основании расчёта $\Delta_r G_{298}^0$ для следующих реакций:

- 1) $\text{Na}_2\text{O}_{(к)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)} = 2\text{NaOH}_{(к)}$;
- 2) $\text{MgO}_{(к)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)} = \text{Mg}(\text{OH})_{2(к)}$;
- 3) $\text{Al}_2\text{O}_{3(к)} + 3\text{H}_2\text{O}_{(ж)} = 2\text{Al}(\text{OH})_{3(к)}$.

Величины $\Delta_f G_{298}^0$ образования исходных веществ и продуктов реакций предложены в табл. П1 приложения.

Решение. Выписываем необходимые для расчёта значения $\Delta_f G_{298}^0$ образования веществ.

Вещество	$\text{Na}_2\text{O}_{(к)}$	$\text{MgO}_{(к)}$	$\text{Al}_2\text{O}_{3(к)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$
$\Delta_f G_{298}^0$, кДж/моль	-379,3	-569,3	-1582,3	-237,2

Вещество	$\text{NaOH}_{(к)}$	$\text{Mg}(\text{OH})_{2(к)}$	$\text{Al}(\text{OH})_{3(к)}$
$\Delta_f G_{298}^0$, кДж/моль	-380,3	-569,3	-1582,3

Поскольку энергия Гиббса является функцией состояния, то изменение энергии Гиббса ($\Delta_r G_{298}^0$) для химической реакции не зависит от пути перехода системы из начального состояния в конечное состояние, т.е. не зависит от промежуточных стадий процесса, а обуславливается только природой и физическим состоянием исходных веществ и продуктов реакции. Поэтому $\Delta_r G_{298}^0$ реакции равно разности сумм $\Delta_f G_{298}^0$ образования продуктов реакции и исходных веществ с учётом их стехиометрических коэффициентов.

$\Delta_f G_{298}^0$ – стандартная энергия Гиббса вещества равна изменению энергии Гиббса при образовании 1 моль сложного вещества из простых в стандартных условиях. Это определение подразумевает, что $\Delta_f G_{298}^0$ для простого вещества равно нулю.

Рассчитываем $\Delta_r G_{298}^0$ реакции 1:

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{298}^0(1) &= 2\Delta_f G_{298}^0(\text{NaOH}) - [\Delta_f G_{298}^0(\text{Na}_2\text{O}) + \Delta_f G_{298}^0(\text{H}_2\text{O})] = \\ &= 2 \cdot (-380,3) - [(-379,3) + (-237,2)] = -144,1 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

Для реакции 2:

$$\Delta_r G_{298}^0(2) = \Delta_f G_{298}^0(\text{Mg}(\text{OH})_2) - [\Delta_f G_{298}^0(\text{MgO}) + \Delta_f G_{298}^0(\text{H}_2\text{O})] =$$

$$= -833,8 - (-569,3) - (-237,2) = -27,3 \text{ кДж.}$$

Для реакции 3:

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{298}^{\circ}(3) &= 2\Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{Al}(\text{OH})_3) - [\Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{Al}_2\text{O}_3) + 3\Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O})] = \\ &= 2 \cdot (-1114,0) - (-1582,3) - 3 \cdot (-237,2) = 7,9 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

В пересчёте на 1 моль H_2O получаем: для реакции 1 $\Delta_r G_{298}^{\circ}(1) = -144,1$ кДж, соответственно для реакции 2 $\Delta_r G_{298}^{\circ}(2) = -27,3$ кДж и $\Delta_r G_{298}^{\circ}(3) = +2,6$ кДж для реакции 3.

Сравнивая величины ΔG° предложенных реакций, видим, что $\Delta_r G_{298}^{\circ}(1)$ – величина наименьшая, оксид Na_2O в большей степени обладает основными свойствами и легко взаимодействует с водой. MgO обладает меньшим химическим сродством к воде, чем Na_2O . Al_2O_3 не взаимодействует с водой, т.к. $\Delta_r G_{298}^{\circ}(3) > 0$. Это отвечает тому факту, что NaOH – сильное основание (щёлочь), $\text{Mg}(\text{OH})_2$ – основание средней силы, а $\text{Al}(\text{OH})_3$ – амфотерный гидроксид.

Итак, чем меньше алгебраическая величина $\Delta_r G^{\circ}$, тем больше возможность протекания соответствующего процесса в прямом направлении, тем выше химическое сродство веществ, участвующих в реакции.

Пример 7. В какой среде ион $(\text{MnO}_4)^-$ является наиболее активным окислителем, если известны $\Delta_r G^{\circ}$ следующих реакций, протекающих в растворах:

- 1) $2(\text{MnO}_4)^- + 6\text{H}^+ + 5(\text{SO}_3)^{2-} = 2\text{Mn}^{2+} + 5(\text{SO}_4)^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$, $\Delta_r G_1^{\circ} = -1566$ кДж;
- 2) $2(\text{MnO}_4)^- + \text{H}_2\text{O} + 3(\text{SO}_3)^{2-} = 2\text{MnO}_2\downarrow + 3(\text{SO}_4)^{2-} + 2(\text{OH})^-$, $\Delta_r G_2^{\circ} = -876$ кДж;
- 3) $2(\text{MnO}_4)^- + 2(\text{OH})^- + (\text{SO}_3)^{2-} = 2(\text{MnO}_4)^{2-} + (\text{SO}_4)^{2-} + \text{H}_2\text{O}$, $\Delta_r G_3^{\circ} = -290$ кДж.

Решение. По величине $\Delta_r G^{\circ}$ для всех реакций видно, что ион MnO_4^- сильный окислитель во всех средах (кислой, нейтральной, щелочной), т.к. для каждой из них $\Delta_r G^{\circ} < 0$. Но наиболее сильные окислительные свойства он проявляет в кислой среде (реакция 1), поскольку в этой реакции $\Delta_r G_1^{\circ}$ наименьшая (-1566 кДж).

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

Для решения задач используйте данные табл. П1 приложения.

21. Какие из нижеприведённых процессов характеризуются убылью энтропии:

- 1) $\text{H}_2\text{O}_{(ж)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(к)}$;
- 2) $\text{H}_2_{(г)} + 2\text{Na}_{(к)} \rightarrow 2\text{NaN}_{(к)}$;
- 3) $2\text{HI}_{(г)} \rightarrow \text{H}_2_{(г)} + \text{I}_2_{(к)}$.

Дайте соответствующее пояснение.

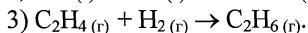
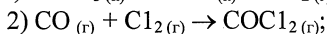
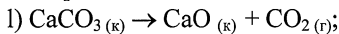
22. Вычислите изменение энтропии и энергии Гиббса системы, в которой протекает реакция $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{к}) \rightarrow \text{CaO}(\text{к}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г})$. Поясните изменение энтропии и объясните возможность (или невозможность) самопроизвольного протекания реакции.

Ответ: $\Delta_r S_{298}^\circ = 143,4 \text{ Дж/К}$; $\Delta_r G^\circ = 65,45 \text{ кДж}$.

23. При какой температуре процесс $\text{FeO}(\text{к}) + \text{H}_2(\text{г}) = \text{Fe}(\text{к}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г})$ становится самопроизвольным в стандартном состоянии, если пренебречь зависимостью $\Delta_r S_T^\circ$ и $\Delta_r H_T^\circ$ от температуры?

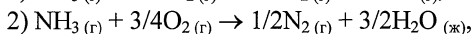
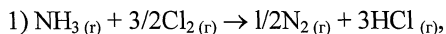
Ответ: $T = 936,59 \text{ К}$.

24. Предскажите знак изменения энтропии для следующих процессов:



Дайте соответствующее пояснение.

25. На основании результатов расчёта $\Delta_r G^\circ$ реакций:



сравните окислительные свойства хлора и кислорода по отношению к аммиаку.

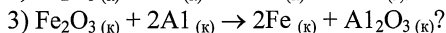
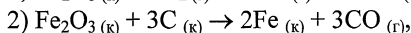
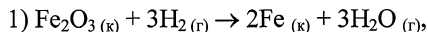
Ответ: $\Delta_r G_1^\circ = -269,42 \text{ кДж}$, $\Delta_r G_2^\circ = -339,37 \text{ кДж}$.

26. На основании $\Delta_r H_{298}^\circ$, $\Delta_r S_{298}^\circ$ и $\Delta_r G_{298}^\circ$ реакций сделайте заключение, можно ли получить оксид хлора (I) Cl_2O и оксид серебра (I) Ag_2O из простых веществ при стандартных условиях. Рассчитайте, при каких температурах возможно образование этих оксидов.

Ответ: Cl_2O : $\Delta_r H_{298}^\circ = 75,73 \text{ кДж}$, $\Delta_r S_{298}^\circ = -59,27 \text{ Дж/К}$, $\Delta_r G_{298}^\circ = 93,40 \text{ кДж}$;

Ag_2O : $\Delta_r H_{298}^\circ = -30,54 \text{ кДж}$, $\Delta_r S_{298}^\circ = -65,87 \text{ Дж/К}$, $\Delta_r G_{298}^\circ = -10,90 \text{ кДж}$, $T < 190,6 \text{ }^\circ\text{C}$.

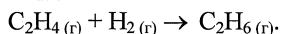
27. Могут ли в стандартных условиях самопроизвольно протекать следующие реакции:



Вывод сделайте на основании расчёта $\Delta_r G_{298}^\circ$ реакций.

Ответ: $\Delta_r G_1^\circ = 54,51 \text{ кДж}$, $\Delta_r G_2^\circ = 328,89 \text{ кДж}$, $\Delta_r G_3^\circ = -841,93 \text{ кДж}$.

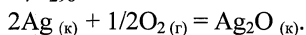
28. Рассчитайте $\Delta_r H_{298}^\circ$ и $\Delta_r S_{298}^\circ$ реакции



Возможно ли протекание этой реакции при стандартных условиях? Определите, при каких температурах возможен этот процесс.

Ответ: $\Delta_r H_{298}^\circ = -136,97$ кДж, $\Delta_r S_{298}^\circ = -120,48$ Дж/К, $T < 863,87$ °С

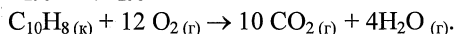
29. Рассчитайте $\Delta_r H_{298}^\circ$ и $\Delta_r S_{298}^\circ$ следующей реакции:



Возможно ли протекание этой реакции при стандартных условиях? Изменится ли направление реакции: а) при нагревании; б) при охлаждении? При каких температурах данная реакция может протекать самопроизвольно?

Ответ: $\Delta_r H_{298}^\circ = -30,54$ кДж, $\Delta_r S_{298}^\circ = -65,87$ Дж/К, $T < 463,6$ К

30. Рассчитайте $\Delta_r H_{298}^\circ$ и $\Delta_r S_{298}^\circ$ реакции окисления нафталина



Возможно ли протекание этой реакции при стандартных условиях? Изменится ли направление реакции: а) при нагревании; б) при охлаждении?

Ответ: $\Delta_r H_{298}^\circ = -4980,41$ кДж, $\Delta_r S_{298}^\circ = 264,1$ Дж/К.

31. Определите, может ли протекать реакция образования углекислого газа и водорода при $T = 298$ К, и если нет, то определите, при какой температуре реакция $\text{H}_2\text{O}(\text{г}) + 1/2 \text{C}(\text{к}) \rightarrow 1/2 \text{CO}_2(\text{г}) + \text{H}_2(\text{г})$ возможна. Зависимостью $\Delta_r H_T^\circ$ и $\Delta_r S_T^\circ$ от температуры можно пренебречь.

Ответ: $\Delta_r G_{298}^\circ = 31,425$ кДж, $T > 711,59$ °С.

32. Какие из оксидов CuO , PbO , CaO , Cr_2O_3 можно восстанавливать водородом в стандартных условиях? Ответ подтвердите расчётом $\Delta_r G_{298}^\circ$ соответствующих реакций.

Ответ: $\Delta_r G_1^\circ = -94,35$; $\Delta_r G_2^\circ = -40,41$; $\Delta_r G_3^\circ = 374,85$; $\Delta_r G_4^\circ = 373,14$ кДж.

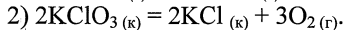
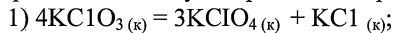
33. Известно, что устойчивость оксидов металлов обычно с повышением температуры уменьшается. Объясните это явление качественно на основании зависимости $\Delta_r G_T^\circ$ от температуры для процесса $2\text{Me}(\text{к}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{MeO}(\text{к})$.

34. Вычислите $\Delta_r G_{298}^\circ$ реакции $4\text{P}(\text{к}) + 5\text{CO}_2(\text{г}) = 2\text{P}_2\text{O}_5(\text{к}) + 5\text{C}(\text{к})$.

Можно ли потушить горящий фосфор углекислым газом?

Ответ: $\Delta_r G_{298}^\circ = -771,55$ кДж.

35. Определите термодинамическую вероятность протекания процессов:



Для какого процесса $\Delta_r G_{298}^\circ$ зависит от температуры сильнее?

Ответ: $\Delta_r G_1^\circ = -151,47$ кДж, $\Delta_r S_1^\circ = -36,21$ Дж/К;

$\Delta_r G_2^\circ = -238,26$ кДж, $\Delta_r S_2^\circ = 494,28$ Дж/К.

36. Вычислите $\Delta_r G_{298}^\circ$ для реакции $2\text{NH}_3(\text{г}) + 5/2\text{O}_2(\text{г}) \rightarrow 2\text{NO}(\text{г}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$

и определите принципиальную возможность или невозможность осуществления этой реакции в стандартных условиях. При каких температурах возможен этот процесс?

Ответ: $\Delta_r H_{298}^\circ = -583,09$ кДж; $\Delta_r S_{298}^\circ = -266,79$ Дж/К; $\Delta_r G_{298}^\circ = -503,57$ кДж;
до $1912,6$ °С.

37. Вычислите $\Delta_r G_{298}^\circ$ для реакции $2\text{C}_2\text{H}_2(\text{г}) + 5\text{O}_2(\text{г}) \rightarrow 4\text{CO}_2(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г})$

и определите принципиальную возможность или невозможность осуществления этой реакции в стандартных условиях.

Ответ: $\Delta_r G_{298}^\circ = -2453,12$ кДж.

38. Вычислите $\Delta_r G_{298}^\circ$ для реакции $\text{SO}_2(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{S}(\text{г}) \rightarrow 3\text{S}(\text{к}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$.

Определите принципиальную возможность или невозможность осуществления этой реакции в стандартных условиях. При каких температурах возможен этот процесс?

Ответ: $\Delta_r H_{298}^\circ = -233,56$ кДж; $\Delta_r S_{298}^\circ = -423,81$ Дж/К; $\Delta_r G_{298}^\circ = -107,25$ кДж;
 $T < 278$ °С.

39. Вычислите $\Delta_r G_{298}^\circ$ следующей реакции $\text{N}_2\text{O}(\text{г}) + 1/2\text{O}_2(\text{г}) \rightarrow 2\text{NO}(\text{г})$.

Определите принципиальную возможность или невозможность осуществления этой реакции в стандартных условиях. При каких температурах возможен этот процесс?

Ответ: $\Delta_r H_{298}^\circ = 100,51$ кДж; $\Delta_r S_{298}^\circ = 98,93$ Дж/К; $\Delta_r G_{298}^\circ = 71,04$ кДж; $T > 742,9$ °С.

40. Вычислите $\Delta_r G_{298}^\circ$ следующей реакции $2\text{HCl}(\text{г}) + 1/2\text{O}_2(\text{г}) \rightarrow \text{Cl}_2(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$.

Определите принципиальную возможность или невозможность осуществления этой реакции в стандартных условиях. При каких температурах возможен этот процесс?

Ответ: $\Delta_r H_{298}^\circ = -100,21$ кДж; $\Delta_r S_{298}^\circ = -183,17$ Дж/К; $\Delta_r G_{298}^\circ = -46,63$ кДж;
 $T < 279,55$ °С.

3. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

При изучении этой темы и выполнении контрольных заданий рекомендуется обратить основное внимание на следующие вопросы: понятие о скорости химической реакции, гомогенные и гетерогенные реакции, зависимость скорости химической реакции от концентрации – закон действующих масс (ЗДМ) – основной закон химической кинетики для элементарной стадии, константа скорости реакции, зависимость скорости реакции от температуры, правило Вант-Гоффа, химическое равновесие, динамический характер химического равновесия, выражение для константы равновесия, смещение химического равновесия при изменении внешних условий протекания реакций, принцип Ле-Шателье [1, 2, 8].

3.1. Понятие о скорости химической реакции

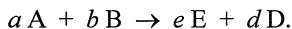
Среднюю скорость реакции \bar{v} определяют как изменение концентраций (ΔC) одного из участников реакции во времени (Δt):

$$\bar{v} = \pm \Delta C / \Delta t; \quad \text{г/л}\cdot\text{с или моль/л}\cdot\text{с}.$$

Скорость химической реакции зависит от концентрации веществ, температуры и наличия катализатора. Химические реакции могут быть гомогенными и гетерогенными. В гомогенных реакциях и исходные, и полученные вещества находятся в одной и той же фазе; при этом исходные вещества взаимодействуют по всему объёму. Фазой называется однородная часть системы, ограниченная от других частей системы поверхностью раздела. В гетерогенных реакциях и исходные вещества, и продукты реакции находятся в разных фазах, а взаимодействие реагентов происходит по поверхности раздела фаз.

3.2. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ. Закон действующих масс

Гомогенные элементарные химические реакции подчиняются закону действующих масс. При постоянных температуре и объёме скорость реакции пропорциональна концентрациям реагирующих веществ в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам. Для элементарной, гомогенной реакции



Скорость выражается кинетическим уравнением: $v = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b$.

Здесь C_A и C_B – молярные концентрации реагирующих веществ (моль/л); a и b – стехиометрические коэффициенты; k – константа скорости химической реакции.

Величина константы скорости k зависит от природы реагирующих веществ, температуры и не зависит от концентрации реагирующих веществ. Константа скорости численно равна скорости реакции при концентрации реагирующих веществ, равных единице.

В кинетическом уравнении газовых реакций вместо концентраций можно использовать парциальные давления p_i (давление, которое создают молекулы данного компонента газовой смеси): $v = k \cdot p_A^a \cdot p_B^b$.

Пример 1. Как изменится скорость реакции $2\text{NO}_{(г)} + \text{Cl}_{2(г)} = 2\text{NOCl}_{(г)}$, если при постоянной температуре:

- повысить концентрацию NO в 2 раза;
- повысить давление в системе в 2 раза?

Решение.

1. Влияние концентрации на скорость реакции. Кинетическое уравнение для данной реакции имеет вид: $v = k \cdot C_{\text{NO}}^2 \cdot C_{\text{Cl}_2}$. При повышении концентрации NO в 2 раза она станет $2C_{\text{NO}}$ и кинетическое уравнение принимает вид

$$v_1 = k \cdot (2C_{\text{NO}})^2 \cdot C_{\text{Cl}_2}, \text{ отсюда } \frac{v_1}{v} = \frac{k \cdot 4C_{\text{NO}}^2 \cdot C_{\text{Cl}_2}}{k \cdot C_{\text{NO}}^2 \cdot C_{\text{Cl}_2}} = 4.$$

Следовательно, скорость химической реакции возросла в 4 раза.

2. Влияние давления на скорость реакции. Исходные вещества газообразны, поэтому, используя их парциальные давления, получаем следующее кинетическое уравнение: $v = k (p_{\text{NO}})^2 \cdot p_{\text{Cl}_2}$. При повышении давления в системе в 2 раза парциальное давление каждого компонента возрастает в 2 раза и становится равным $2p_{\text{NO}}$ и $2p_{\text{Cl}_2}$. Следовательно, $v_2 = k \cdot (2p_{\text{NO}})^2 \cdot 2p_{\text{Cl}_2} = 8k \cdot (p_{\text{NO}})^2 \cdot p_{\text{Cl}_2}$.

$$\text{Отсюда } \frac{v_2}{v} = \frac{8k \cdot (p_{\text{NO}})^2 \cdot p_{\text{Cl}_2}}{k \cdot (p_{\text{NO}})^2 \cdot p_{\text{Cl}_2}} = 8.$$

Химические реакции по механизму протекания условно делят на простые и сложные. Простые реакции, протекающие в одну стадию, называют элементарными. Реакции, протекающие в несколько стадий, называют сложными. Кроме того, реакции подразделяют по признаку молекулярности и порядку реакции. **Общий порядок** реакции определяют как сумму показателей степеней при концентрациях в кинетическом уравнении. Число молекул, принимающих участие в химической реакции, определяет **молекулярность реакции**.

Пример 2. Реакция $2\text{NO}_{2(г)} + \text{F}_{2(г)} = 2\text{NO}_2\text{F}_{(г)}$ протекает по стадиям:

- $\text{NO}_{2(г)} + \text{NO}_{2(г)} = \text{N}_2\text{O}_{4(г)}$ (быстрая);
- $\text{N}_2\text{O}_{4(г)} + \text{F}_{2(г)} = 2\text{NO}_2\text{F}_{(г)}$ (медленная).

Какой стадией лимитируется процесс? Напишите кинетическое уравнение скорости реакции. Определите молекулярность, общий порядок реакции и порядок реакции по веществу F_2 .

Решение. Наиболее медленной стадией является реакция 2. Именно она определяет общую скорость всего процесса. Поэтому кинетическое уравнение можно записать в виде $v = k_2 \cdot C_{\text{N}_2\text{O}_4} \cdot C_{\text{F}_2}$. Согласно этому уравнению сумма показателей степеней при концентрациях реагирующих веществ равна двум. Следовательно, сложная трехмолекулярная реакция $2\text{NO}_2(\text{r}) + \text{F}_2(\text{r}) = 2\text{NO}_2\text{F}(\text{r})$ является реакцией второго порядка. Порядок реакции по веществу $\text{F}_2(\text{r})$ равен 1, так как показатель степени при концентрации этого вещества (C_{F_2}) в кинетическом уравнении равен 1.

Пример 3. Напишите кинетическое уравнение для гетерогенной реакции горения серы: $\text{S}(\text{к}) + \text{O}_2(\text{r}) = \text{SO}_2(\text{r})$.

Решение. Рассматриваемая реакция гетерогенная и протекает на поверхности раздела фаз. Поэтому скорость реакции при постоянной температуре будет зависеть не только от концентрации кислорода, но и от поверхности раздела фаз. Концентрация твердой фазы (серы) до полного ее исчезновения остается постоянной. В процессе взаимодействия изменяется только количество ее. Поэтому, скорость реакции рассчитывается на единицу поверхности твердой фазы и в кинетическое уравнение реакции входит только концентрация кислорода

$$v = k \cdot C_{\text{O}_2}.$$

3.3. Влияние температуры на скорость химической реакции

Скорость химической реакции зависит от температуры. Влияние температуры на скорость химической реакции определяется либо приближенным эмпирическим уравнением Вант-Гоффа, либо более точным уравнением Аррениуса.

Согласно правилу Вант-Гоффа при повышении температуры на 10° скорость химической реакции (или константа скорости) увеличивается в одно и то же число раз

$$\frac{v_{T+10}}{v_T} = \frac{k_{T+10}}{k_T} = \gamma, \quad \frac{k_{T+20}}{k_{T+10}} = \gamma \text{ и т.д.}; \quad \frac{v_{T+\Delta T}}{v_T} = \gamma^{\frac{\Delta T}{10}}, \quad \frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{\tau_{T_1}}{\tau_{T_2}} = \gamma^{\frac{T_2-T_1}{10}}. \quad (1)$$

В этих формулах γ – температурный коэффициент, который для большинства низкотемпературных реакций изменяется в пределах от 2 до 4. Он показывает, во сколько раз увеличится скорость реакции при повышении температуры на каждые 10° ; v_{T_1} , v_{T_2} – скорости реакции при соответствующих температурах T_1 и T_2 ; τ_{T_1} , τ_{T_2} – время протекания реакции при данных температурах.

Уравнение Аррениуса в виде интегральных уравнений

$$k_T = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad \ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (2)$$

позволяет определять энергию активации данной реакции.

Пример 4. Как изменится скорость реакции, протекающей в газовой фазе, при повышении температуры от 20 до 60 °С, если $\gamma = 2$?

Решение. Используем выражение (1), в которое подставляем данные: $T_1 = 20$ °С; $T_2 = 60$ °С; $\gamma = 2$. Получаем

$$\frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = \gamma^{\frac{60-20}{10}} = 2^4 = 16,$$

т.е. при повышении температуры на 40°С скорость реакции возросла в 16 раз.

Пример 5. Некоторая реакция в газовой фазе при 100 °С заканчивается за 27 с. За сколько секунд закончится та же реакция при температуре 130 °С, если $\gamma = 3$?

Решение. Время протекания реакции обратно пропорционально скорости реакции. Поэтому в выражении (1) используем вместо скорости время. Подставляем $\tau_{T_1} = 27$ с, $T_1 = 100$ °С, а τ_{T_2} – время, необходимое для протекания реакции при $T_2 = 130$ °С, $\gamma = 3$, тогда

$$\frac{\tau_{T_1}}{\tau_{T_2}} = \gamma^{\frac{T_2-T_1}{10}}, \quad \tau_{T_1} = \tau_{T_2} \gamma^{\frac{T_2-T_1}{10}}, \quad 27 = \tau_{T_2} \cdot 3^{\frac{130-100}{10}} = 27 \cdot \tau_{T_2}.$$

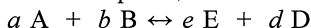
Отсюда $\tau_{T_2} = \frac{27}{27} = 1$ с, т.е. при температуре 130 °С реакция закончится за 1с.

3.4. Химическое равновесие

Обратимая химическая реакция протекает не до полного расходования исходных веществ (или хотя бы одного из них), а до **состояния химического равновесия**, когда в реакционной системе присутствуют все участники химической реакции. Под химическим равновесием понимаем такое состояние системы, когда скорость прямой реакции равна скорости обратного процесса.

Количественно характеристики равновесного состояния химической реакции определяются **константами равновесия**, выраженными через равновесные давления (p_i) или равновесные молярные концентрации участников реакции (c_i).

В общем случае для любой газовой реакции



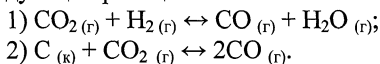
константы равновесия определяются следующими выражениями, которые называются **законом действующих масс**:

$$K_p = \frac{p_D^d \cdot p_E^e}{p_A^a \cdot p_B^b} = \prod_i p_i^{\nu_i}, \quad K_C = \frac{c_D^d \cdot c_E^e}{c_A^a \cdot c_B^b} = \frac{[D]^d \cdot [E]^e}{[A]^a \cdot [B]^b} = \prod_i c_i^{\nu_i}.$$

Соотношение между так определяемыми константами равновесия устанавливаются с использованием выражения $p_i = c_i RT$ и имеет вид $K_p = K_C (RT)^{\sum \nu_i}$, $\sum \nu_i = d + e - a - b$. Если давления (p) определять в атм, а концентрацию в моль/л, то в этой формуле $R = 0,082$ л·атм/моль·К.

Для гетерогенных реакций между чистыми конденсированными (твердыми или жидкими) веществами и газовыми смесями закон действующих масс записывается только с учетом количественных характеристик равновесной газовой фазы. Константы равновесия не зависят от исходных концентраций реагирующих веществ и зависят только от температуры.

Пример 6. Напишите выражения констант равновесия K_p и K_C для следующих реакций:



Решение. Константы равновесия K_p и K_C для реакции 1:

$$K_C = \frac{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]}, \quad K_p = \frac{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2}},$$

$$\text{для реакции 2:} \quad K_C = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{CO}_2]}; \quad K_p = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}}.$$

Вещество $\text{C}(\text{к})$ находится в твердом состоянии и его концентрация в уравнение закона действующих масс не входит.

Пример 7. При нагревании водорода и йода в замкнутом сосуде протекает реакция $\text{H}_2(\text{г}) + \text{I}_2(\text{г}) \leftrightarrow 2\text{HI}(\text{г})$. Равновесная смесь содержит 5,64 моль/л HI, 0,12 моль/л I_2 и 5,28 моль/л H_2 . Вычислите константу равновесия указанной реакции и исходные концентрации H_2 и I_2 .

Решение. Данная реакция идёт без изменения объема, и значение константы равновесия будет одинаково при всех способах выражения концентраций. Поэтому можно записать $K_C = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{I}_2] \cdot [\text{H}_2]}$, подставив равновесные концентрации веществ, получим $K_C = \frac{[5,64]^2}{[0,12] \cdot [5,28]} = 50,19$.

Определяем исходные концентрации йода и водорода. По реакции для образования 2 моль HI расходуется 1 моль H₂ и 1 моль I₂. К моменту достижения равновесия для получения 5,64 моль/л HI прореагировало 5,64/2 моль I₂ и 5,64/2 моль H₂. По условию задачи в равновесной смеси осталось непрореагировавшими 0,12 моль/л I₂ и 5,28 моль/л H₂. Находим исходные концентрации этих веществ:

$$[I_2]_0 = \frac{5,64}{2} + 0,12 = 2,94 \text{ моль/л}; [H_2]_0 = \frac{5,64}{2} + 5,28 = 8,1 \text{ моль/л.}$$

Пример 8. Константа равновесия K_C реакции $FeO_{(к)} + CO_{(г)} \leftrightarrow Fe_{(к)} + CO_{2(г)}$ при 1000 °С равна 0,5. Каковы равновесные концентрации CO и CO₂, если начальные концентрации этих веществ составляли: $[CO]_0 = 0,05$ моль/л; $[CO_2]_0 = 0,01$ моль/л?

Решение. До взаимодействия было 0,05 моль CO и 0,01 моль CO₂. К моменту равновесия в реакцию вступило x молей CO. Тогда, согласно уравнению реакции, образовалось x молей CO₂. Таким образом, к моменту достижения равновесия, равновесные концентрации $[CO] = (0,05 - x)$ моль/л, $[CO_2] = (0,01 + x)$ моль/л.

Отсюда $K_C = \frac{[CO_2]}{[CO]} = \frac{(0,01 + x)}{(0,05 - x)}$. Подставив в это выражение $K_C = 0,5$, получим $x = 0,01$, а $[CO] = 0,05 - 0,01 = 0,04$ моль/л, $[CO_2] = 0,01 + 0,01 = 0,02$ моль/л.

3.5. Смещение химического равновесия

Состояние химического равновесия сохраняется длительное время при неизменных условиях: температуры, давления и концентрации. Изменение условий влечёт за собой нарушение (смещение) равновесия. Смещение химического равновесия при изменении внешних условий подчиняется принципу Ле-Шателье: всякая система, находящаяся в состоянии химического равновесия, при оказании на нее внешнего воздействия, стремится это воздействие ослабить.

Пример 9. Как для обратимой реакции $N_{2(г)} + 3H_{2(г)} \leftrightarrow 2NH_{3(г)} + Q$ надо изменить: а) температуру; б) давление в) концентрацию, чтобы сместить равновесие в сторону прямой реакции – образования аммиака?

Решение.

1. Такая запись реакции показывает, что прямая реакция протекает с выделением тепла, а обратная, соответственно, с поглощением (эндотермический процесс). Исходя из принципа Ле-Шателье, с повышением температуры химическое равновесие смещается в сторону реакции, идущей с поглощением тепла, а с понижением температуры – в сторону реакции, идущей с выделением тепла. Следовательно, чтобы сместить равновесие в сторону образования аммиака, необходимо температуру понизить.

2. Исходя из принципа Ле-Шателье, уменьшение внешнего давления смещает равновесие в сторону его роста. Давление создается газообразными веществами. Прямая реакция идет с уменьшением объёма газообразных веществ (число моль продуктов реакции (2 моль NH_3) меньше числа моль исходных веществ (1 моль N_2 + 3 моль H_2 = 4 моль), следовательно, прямая реакция протекает с уменьшением давления. При протекании обратной реакции давление растет (увеличивается число моль газообразных веществ). Увеличение внешнего давления смещает равновесие в сторону, ведущую к уменьшению числа моль газообразных веществ. В данной реакции к сдвигу химического равновесия в сторону образования аммиака приводит повышение давления.

3. По принципу Ле-Шателье введение в равновесную систему дополнительного количества какого-либо вещества смещает равновесие в том направлении, в котором концентрация введённого вещества уменьшается. В данной реакции, чтобы сместить равновесие в сторону образования аммиака, необходимо увеличить концентрацию исходных веществ (N_2 или H_2) или выводить (уменьшать концентрацию) из равновесной системы продукт (NH_3).

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

41. Реакция между сероводородом и кислородом протекает по уравнению $2\text{H}_2\text{S}_{(г)} + 3\text{O}_{2(г)} = 2\text{SO}_{2(г)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(г)}$. Как изменится скорость прямой реакции, если увеличить в 3 раза:

- 1) концентрацию H_2S ;
- 2) концентрацию O_2 ;
- 3) давление?

Ответ: Скорость реакции увеличится в 1) 9 раз; 2) 27 раз; 3) 243 раза.

42. Скорость химической реакции при повышении температуры на 10°C увеличилась в 2 раза. Во сколько раз возрастёт скорость этой реакции при увеличении температуры на 40°C ?

Ответ: 16 раз.

43. Реакции протекают по уравнениям:

- 1) $\text{N}_2\text{O}_{4(г)} \leftrightarrow 2\text{NO}_{2(г)}$,
- 2) $4\text{NH}_{3(г)} + 3\text{O}_{2(г)} \leftrightarrow 2\text{N}_{2(г)} + 6\text{H}_2\text{O}_{(г)}$,
- 3) $2\text{S}_{(к)} + 4\text{H}_2\text{O}_{(г)} \leftrightarrow 2\text{SO}_{2(г)} + 4\text{H}_2(г)$,
- 4) $\text{C}_{(к)} + \text{O}_{2(г)} \leftrightarrow \text{CO}_{2(г)}$.

1. Напишите для реакций выражения констант равновесия и через молярные концентрации (K_C) и парциальные давления реагентов (K_P).

2. Укажите, от каких из перечисленных ниже факторов не зависит константа равновесия: природа реагентов, температура, концентрация, энергия активации, присутствие катализатора.

44. Реакция $2\text{HI} + \text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$ протекает по стадиям:

1) $\text{HI} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{HIO}$ (медленная);

2) $\text{HIO} + \text{HI} = \text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$ (быстрая).

Напишите кинетическое уравнение реакции. Определите молекулярность, общий порядок реакции и порядок реакции по веществу HI. Как изменится скорость этой сложной реакции, если разбавить исходные вещества в 2 раза?

Ответ: уменьшится в 4 раза.

45. Реакция протекает по уравнению $\text{NO}_{(г)} + \text{N}_2\text{O}_{5(г)} \leftrightarrow 3\text{NO}_{2(г)}$. В каком направлении сместится химическое равновесие, если концентрацию всех участников реакции увеличить в 2 раза? Ответ мотивируйте на основании расчёта скорости прямой и обратной реакций.

46. Реакция между оксидом углерода (II) и водородом протекает по уравнению $\text{CO}_{(г)} + 2\text{H}_{2(г)} = \text{CH}_3\text{OH}_{(г)}$. Как изменится скорость прямой реакции, если увеличить в 2 раза:

1) концентрацию CO;

2) концентрацию H₂;

3) концентрацию CO и H₂?

Ответ: скорость реакции увеличится в 1) 2 раза; 2) 4 раза; 3) 8 раз.

47. Вычислите температурный коэффициент скорости реакции, если скорость её при температуре 55 °C составляла $8,19 \cdot 10^{-2}$ моль/л·с, а при повышении температуры до 105 °C возросла до 19,9017 моль/л·с.

Ответ: $\gamma = 3,0$.

48. Химическое равновесие в реакции $\text{CO}_{(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)} \leftrightarrow \text{CO}_{2(г)} + \text{H}_{2(г)}$ установилось при следующих концентрациях реагирующих веществ (моль/л): $[\text{CO}] = 0,02$; $[\text{H}_2\text{O}] = 0,32$; $[\text{CO}_2] = 0,08$; $[\text{H}_2] = 0,08$. Вычислите константу равновесия реакции и исходные концентрации оксида углерода (II) и паров воды.

Ответ: $K_c = 1,0$; $c_{\text{CO}} = 0,1$; $c_{\text{H}_2\text{O}} = 0,4$.

49. Реакция $\text{H}_2 + 2\text{ICl} = \text{I}_2 + 2\text{HCl}$ протекает в две стадии:

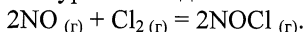
1) $\text{ICl} + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{HI} + \text{HCl}$ (медленная);

2) $\text{ICl} + \text{HI} \leftrightarrow \text{I}_2 + \text{HCl}$ (быстрая).

Какая стадия определяет скорость реакции? Напишите кинетическое уравнение реакции. Определите молекулярность и общий порядок реакции. Почему молекулярность и порядок реакции не совпадают? Как изменится скорость этой сложной реакции при повышении давления в системе в два раза?

Ответ: увеличится в 4 раза.

50. Напишите кинетическое уравнение для элементарной реакции



Определите, во сколько раз увеличится скорость реакции:

- при повышении концентрации NO в 3 раза;
- при повышении давления в системе в 2 раза?

Ответ: а) 9 раз; б) 8 раз.

51. Реакция разложения оксида азота (V) $2\text{N}_2\text{O}_{5(г)} = 2\text{N}_2\text{O}_{4(г)} + \text{O}_{2(г)}$

идёт по стадиям (все вещества газообразные):

- $\text{N}_2\text{O}_5 = \text{N}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$ (медленная);
- $\text{N}_2\text{O}_3 = \text{NO}_2 + \text{NO}$ (быстрая);
- $\text{NO} + \text{N}_2\text{O}_5 = 3\text{NO}_2$ (быстрая);
- $2\text{NO}_2 = \text{N}_2\text{O}_4$ (быстрая).

Каков порядок этой сложной реакции? Во сколько раз возрастет скорость реакции при увеличении концентрации N_2O_5 в два раза?

Ответ: возрастёт в 2 раза.

52. При температуре 50 °C некоторая реакция заканчивается за 20 с. Сколько времени будет длиться данная реакция при понижении температуры до 0 °C, если температурный коэффициент $\gamma = 2$?

Ответ: 10,67 мин.

53. Химическое равновесие реакции $\text{CO}_{(г)} + \text{Cl}_{2(г)} \leftrightarrow \text{COCl}_{2(г)}$ установилось при следующих концентрациях участников реакций (моль/л): $[\text{CO}] = 0,18$; $[\text{Cl}_2] = 0,25$; $[\text{COCl}_2] = 2,025$. Вычислите константы равновесия реакции K_C , K_P и исходные концентрации оксида углерода (II) и хлора.

Ответ: $K_C = 45$ (моль/л)⁻¹; $K_P = 1,842$ (атм)⁻¹; $[\text{CO}]_0 = 2,205$, $[\text{Cl}_2]_0 = 2,275$ моль/л.

54. Исходные концентрации водорода и брома перед началом обратимой химической реакции $\text{H}_{2(г)} + \text{Br}_{2(г)} \leftrightarrow 2\text{HBr}_{(г)}$ (моль/л): $[\text{H}_2]_0 = 0,02$; $[\text{Br}_2]_0 = 0,02$, а равновесная $[\text{H}_2] = 0,005$. Вычислите равновесную концентрацию бромоводорода и константу химического равновесия реакции (K_C).

Ответ: $[\text{HBr}] = 0,030$ моль/л; $K_C = 36$.

55. Химическое равновесие гомогенной реакции $2\text{A} + \text{B} \leftrightarrow 2\text{C}$ установилось при следующих концентрациях (моль/л): $[\text{A}] = 0,5$; $[\text{B}] = 0,7$; $[\text{C}] = 2,1$. В какую сторону сместится химическое равновесие, если в системе уменьшить общее давление в 2 раза? Ответ мотивируйте на основании расчёта скоростей прямой и обратной реакций.

56. Реакция между оксидом азота (II) и водородом определяется уравнением $2\text{NO}_{(г)} + \text{H}_{2(г)} \leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_{(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$. В какую сторону сместится химическое равновесие, если увеличить давление в системе в 2 раза? Ответ мотивируйте результатами расчёта скоростей прямой и обратной реакций.

Ответ: в прямом направлении.

57. Для реакции разложения йодоводорода $2\text{HI}_{(г)} \leftrightarrow \text{H}_{2(г)} + \text{I}_{2(г)}$ температурный коэффициент скорости реакции равен 2. Рассчитайте, на сколько градусов следует повысить температуру, чтобы скорость реакции возросла в 8 раз?

Ответ: $\Delta T = 30^\circ$.

58. Химическое равновесие реакции $2\text{NO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} \leftrightarrow 2\text{NO}_{2(г)}$ установилось при следующих концентрациях реагирующих веществ (моль/л): $[\text{NO}] = 0,03$; $[\text{O}_2] = 0,06$; $[\text{NO}_2] = 0,02$. Вычислите константы химического равновесия реакции K_C , K_P и исходные концентрации оксида азота (II) и кислорода.

Ответ: $K_C = 7,41 \text{ (моль/л)}^{-1}$; $K_P = 0,303 \text{ (атм)}^{-1}$; $[\text{NO}]_0 = 0,05$, $[\text{O}_2]_0 = 0,07 \text{ моль/л}$.

59. Исходные концентрации оксида серы (IV) и кислорода обратимой химической реакции $2\text{SO}_{2(г)} + \text{O}_{2(г)} \leftrightarrow 2\text{SO}_{3(г)}$ были: $[\text{SO}_2]_0 = 0,06 \text{ моль/л}$; $[\text{O}_2]_0 = 0,07 \text{ моль/л}$. Равновесие установилось при $[\text{O}_2] = 0,06 \text{ моль/л}$. Вычислите равновесные концентрации $[\text{SO}_2]$, $[\text{SO}_3]$ и константу равновесия реакции (K_C).

Ответ: $[\text{SO}_2] = 0,04 \text{ моль/л}$; $[\text{SO}_3] = 0,02 \text{ моль/л}$; $K_C = 4,167 \text{ (моль/л)}^{-1}$.

60. Реакция протекает по уравнению $\text{A} + \text{B} \leftrightarrow \text{AB}$. Напишите кинетическое уравнение прямой и обратной реакции и определите, в какую сторону сместится химическое равновесие, если повысить температуру на 20°C ? Температурные коэффициенты прямой и обратной реакции соответственно равны 2 и 4.

4. ЭЛЕКТРОННЫЕ СТРУКТУРЫ АТОМОВ И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ

Для решения контрольного задания необходимо знать основы и сущность квантово-механической теории строения атомов, включая квантовые числа и атомные орбитали, энергетические уровни и подуровни, правила заполнения электронами энергетических уровней и подуровней атома, электронные формулы и энергетические диаграммы распределения электронов по уровням и подуровням многоэлектронных атомов.

Кроме того, необходимо усвоить связь электронного строения атома элемента с его положением в Периодической системе элементов Д.И. Менделеева [1 – 5].

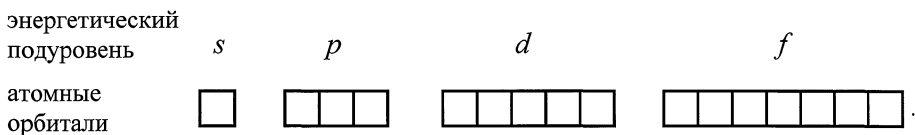
4.1. Электронные формулы атомов

Атом – электронейтральная система, состоящая из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов. Электроны располагаются в атоме, образуя энергетические уровни и подуровни.

Электронная формула атома – это распределение электронов в атоме по энергетическим уровням и подуровням в соответствии с принципом наименьшей энергии (Клечковского), принципом Паули, правилом Гунда.

Состояние электрона в атоме описывается с помощью квантово-механической модели – электронного облака, плотность соответствующих участков которого пропорциональна вероятности нахождения электрона. Обычно под электронным облаком понимают область околоядерного пространства, которая охватывает примерно 90% электронного облака. Эта область пространства называется также орбиталью.

Атомные орбитали образуют энергетический подуровень. Орбиталям и подуровням присвоены буквенные обозначения. Каждый подуровень имеет определенное число атомных орбиталей. Если атомную орбиталь изобразить в виде магнитно-квантовой ячейки, то атомные орбитали, находящиеся на подуровнях, можно представить следующим образом:



На каждой атомной орбитали могут находиться одновременно не более двух электронов, различающихся спином (принцип Паули). Это различие обозначается стрелками $\downarrow\uparrow$. Зная, что на s -подуровне одна s -орбиталь, на p -подуровне три p -орбитали, на d -подуровне пять d -орбиталей, на f -подуровне семь f -орбиталей, можно найти максимальное количество электронов на каждом подуровне и уровне. Так, на s -подуровне, начиная с первого энергетического уровня, 2 электрона; на p -подуровне, начиная со второго энергетического уровня, 6 электронов; на d -подуровне, начиная с третьего энергетического уровня, 10 электронов; на f -подуровне, начиная с четвертого энергетического уровня, 14 электронов. Электроны на s -, p -, d -, f -подуровнях называются соответственно s -, p -, d -, f -электронами.

Согласно *принципу наименьшей энергии*, последовательное заполнение энергетических подуровней электронами происходит таким образом, что каждый электрон в атоме занимает подуровень с наиболее низкой энергией, отвечающей его прочной связи с ядром. Изменение энергии подуровней может быть представлено в виде ряда Клечковского или шкалы энергии:

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

Согласно правилу Гунда, каждая квантовая ячейка (орбиталь) энергетического подуровня сначала заполняется одиночными электронами с одинаковым спином, а затем – вторым электроном с противоположным спином. Два электрона с противоположным спином, находящиеся на одной атомной орбитали, называют спаренными. Одиночные электроны – неспаренные.

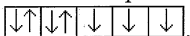
Пример 1. Разместите 7 электронов на d -подуровне с учётом правила Гунда.

Решение. На d -подуровне – пять атомных орбиталей. Энергия орбиталей, находящихся на одном и том же подуровне, одинаковая. Тогда d -подуровень можно представить так: d

--	--	--	--	--

. После заполнения электронами

атомных орбиталей с учётом правила Гунда *d*-подуровень будет иметь вид



Используя теперь представления о принципе наименьшей энергии Паули, распределим электроны в атомах по энергетическим уровням (табл. 3).

Используя данную схему, можно объяснить формирование электронных структур атомов элементов периодической системы, записанных в виде электронных формул. Общее число электронов в атоме определяется порядковым номером элемента.

Таблица 3
Распределение электронов по энергетическим уровням атомов

Энергетический уровень (период)	Электронная формула	Максимальное число электронов (элементов)
1	$1s^2$	2
2	$2s^2 2p^6$	8
3	$3s^2 3p^6$	8
4	$4s^2 3d^{10} 4p^6$	18
5	$5s^2 4d^{10} 5p^6$	18
6	$6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6$	32
7	$7s^2 5f^{14} 6d^{10} 7p^6$	32

Так, в атомах элементов первого периода будет заполняться электронами одна *s*-орбиталь первого энергетического уровня (табл. 3). Так как на этом уровне два электрона, то в первом периоде только два элемента (${}_1\text{H}$ и ${}_2\text{He}$), электронные формулы которых следующие: ${}_1\text{H } 1s^1$ и ${}_2\text{He } 1s^2$.

В атомах элементов второго периода первый энергетический уровень полностью заполнен электронами. Последовательно будут заполняться электронами *s*- и *p*-подуровни второго энергетического уровня. Сумма *s*- и *p*-электронов, заполнивших этот уровень, равна восьми, поэтому во втором периоде 8 элементов (${}_3\text{Li} \dots {}_{10}\text{Ne}$).

В атомах элементов третьего периода первый и второй энергетические уровни полностью заполнены электронами. Последовательно будут заполняться *s*- и *p*-подуровни третьего энергетического уровня. Сумма *s*- и *p*-электронов, заполнивших третий энергетический уровень, равна восьми. Поэтому в третьем периоде 8 элементов (${}_{11}\text{Na} \dots {}_{18}\text{Ar}$).

В атомах элементов четвертого периода заполнены первый, второй и третий $3s^2 3p^6$ энергетические уровни. На третьем энергетическом уровне свободным остается *d*-подуровень ($3d$). Заполнение этого подуровня электронами от одного до десяти начинается после того, как заполнится максимально электронами $4s$ -подуровень. Далее размещение электронов происходит на $4p$ -подуровне. Сумма $4s$ -, $3d$ - и $4p$ -электронов равна восемнадцати, что соответствует 18 элементам четвертого периода (${}_{19}\text{K} \dots {}_{36}\text{Kr}$).

Аналогично происходит формирование электронных структур атомов элементов пятого периода с той лишь разницей, что *s*- и *p*-подуровни находятся на пя-

том, а d -подуровень на четвертом энергетическом уровнях. Так как сумма $5s$ -, $4d$ - и $5p$ -электронов равна восемнадцати, то в пятом периоде 18 элементов (${}_{37}\text{Rb}\dots{}_{54}\text{Xe}$).

В сверхбольшом шестом периоде 32 элемента (${}_{55}\text{Cs}\dots{}_{86}\text{Rn}$). Это число соответствует сумме электронов на $6s$ -, $4f$ -, $5d$ - и $6p$ -подуровнях. Последовательность заполнения подуровней электронами такова. Сначала заполняется электронами $6s$ -подуровень. Затем, вопреки ряду Клечковского, заполнится одним электроном $5d$ -подуровень. После этого максимально заполнится $4f$ -подуровень. Далее будут заполняться $5d$ - и $6p$ -подуровни. Предыдущие энергетические уровни заполнены электронами.

Аналогичное явление наблюдается при формировании электронных структур атомов элементов седьмого периода.

Таким образом, чтобы написать электронную формулу атома элемента необходимо знать следующее.

1. Порядковый номер элемента в периодической системе элементов Д.И. Менделеева, соответствующий общему числу электронов в атоме.

2. Номер периода, который определяет общее число энергетических уровней в атоме. При этом номер последнего энергетического уровня в атоме соответствует номеру периода, в котором находится элемент. В атомах элементов второго и третьего периодов заполнение электронами последнего энергетического уровня происходит в такой последовательности: $ns^{1-2}\dots np^{1-6}$. В атомах элементов третьего и четвертого периодов подуровни последнего и предпоследнего энергетических уровней заполняются электронами так: $ns^{1-2}\dots(n-1)d^{1-10}\dots np^{1-6}$. В атомах элементов шестого и седьмого периодов последовательность заполнения электронами подуровней такая: $ns^{1-2}\dots(n-1)d^1\dots(n-2)f^{1-14}\dots(n-1)d^{2-10}\dots np^{1-6}$.

3. В атомах элементов главных подгрупп сумма s - и p -электронов на последнем энергетическом уровне равна номеру группы.

4. В атомах элементов побочных подгрупп сумма d -электронов на предпоследнем и s -электронов на последнем энергетических уровнях равна номеру группы, кроме атомов элементов подгрупп кобальта, никеля, меди и цинка.

Размещение электронов в атомных орбиталях одного и того же энергетического подуровня происходит в соответствии с *правилом Гунда*: суммарное значение спина электронов, находящихся на одном и том же подуровне, должно быть максимальным, т.е. данный подуровень на каждую орбиталь вначале принимает по одному электрону с параллельными спинами, а затем – второй электрон с противоположным спином.

Пример 2. Напишите электронные формулы атомов элементов, имеющих порядковые номера 4, 13, 22.

Решение. Элемент с порядковым номером 4 – бериллий. Следовательно, в атоме бериллия 4 электрона. Бериллий находится во втором периоде, во второй группе главной подгруппы. Номер периода соответствует числу энергетических уровней, т.е. двум. На этих энергетических уровнях должны размещаться четыре электрона. На первом энергетическом уровне два электрона ($1s^2$) и на втором тоже

два электрона ($2s^2$) (см. табл. 3). Таким образом, электронная формула имеет следующий вид: ${}_{4}\text{Be } 1s^2 2s^2$. Число электронов на последнем энергетическом уровне соответствует номеру группы, в которой он находится.

В периодической системе порядковому номеру 13 соответствует элемент алюминий. Алюминий находится в третьем периоде, в третьей группе, в главной подгруппе. Следовательно, на третьем энергетическом уровне должны находиться три электрона, которые разместятся таким образом: $3s^2 3p^1$ (сумма s - и p -электронов равна номеру группы). Десять электронов находятся на первом и втором энергетических уровнях: $1s^2 2s^2 2p^6$ (см. табл. 3). В целом электронная формула алюминия следующая: ${}_{13}\text{Al } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$.

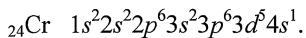
В периодической системе элемент с порядковым номером 22 – титан. В атоме титана двадцать два электрона. Размещаются они на четырех энергетических уровнях, так как элемент находится в четвертом периоде. При размещении электронов по подуровням необходимо учесть, что это – элемент четвертой группы побочной подгруппы. Поэтому на четвертом энергетическом уровне, s -подуровне находятся два электрона: $4s^2$. Первый, второй, третий уровни s - и p -подуровни полностью заполнены электронами $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ (см. табл. 3). Оставшиеся два электрона разместятся на d -подуровне третьего энергетического уровня: $3d^2$. В целом электронная формула титана такая: ${}_{22}\text{Ti } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$.

4.2. «Проскок» электронов

При написании электронных формул следует учитывать «проскок» электронов с s -подуровня внешнего энергетического уровня ns на d -подуровень предвнешнего уровня $(n - 1)d$. Предполагают, что такое состояние наиболее энергетически выгодно. «Проскок» электрона происходит в атомах некоторых d -элементов, например, ${}_{24}\text{Cr}$, ${}_{29}\text{Cu}$, ${}_{42}\text{Mo}$, ${}_{47}\text{Ag}$, ${}_{79}\text{Au}$, ${}_{41}\text{Nb}$, ${}_{44}\text{Ru}$, ${}_{45}\text{Rh}$, ${}_{46}\text{Pd}$.

Пример 3. Напишите электронную формулу атома хрома с учётом «проскока» одного электрона.

Решение. Электронная формула хрома, согласно принципу минимальной энергии, должна быть такой: ${}_{24}\text{Cr } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^4 4s^2$. Однако, в атоме этого элемента наблюдается «проскок» одного s -электрона с внешнего $4s$ -подуровня на подуровень $3d$. Поэтому расположение электронов в атоме хрома такое:



4.3. Электронные семейства элементов. Валентные электроны.

Ковалентность атомов

Химические и многие физические свойства атомов элементов определяются в основном их валентными электронами.

Валентные электроны – это электроны, наименее прочно связанные с ядром и участвующие в образовании ковалентных связей. Их электронная конфигурация зависит от того, к какому семейству (s -, p -, d - или f -) относится данный элемент.

В зависимости от того, какой подуровень заполняется электронами, различают s -, p -, d - и f -семейства (элементы). Если в атоме элементов заполняется электронами s -подуровень последнего энергетического уровня (ns) – это s -элементы. Если ns -подуровень заполнен электронами, а заполняется внешний np -подуровень – это p -элементы. При размещении электронов на $(n-1)$ d -подуровне при заполненном ns -подуровне – это будут d -элементы. Элементы, в атомах которых заполняется $(n-2)$ f -подуровень, называются f -элементами.

В табл. 4 показаны электронные семейства элементов, соответствующие им валентные электроны и расположение s -, p -, и d -элементов в периодической системе элементов Д.И. Менделеева.

Таблица 4

Электронные семейства элементов и валентные электроны

Семейство	Валентные электроны	Период	Число элементов в периоде	Группа	Подгруппа
s	ns^{1-2}	1-7	2	1-2	главная
p	$ns^2 np^{1-6}$	2-6	6	3-8	
d	$(n-1) d^{1-10} ns^{1-2}$	4-7	10	3-8 1-2	побочная

Количество валентных электронов равно номеру группы, в которой расположен элемент (исключение – d -элементы подгрупп Co , Ni , Cu , Zn).

К s -элементам относятся элементы главных подгрупп первой и второй групп (две группы); к p -элементам – главные подгруппы, начиная с третьей и кончая восьмой группой (шесть групп); d -элементы образуют десять побочных подгрупп, начиная с третьей группы четвертого периода; f -элементы – это лантаноиды и актиноиды.

Поэтому в атомах:

- s -элементов число электронов на последнем ns -подуровне соответствует номеру группы, в которой расположен элемент;

- p -элементов сумма электронов на последнем уровне ns -, np -подуровнях соответствует номеру группы, в которой находится элемент;

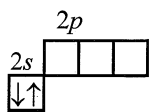
- d -элементов сумма электронов на $(n-1)$ d , ns -подуровнях равна номеру группы, в которой расположен элемент. Исключение составляют атомы элементов подгруппы кобальта, никеля, меди и цинка.

При рассмотрении химической связи необходимо знать ковалентность атома элемента. Она определяется числом одиночных валентных электронов. Ковалентность атома можно изменить (повысить) за счёт возбуждения атома, если на данном энергетическом уровне есть свободные орбитали.

Пример 4. Напишите электронную формулу атомов ${}^4_2\text{Be}$; ${}^7_3\text{N}$; ${}^{15}_{15}\text{P}$; ${}^{22}_{22}\text{Ti}$. Определите электронное семейство элемента. Определите ковалентность атомов в нормальном и возможных возбужденных состояниях.

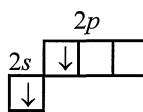
Решение. Бериллий: ${}^4_2\text{Be} \ 1s^2 2s^2$. Данный элемент относится к s -семейству. Валентные электроны $2s^2$. Распределим их по орбиталиам:

нормальное состояние

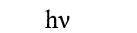


$\kappa = 0$

возбужденное состояние



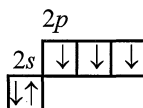
$\kappa^* = 2$



В нормальном состоянии ковалентность (κ) бериллия – ноль. Поглощая энергию, атом из нормального состояния переходит в возбужденное. При этом происходит переход одного электрона с s -подуровня на свободную орбиталь p -подуровня того же уровня. В возбужденном состоянии ковалентность атома (κ^*) равна двум.

Азот: ${}_{7}\text{N } 1s^2 2s^2 2p^3$. Элемент относится к p -семейству. Валентные электроны $2s^2 2p^3$. Распределим их по орбиталям данного энергетического уровня с учётом правила Гунда:

нормальное состояние

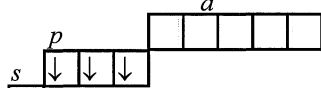


$\kappa = 3$

В нормальном состоянии ковалентность атома азота равна трём. Поглощение энергии не изменяет ковалентность азота, так как на втором энергетическом уровне нет свободных орбиталей. Однако, за счёт электронной пары, расположенной на $2s$ -подуровне, ковалентность азота может быть равной четырём. Это его максимальная ковалентность.

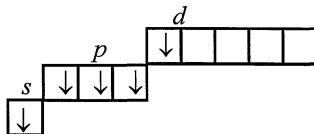
Фосфор: ${}_{15}\text{P } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$. Фосфор относится к p -элементам и его валентные электроны $3s^2 3p^3$. Распределим валентные электроны по орбиталям данного энергетического уровня с учётом правила Гунда:

нормальное состояние

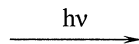


$\kappa = 3$

возбужденное состояние

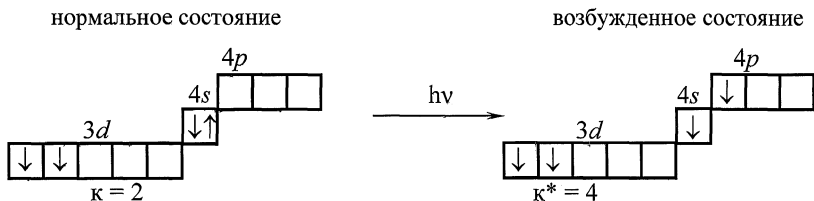


$\kappa^* = 5$



В нормальном состоянии ковалентность фосфора равна трём. Фосфор – аналог азота. Но в атоме фосфора, в отличие от азота, есть свободные орбитали d -подуровня. При поглощении энергии один s -электрон переходит на d -орбиталь этого же энергетического уровня. В возбужденном состоянии ковалентность фосфора равна пяти.

Титан: ${}_{22}\text{Ti } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$. Титан – элемент d -семейства. Валентные электроны $3d^2 4s^2$. Распределим их по орбиталям третьего и четвёртого энергетических уровней с учётом правила Гунда:



В нормальном состоянии ковалентность титана равна двум. При поглощении атомом энергии один s -электрон четвёртого энергетического уровня переходит на свободную орбиталь p -подуровня того же уровня. В возбужденном состоянии ковалентность титана равна четырём.

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

61. Руководствуясь Периодической системой, определите название химического элемента. В каком периоде, группе и подгруппе находится этот элемент, если его нейтральному атому отвечает следующая электронная формула $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$? К какому семейству относится данный элемент? Какова ковалентность атома в нормальном и возбужденном состояниях? Покажите это, используя квантовые ячейки.

62. Напишите электронную формулу атома элемента с порядковым номером 25. К какому семейству относится данный элемент? Какие электроны являются валентными? Распределите их по квантовым ячейкам и определите ковалентность в возбужденном состоянии.

63. Напишите электронные формулы атомов $_{42}\text{Mo}^0$ и $_{47}\text{Ag}^0$ с учётом «проскока» одного электрона. Распределите валентные электроны по атомным орбиталиям (магнитно-квантовым ячейкам). Объясните, почему в данном случае происходит «проскок» электрона.

64. Некоторый элемент имеет валентные электроны $4s^2 4p^2$. Определите, какой это элемент. Напишите электронную формулу этого элемента. Какова ковалентность атома в нормальном и возбужденном состояниях? Покажите это, используя квантовые ячейки.

65. Для атома некоторого элемента возможны три состояния, записанные в виде электронных формул: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$; $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3 3d^1$; $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^3 3d^2$. Какой это элемент? Как называются эти состояния? Как перейти от первого состояния ко второму и третьему состояниям? Определите ковалентность атома для каждого состояния.

66. В атоме некоторого элемента заполнены электронами последний и предпоследний энергетические уровни следующим образом: $4s^2 4p^6 4d^2 5s^2$. Какой это элемент, и к какому семейству он относится? Напишите электронную формулу атома этого элемента и определите ковалентность в возбужденном состоянии, используя квантовые ячейки.

67. Напишите электронную формулу атома элемента с порядковым номером 33. Какой это элемент? Пользуясь правилом Гунда, распределите валентные электроны по квантовым ячейкам. Определите ковалентность атома в нормальном и в возбужденном состояниях?

68. Напишите электронную формулу атома элемента с порядковым номером 8. Какой это элемент? Пользуясь правилом Гунда, распределите валентные электроны по квантовым ячейкам. Какова ковалентность атома в нормальном состоянии? Объясните, можно ли изменить ковалентность атома путем перевода его из нормального состояния в возбужденное.

69. Для атома некоторого элемента возможны четыре состояния, записанные в виде электронных формул: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$; $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4 3d^1$; $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3 3d^2$; $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^3 3d^3$. Какой это элемент? Как называются эти состояния? Как перейти от первого состояния ко второму, третьему и четвертому состояниям? Определите ковалентность атома для каждого состояния.

70. В атоме некоторого элемента заполнен предпоследний энергетический уровень следующим образом: $3s^2 3p^6 3d^8$. Какой это элемент, и к какому семейству он относится? Напишите электронную формулу атома этого элемента. Пользуясь правилом Гунда, распределите валентные электроны по квантовым ячейкам и определите ковалентность в возбужденном состоянии.

71. Напишите электронную формулу атома элемента с порядковым номером 34. К какому семейству относится данный элемент? Какие электроны являются валентными? Распределите их по квантовым ячейкам и определите ковалентность во всех возможных возбужденных состояниях.

72. Напишите электронные формулы атомов ${}_{29}\text{Cu}^0$ и ${}_{42}\text{Mo}^0$ (учесть «проскок» электрона). Распределите валентные электроны по атомным орбиталям (магнитно-квантовым ячейкам). Объясните, почему в данном случае происходит «проскок» электрона.

73. Определите, в каком периоде, группе, подгруппе находится элемент, если электронная конфигурация подуровней, на которых располагаются валентные электроны в его атоме, следующая $4d^5 5s^2$. Назовите этот элемент. Пользуясь правилом Гунда, распределите валентные электроны по квантовым ячейкам и определите ковалентность в нормальном и возбужденном состояниях.

74. Даны следующие элементы: ${}_{20}\text{Ca}$, ${}_{27}\text{Co}$, ${}_{34}\text{Se}$. Исходя из положения элемента в Периодической системе Д.И. Менделеева, определите для каждого из них: а) сколько энергетических уровней занято электронами; б) к какому семейству относится элемент; в) на каких уровнях и подуровнях находятся валентные электроны, запишите их электронную конфигурацию; г) определите ковалентность в нормальном и возбужденных состояниях.

75. Напишите электронную формулу атома элемента с порядковым номером 35. К какому семейству относится данный элемент? Определите, какие электроны являются валентными. Распределите их по квантовым ячейкам и определите ковалентность в нормальном и во всех возможных возбужденных состояниях.

76. Определите, в каком периоде, группе, подгруппе находится элемент, если его атом имеет следующую конфигурацию внешнего и предвнешнего энергетических уровней: $4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^4$. Назовите этот элемент, распределите валентные электроны по квантовым ячейкам и определите ковалентность в нормальном и во всех возможных возбужденных состояниях.

77. Исходя из положения в Периодической системе Д.И. Менделеева, для элементов ${}_{38}\text{Sr}$, ${}_{43}\text{Tc}$, ${}_{51}\text{Sb}$ определите: а) сколько энергетических уровней занято электронами; б) к какому семейству относится элемент; в) на каких уровнях и подуровнях находятся валентные электроны, какова их электронная конфигурация; г) ковалентность атомов в нормальном и возбужденных состояниях.

78. Напишите электронную формулу атома элемента с порядковым номером 42. К какому семейству относится данный элемент? Определите, какие электроны являются валентными. Распределите их по квантовым ячейкам и определите ковалентность в нормальном и во всех возможных возбужденных состояниях.

79. Определите, в каком периоде, группе, подгруппе находится элемент, если электронная формула атома включает электронную конфигурацию $5d^6$. Назовите этот элемент. Пользуясь правилом Гунда, распределите валентные электроны по квантовым ячейкам и определите ковалентность в нормальном и во всех возможных возбужденных состояниях.

80. Исходя из положения элемента в Периодической системе Д.И. Менделеева, определите для каждого из элементов ${}_{56}\text{Ba}$, ${}_{74}\text{W}$, ${}_{84}\text{Po}$: а) сколько энергетических уровней занято электронами; б) к какому семейству относится элемент; в) на каких уровнях и подуровнях находятся валентные электроны, какова их электронная конфигурация.

5. ПЕРИОДИЧЕСКОЕ ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ ЭЛЕМЕНТОВ

Для решения контрольного задания необходимо знать зависимость электронного строения атомов элементов от положения их в Периодической системе элементов, иметь представление об атомных радиусах, об «эффективном» заряде ядра и «лантаноидном» сжатии, об энергии ионизации и сродства к электрону, также об электроотрицательности элементов.

Кроме того, следует уяснить, каким образом перечисленные свойства связаны с окислительной и восстановительной способностью атомов элементов, с валентностью, степенью окисления, с проявлением кислотных и основных свойств соединений этих элементов [1 – 5].

Все свойства элементов, определяемые электронной конфигурацией атома, закономерно изменяются по периодам и группам Периодической системы.

Согласно Периодическому закону Д.И. Менделеева, свойства атомов элементов находятся в периодической зависимости от зарядов атомных ядер. Периодическое изменение свойств элементов находится в полном соответствии с периодически возобновляющимися (на все более высоких энергетических уровнях) сходными электронными структурами атомов. При этом, поскольку в ряду элементов-аналогов электронные структуры подобны, но не тождественны, при переходе от одного элемента к другому в группах и подгруппах наблюдается не простое повторение свойств, а их более или менее отчётливо выраженное закономерное изменение.

5.1. Атомные радиусы

Вследствие волнового характера поведения электронов атом не имеет строго определённых границ, и установить его абсолютные размеры невозможно. Поэтому за радиус свободного атома принимают расстояние от ядра до теоретически рассчитанного положения главного максимума плотности внешнего электронного облака. Его называют орбитальным атомным радиусом.

Изменение атомных радиусов в Периодической системе носит периодический характер.

В периодах по мере увеличения заряда ядра наблюдается постепенное сжатие атомов, уменьшение их атомных радиусов. Последнее в наибольшей степени происходит у элементов малых периодов, так как у них заполняется электронами внешний энергетический уровень (ns , np): главное квантовое число валентных электронов не меняется (заполняется один уровень), а эффективный заряд ядра монотонно увеличивается.

В больших периодах происходит сравнительно малое понижение атомного радиуса с ростом заряда ядра элемента. Это объясняется появлением серии из десяти d -элементов между s - и p -элементами периода.

Атомный радиус d - и f -элементов определяется размером внешнего ns^2 -электронного облака. При валентном заполнении внутренних $(n-1)d$ - и $(n-2)f$ -подуровней эффективный заряд ядра увеличивается, приводя к стягиванию ns^2 -электронного облака, т.е. к уменьшению атомного радиуса. Это явление называется d -сжатием и f -сжатием.

В подгруппах элементов по мере увеличения зарядов ядер их атомные радиусы увеличиваются. Однако при одинаковом повышении заряда ядра в главных подгруппах (s - и p -элементов) размеры атомов возрастают в большей степени, чем в побочных подгруппах (d -элементов).

Существенная особенность побочных подгрупп: увеличение атомных радиусов d -элементов в основном наблюдается при переходе от элемента 4-го к элементу 5-го периода, радиусы атомов 5-го и 6-го периодов одной группы примерно одинаковы. Это объясняется тем, что увеличение атомного радиуса за счёт возрастания числа заполненных уровней при переходе от 5-го к 6-му периоду компенсируется f -сжатием (лантаноидным сжатием), вызванным достройкой 4-го подуровня у f -элементов (лантаноидов) 6-го периода.

Пример 1. Укажите, атом какого элемента из каждой пары элементов С и F, F и I в соответствии с его положением в Периодической системе имеет больший атомный радиус.

Решение. По порядковому номеру элементов в Периодической системе устанавливаем заряды их атомных ядер: $Z_C = 6$, $Z_F = 9$, $Z_I = 53$.

Элементы ${}_6\text{C}$ и ${}_9\text{F}$ находятся во 2-м периоде. Их внешние (валентные) электроны расположены на ns - и np -подуровнях внешнего уровня ($2s^2p^x$, где $x = 2$ и 5 соответственно), значит, углерод и фтор – p -элементы.

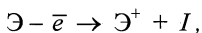
В ряду p -элементов каждого периода с ростом действительного заряда ядра атома атомный радиус элемента уменьшается: $r_C > r_F$.

Элементы ${}_9\text{F}$ и ${}_{53}\text{I}$ находятся в главной подгруппе VII группы Периодической системы. Атомный радиус в главных подгруппах с увеличением порядкового номера элемента (заряда атомного ядра) возрастает за счёт увеличения числа занятых электронами энергетических уровней в атоме (номера периода): $r_I > r_F$, т.к. $Z_I (= 53) > Z_F (= 9)$.

5.2. Энергия ионизации атома

Химическая природа элемента обуславливается способностью его атомов терять или приобретать электроны, которая, в свою очередь, зависит от силы связи этих электронов с ядром атома.

Энергия, затрачиваемая на отрыв электрона от нейтрального атома с превращением его в положительно заряженный ион



называется энергией ионизации элемента I .

Многоэлектронные атомы имеют несколько энергий ионизации I_1 , I_2 , I_3 и т.д., которые соответствуют отрыву первого, второго, третьего и т.д. электронов.

Энергии ионизации являются функцией электронных структур атомов элементов и обнаруживают периодическую зависимость от порядкового номера (заряда ядер атомов) элементов.

Внутри одного периода энергия ионизации возрастает с увеличением Z . В каждом периоде наименьшими величинами энергии ионизации обладают s -элементы I группы, наибольшая характерна для p -элементов VIII группы.

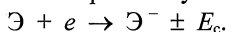
Однако возрастание энергии ионизации не монотонно. Отклонения наблюдаются при переходе от соответствующего s -элемента II группы к p -элементу III группы вследствие изменения вида последнего валентного электрона (от ns к np). Второе нарушение монотонности объясняется повышенной устойчивостью систем с максимальным числом неспаренных электронов на валентном подуровне. По этой причине во втором периоде энергия ионизации азота ${}_7\text{N} \dots 2s^2 2p^3$ выше, чем у следующего за ним кислорода ${}_8\text{O} \dots 2s^2 2p^4$.

Внутри одной группы при увеличении Z энергия ионизации уменьшается в связи с увеличением атомных радиусов. Значит сверху вниз энергия ионизации в главных подгруппах (s -, p -элементы) снижается, а в побочных – возрастает.

Энергия ионизации является мерой восстановительной способности (активности) атома: чем ниже значение энергии ионизации атома, тем выше восстановительная активность элемента.

5.3. Средство к электрону

Средство к электрону (E_C) – это энергия, которая выделяется (или поглощается) при присоединении электрона к нейтральному атому:



Наибольшим средством к электрону характеризуются p -элементы VII группы. Наименьшее средство к электрону имеют атомы с конфигурацией внешних электронов ns^2 ($3\text{He}\dots 1s^2$, $4\text{Be}\dots 2s^2$) и ns^2np^6 ($10\text{Ne}\dots 2s^22p^6$ и др.). Сравнительно невелико средство к электрону у атомов с заполненным наполовину подуровнем ns^2np^3 (подгруппа азота).

Предполагается, что в целом последовательность изменения средства к электрону атомов элементов такая же, как и для энергии ионизации. Элементы с большими энергиями ионизации имеют и большее средство к электрону. Однако имеется несколько исключений: фтор имеет более низкое средство к электрону, чем хлор, ещё большее различие в парах N – P и O – S. Это объясняется меньшими размерами атомов первых элементов и большим электрон-электронным отталкиванием в них.

Энергия средства к электрону характеризует окислительную способность атомов, элементов или окислительную активность элементов.

В периодах слева направо средство к электрону и окислительная активность элементов возрастает. В группах сверху вниз средство к электрону, как правило, уменьшается.

Пример 2. Найдите более сильный окислитель в каждой паре элементов: C и F, F и I. При ответе используйте изменение величины средства к электрону.

Решение. Энергия средства к электрону в ряду p -элементов периода увеличивается с ростом заряда атомных ядер от первого (ns^2np^1) к пятому (ns^2np^5) p -элементу. Следовательно, большее средство к электрону характерно для фтора ${}_9\text{F}$.

Так как окислительная способность атомов элементов возрастает одновременно с увеличением энергии средства к электрону их атомов, то более сильным окислителем в паре ${}_6\text{C} - {}_9\text{F}$ является фтор ${}_9\text{F}$.

Средство к электрону в главных подгруппах с увеличением заряда атомных ядер уменьшается. Поэтому более сильным окислителем в паре ${}_9\text{F} - {}_{53}\text{I}$ является фтор, т.е. элемент с меньшим зарядом атомного ядра.

5.4. Электроотрицательность

Электроотрицательность (χ_E) элемента (χ_E) зависит от энергии ионизации (I) и средства к электрону (E_C) и выражается как полусумма этих величин:

$$\chi_E = (I + E_C)/2.$$

Значение электроотрицательности выражается, как относительная величина, чаще всего по системе Л. Полинга, в которой электроотрицательность фтора принята равной четырём ($\chi_F = 4,0$).

Электроотрицательность возрастает в каждом периоде с ростом заряда ядра атома элемента (слева направо) и уменьшается в направлении сверху вниз для элементов одной и той же подгруппы Периодической системы.

Пример 3. Из предложенных элементов Se, Ga, As, Br, Ge выберите два, наиболее сильно различающиеся по свойствам их атомов, в том числе по окислительной и восстановительной способности.

Решение. Установив порядковые номера предложенных элементов в Периодической системе: Se – 34, Ga – 31, As – 33, Br – 35, Ge – 32, расположим их в порядке возрастания заряда атомных ядер: ${}_{31}\text{Ga}$, ${}_{32}\text{Ge}$, ${}_{33}\text{As}$, ${}_{34}\text{Se}$, ${}_{35}\text{Br}$.

По Периодической системе находим также, что все они – p -элементы 4-го периода, у которых заполняющимся (валентным) является внешний уровень ($ns^2 np^x$, где $x = 1, 2, 3, 4, 5$).

В соответствии с установленными закономерностями по периоду слева направо, т.е. в направлении увеличения заряда атомных ядер, атомный радиус (r) элементов убывает, а энергия ионизации (I), сродство к электрону (E_c) и, следовательно, электроотрицательность (χ) возрастают. Поэтому в ряду p -элементов одного периода наиболее сильно различаются по свойствам атомов элементы с максимальной разностью заряда их атомных ядер ${}_{31}\text{Ga}$ и ${}_{35}\text{Br}$: $r_{\text{Ga}} > r_{\text{Br}}$, $E_c(\text{Ga}) < E_c(\text{Br})$, $\chi_{\text{Ga}} < \chi_{\text{Br}}$. Соответственно наиболее сильный окислитель ${}_{35}\text{Br}$, восстановитель – ${}_{31}\text{Ga}$.

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

81. Укажите характер изменения атомного радиуса в ряду элементов: Cl, S, P, Si, Al, Mg, Na. Какое химическое свойство – окислительная или восстановительная способность – изменяется таким же образом? Найдите самый активный восстановитель.

82. Как изменяется энергия ионизации атомов и восстановительная способность в ряду элементов: Tl, In, Ga, Al, B? Дайте развёрнутый ответ с учётом положения этих элементов в Периодической системе.

83. Укажите в каждом ряду элементов Os – Ru – Fe и Cs – Rb – K как и почему изменяются их электроотрицательность и восстановительная способность. Найдите самый активный восстановитель. Обоснуйте ответ.

84. Определите, как изменяется атомный радиус в ряду элементов: Be, Mg, Ca, Sr, Ba. Укажите элемент с наибольшей величиной электроотрицательности. Найдите самый активный восстановитель.

85. Как изменяются энергия ионизации и сродство к электрону в ряду элементов: Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl. Какое химическое свойство – окислительная

или восстановительная способность усиливается в этом ряду слева направо? Укажите самый активный окислитель.

86. В каждой паре $\text{Li} - \text{Cs}$, $\text{Li} - \text{F}$, $\text{F} - \text{I}$ укажите элемент, имеющий меньшую величину электроотрицательности и большую восстановительную способность. Ответ обоснуйте.

87. Среди указанных элементов Mo , Zr , Nb , Y , Tc , Ru , Ag выберите два, наиболее различающиеся по энергии ионизации и восстановительной способности. Ответ обоснуйте.

88. Укажите в каждом из рядов элементов $\text{Ca} - \text{Sr} - \text{Ba}$ и $\text{Zn} - \text{Cd} - \text{Hg}$, как изменяется восстановительная способность с увеличением заряда атомных ядер этих элементов. Объясните причину такой зависимости.

89. Опишите закономерности изменения электроотрицательности, атомного радиуса и восстановительной активности в ряду La , Hf , Ta , W , Re , Os , Ir , Pt , Au , Hg . Найдите среди этих элементов самый активный восстановитель.

90. Укажите, как изменяется энергия ионизации в парах элементов: $\text{Zr} - \text{Hf}$, $\text{Nb} - \text{Ta}$, $\text{Mo} - \text{W}$, $\text{Tc} - \text{Re}$. Назовите более активный восстановитель в каждой паре. Ответ обоснуйте.

91. Как изменяется величина электроотрицательности и окислительная активность в ряду элементов: F , O , N , C , B , Be , Li ? Назовите причину такого изменения. Укажите наиболее активный окислитель в этом ряду.

92. По положению элементов в Периодической системе из предложенных элементов As , Bi , N , Sb , P выберите два, наиболее различающиеся по свойствам, назовите эти свойства и укажите, какой из элементов имеет наибольшую величину показателя свойства.

93. Укажите, в каком направлении увеличиваются сродство к электрону, радиус атома и окислительная активность в ряду элементов: $\text{Pb} - \text{Sn} - \text{Ge} - \text{Si} - \text{C}$. Ответ обоснуйте.

94. Используя периодическую зависимость свойств элементов от порядкового номера его в Периодической системе, найдите среди элементов I , Sb , In , Rb , Sn , Sr , Tc самый активный восстановитель, самый активный окислитель и атом элемента с наибольшим радиусом.

95. Укажите, атом какого элемента имеет большую электроотрицательность (χ) и восстановительную активность: K или Ca , Ca или Sr , Ge или Br , As или Ga . Обоснуйте ответ исходя из положения элементов в Периодической системе.

96. Укажите, как изменяются энергия сродства к электрону, электроотрицательность и восстановительная способность в группе элементов: N , P , As , Sb , Bi . Обоснуйте ответ исходя из положения элементов в Периодической системе.

97. Расположите элементы Se , Te , O , Po , S в порядке убывания окислительной

способности их атомов. Обоснованно укажите элемент с наибольшим атомным радиусом. Какая величина электроотрицательности (наибольшая или наименьшая) будет у этого элемента?

98. Определите, как изменяется величина атомного радиуса и электроотрицательности в ряду элементов ${}_{58}\text{Ce}$, ${}_{60}\text{Nd}$, ${}_{62}\text{Sm}$, ${}_{66}\text{Dy}$, ${}_{68}\text{Er}$, ${}_{70}\text{Yb}$. Укажите наиболее активный восстановитель. Ответ обоснуйте.

99. Расположите элементы Zr, Hf, Ti в порядке убывания их восстановительной активности. Укажите элемент с наибольшей энергией ионизации. Как изменяются радиусы атомов этих элементов.

100. Среди элементов Ga, Al, Tl, In и В укажите два, максимально различающиеся по атомному радиусу, электроотрицательности и восстановительной способности. Дайте обоснованный ответ.

6. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ. СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ

При решении задач, касающихся вопросов химической связи и строения молекул, необходимо из раздела «Строение атома и Периодическая система Д.И. Менделеева» знать следующее: электронные семейства элементов, электронные формулы атомов элементов, валентные электроны, ковалентность атомов в нормальном и возбуждённом состоянии, правило Гунда, электроотрицательность; из раздела «Химическая связь и строение молекул»: типы химической связи, метод валентных связей, направленность и насыщаемость химической связи, гибридизация атомных орбиталей, электрический момент диполя, метод молекулярных орбиталей, кратность связи, σ - и π -связи, длина связи, энергия связи [1 – 6].

6.1. Основные характеристики химической связи – длина связи, энергия связи

Длина связи – расстояние между центрами атомов, образующих связь.

Приближённо длину ковалентной связи в молекуле АВ, полученной в результате реакции $A_1 + B_2 = 2\text{AB}$, можно рассчитать по формуле

$$d_{\text{A-B}} = \frac{d_{\text{A-A}} + d_{\text{B-B}}}{2}, \quad (1)$$

где $d_{\text{A-B}}$ – длина связи в молекуле АВ; $d_{\text{A-A}}$ и $d_{\text{B-B}}$ – длины связей в молекулах A_2 и B_2 .

Пример 1. Рассчитайте длину связи в молекуле HCl, если длина связей в молекулах H_2 и Cl_2 соответственно равна $0,74 \cdot 10^{-10}$ и $1,99 \cdot 10^{-10}$ м (приложение, табл. П2).

Решение. Образование молекулы HCl из H_2 и Cl_2 протекает по уравнению $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$, т.е. разрушаются связи H–H и Cl–Cl и образуется новая связь H–Cl, длину которой можно рассчитать по формуле (1)

$$d_{\text{HCl}} = \frac{d_{\text{H-H}} + d_{\text{Cl-Cl}}}{2} = \frac{0,74 \cdot 10^{-10} + 1,99 \cdot 10^{-10}}{2} = 1,356 \cdot 10^{-10} \text{ м.}$$

Ответ: $1,365 \cdot 10^{-10}$ м.

Энергия связи – энергия, которая выделяется при образовании связи или затрачивается на её разрыв. Энергию связи можно определить с помощью термодимических расчётов, используя закон Гесса.

Энергия связи характеризует её прочность. Энергия образования химической связи всегда положительна ($Q_{\text{р-ции}} > 0$; $\Delta H < 0$), а энергия разрыва (диссоциации) связи по величине та же, но имеет противоположный знак ($Q_{\text{р-ции}} < 0$; $\Delta H > 0$), т.е. отрицательный. Зная энергию связи в молекулах простых веществ, можно рассчитать энергию связи между атомами в сложных молекулах, так как тепловой эффект (изменение энтальпии) реакции складывается из энергии, затраченной на разрыв связей в молекулах простых веществ, и энергии, выделившейся при образовании новых связей в молекулах сложного вещества.

Пример 2. Рассчитайте энергию связи N–H в молекуле NH_3 , используя уравнение $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3 + 92 \text{ кДж}$ ($Q_{\text{р-ции}}$). Энергия связи (ΔH) в молекулах N_2 и H_2 равна соответственно -942 и -436 кДж/моль (приложение, табл. ПЗ).

Решение. Согласно вышеприведённому уравнению, две молекулы аммиака образуются из одной молекулы азота и трех молекул водорода. Сначала происходит разрыв связей в исходных молекулах. Получившиеся два атома азота и шесть атомов водорода соединяются, образуя две молекулы аммиака, каждая из которых содержит три связи азот-водород. Составляем термодимические уравнения этих процессов:

$\text{N}_2 = 2\text{N} - 942, \text{ кДж}$ ($Q_{\text{р-ции1}}$) – энергия разрыва связей в молекуле N_2 ;

$3\text{H}_2 = 6\text{H} - (3 \cdot 436 = 1308), \text{ кДж}$ ($Q_{\text{р-ции2}}$) – энергия разрыва связей в трёх молекулах H_2 ;

$2\text{N} + 6\text{H} = 2\text{NH}_3 + Q_{\text{р-ции3}}, \text{ кДж}$ – энергия образования связей в двух молекулах NH_3 .

После сложения получаем

$$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3 + (Q_{\text{р-ции1}} + Q_{\text{р-ции2}} + Q_{\text{р-ции3}}), \text{ кДж.}$$

По закону Гесса $Q_{\text{р-ции}} = Q_{\text{р-ции1}} + Q_{\text{р-ции2}} + Q_{\text{р-ции3}}$ или

$$Q_{\text{р-ции3}} = Q_{\text{р-ции}} - Q_{\text{р-ции2}} - Q_{\text{р-ции1}} = 92 + 942 + 1308 = 2342 \text{ кДж.}$$

В двух молекулах аммиака 6 связей N–H. Поэтому средняя энергия связи N–H

$$Q_{\text{св}} = 2342 : 6 = 390,3 \text{ кДж/моль.}$$

Ответ: $Q_{\text{св}} = 390,3 \text{ кДж/моль}$; $\Delta H_{\text{св.}} = -390,3 \text{ кДж/моль}$.

6.2. Типы химической связи и квантово-механическое объяснение ковалентной связи. Строение молекул

6.2.1. Определение типа химической связи по разности электроотрицательностей атомов, образующих связь

Образование различных типов химической связи зависит от способности атомов отдавать или притягивать электроны. Такая способность характеризуется величиной электроотрицательности (ЭО). Чем больше величина ЭО, тем больше способность атомов притягивать электроны. Если разность ЭО ($\Delta\text{ЭО}$) между двумя атомами, образующими связь равна нулю ($\Delta\text{ЭО} = 0$), то такая связь неполярная ковалентная. При $0 < \Delta\text{ЭО} < 2$ связь полярная ковалентная. Ионная связь образуется при $\Delta\text{ЭО} > 2$.

Пример 3. Определите, какой тип связи в соединениях KCl , H_2 , SO_2 .

Решение. Пользуясь величинами ЭО для каждого атома (приложение, табл. П4), находим $\Delta\text{ЭО}$.

Атомы	K-Cl	H-H	S-O
ЭО	0,8 3,0	2,1 2,1	2,5 3,5
$\Delta\text{ЭО}$	2,2	0	1,0

На основании полученных данных $\Delta\text{ЭО}$ делаем вывод, что связь K-Cl ионная ($\Delta\text{ЭО} > 2$), связь H-H неполярная ковалентная ($\Delta\text{ЭО} = 0$) и связь S-O полярная ковалентная ($0 < \Delta\text{ЭО} < 2$).

Пример 4. Определите, в каких молекулах (CCl_4 , NaN , H_2S) полярность химических связей наибольшая.

Решение. Находим значение ЭО для каждого атома (приложение, табл. П4) и определяем $\Delta\text{ЭО}$ для каждой пары атомов, образующих химическую связь в молекулах.

Атомы	C-Cl	Na-H	H-S
ЭО	2,5 3,0	0,9 2,1	2,1 2,5
$\Delta\text{ЭО}$	0,5	1,2	0,4

Наиболее полярной является связь Na-H, так как в этом случае величина $\Delta\text{ЭО}$ – самая наибольшая.

6.2.2. Нахождение электрического момента диполя связи и молекулы

Для оценки полярности связи и молекулы используют электрический момент диполя μ , равный произведению длины диполя на электрический заряд q ($q = 1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл), т.е. $\mu = lq$. Для полярных связей и молекул $\mu > 0$, для неполярных $\mu = 0$. Электрический момент диполя – система двух равных и противополо-

ложных по знаку электрических зарядов – есть векторная величина, направленная от положительного к отрицательному заряду. Единица измерения μ – Дебай (D): $D = 3,33 \cdot 10^{-30}$ Кл · м. Электрический момент диполя двухатомной молекулы равен электрическому моменту диполя связи. Электрический момент диполя многоатомной молекулы равен векторной сумме электрических моментов диполей всех связей.

Пример 5. Определите электрический момент диполя молекулы HF и его направление, если μ связи равен $1,9D$ (приложение, табл. П5).

Решение. Молекула HF – двухатомная, имеет линейное строение: H–F. Следовательно, электрический момент диполя связи равен электрическому моменту диполя молекулы ($1,9D$) и направлен от водорода, имеющего положительный заряд, к отрицательному фтору: $H \rightarrow F$ ($\text{ЭО}_H = 2,1$; $\text{ЭО}_F = 4,0$).

Пример 6. Молекула BeH_2 имеет линейное строение. Валентный угол H–Be–H составляет 180° . Связи Be–H полярны ($\text{ЭО}_{\text{Be}} = 1,5$; $\text{ЭО}_H = 2,1$). Молекула H_2O имеет угловое строение (валентный угол H–O–H равен $104^\circ 30'$). Связи H–O полярны ($\text{ЭО}_H = 2,1$; $\text{ЭО}_O = 3,5$). Будут ли обе молекулы полярные?

Решение. В молекуле BeH_2 связи полярные и вектор электрического момента диполя связи Be–H₂ направлен от (+) к (–), т.е. от бериллия с меньшей величиной ЭО к водороду с большей величиной ЭО, а именно $H \leftarrow \text{Be} \rightarrow H$.

$$\begin{array}{c} \mu_{\text{Be-H}} \quad \text{Be} \quad \mu_{\text{BeH}} \\ \longleftarrow \quad \quad \quad \longrightarrow \end{array}$$
 Векторная сумма электрических моментов диполей связей, одинаковых по величине и противоположных по знаку, равна нулю. Следовательно, молекула неполярна ($\mu_{\text{BeH}_2} = 0$).

В молекуле H_2O полярные связи H–O располагаются под углом $104^\circ 30'$ (рис. 1). Поэтому их электрические моменты диполей связей взаимно не компенсируются. Результирующая сумма электрических моментов диполей связей – не равна нулю ($\mu_{\text{H}_2\text{O}} > 0$), поэтому молекула воды полярна.

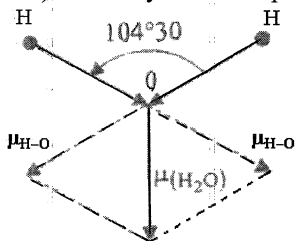


Рис. 1. Электрический момент диполя молекулы H_2O

Пример 7. Длина диполя молекулы равна $3,37 \cdot 10^{-19}$ м. Найдите электрический момент диполя молекулы.

Решение. Электрический заряд $q = 1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл. Электрический момент диполя молекулы находим по формуле

$$\mu = l \cdot q = 1,602 \cdot 10^{-19} \cdot 3,37 \cdot 10^{-11} = 5,4 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м.} \quad (1,63 D).$$

Ответ: $5,4 \cdot 10^{-30}$ Кл · м. = (1,63 D).

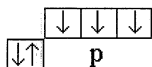
6.2.3. Объяснение строения молекул по методу валентных связей (ВС)

Образование молекул по методу ВС может происходить по обменному или донорно-акцепторному механизму. Первый основан на перекрывании одноэлектронных атомных орбиталей; второй связан с наличием атомов-доноров, имеющих электронную пару, и атомов-акцепторов, у которых есть свободные атомные орбитали.

Пример 8. Объясните образование химических связей в молекуле NH_3 и ее строение по обменному механизму.

Решение. Для объяснения образования химических связей в молекуле NH_3 по обменному механизму необходимо написать электронные формулы атомов азота и водорода; определить их валентные электроны и ковалентность каждого атома.

Азот ${}_7\text{N} 1s^2 2s^2 2p^3$ – p -элемент; валентные электроны $2s^2 2p^3$. Ковалентность



атома равна трем s . Поэтому образуются три ковалентные связи.

Водород ${}_1\text{H} 1s^1$ – s -элемент; валентные электроны $1s^1$; ковалентность равна 1

$\boxed{\downarrow}$, атом образует одну ковалентную связь.

В образовании трёх химических связей N–H в молекуле NH_3 принимают участие три одноэлектронные p -орбитали атома азота и одна одноэлектронная s -орбиталь каждого из трёх атомов водорода. Перекрывание s - p орбиталей происходит в направлении наибольшей вытянутости p -орбиталей в пространстве, расположенных под углом 90° . После перекрывания форма молекулы NH_3 – тригональная пирамида с валентным углом H–N–H, равным $107^\circ 20'$ (рис. 2).

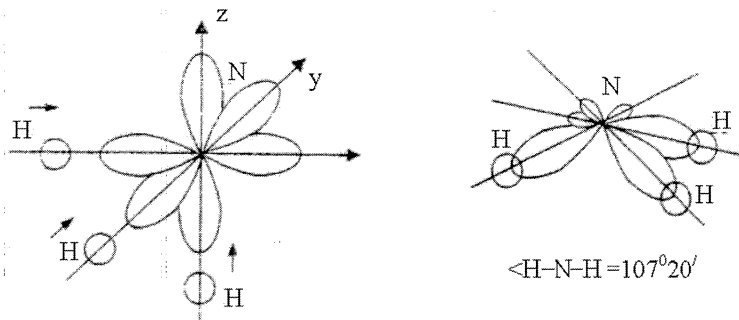
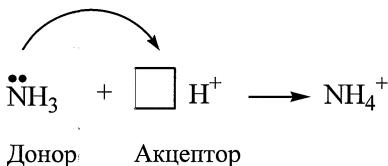


Рис. 2. Строение молекулы аммиака

Отклонение величины угла от 90° вызвано тем, что связь N–H полярна ($\text{ЭО}_\text{N} = 3,0$; $\text{ЭО}_\text{H} = 2,1$). Связующие электронные пары несколько смещены от атомов водорода к атому азота ($\text{ЭО}_\text{N} > \text{ЭО}_\text{H}$). Поэтому положительно заряженные атомы водорода, а также электронные пары трёх связей N–H отталкиваются друг от друга, что приводит к увеличению валентного угла до $107^\circ 20'$.

Пример 9. Объясните образование иона аммония NH_4^+ из молекулы аммиака NH_3 и иона водорода H^+ по донорно-акцепторному механизму.

Решение. Образование связей в молекуле NH_3 по обменному механизму дано в примере 8. Как следует из объяснений, три ковалентные связи образуются по обменному механизму за счёт трех валентных одноэлектронных p -орбиталей атома азота. Но, кроме того, атом азота имеет ещё валентную двухэлектронную s -орбиталь ($2s^2$), которая может быть донором по отношению к акцептору – иону водорода, имеющему свободную орбиталь. Поэтому атом азота может образовывать четвёртую ковалентную связь по донорно-акцепторному механизму. Образование четвёртой ковалентной связи (донорно-акцепторной) в ионе аммония NH_4^+ можно представить схемой:

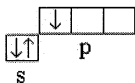


Ион аммония имеет форму тетраэдра за счёт s^1p^3 -гибридизации (см. п. 6.2.4).

6.2.4. Определение типа гибридизации атомных орбиталей и пространственной конфигурации молекулы по методу ВС

Пример 10. Определите тип гибридизации атомных орбиталей, пространственную конфигурацию и полярность молекулы BH_3 .

Решение. Бор: ${}_5\text{B } 1s^2 2s^2 2p^1$ – p -элемент; валентные электроны $2s^2 2p^1$; ковалентность атома в нормальном (невозбуждённом) состоянии равна единице



Водород ${}_1\text{H } 1s^1$ – s -элемент; валентные электроны $1s^1$; ковалентность равна единице \downarrow . В нормальном состоянии атом бора может образовывать только одну химическую связь за счёт одного неспаренного p -электрона. Однако состав молекулы BH_3 указывает на то, что бор образует три химические связи, т.е. его ковалентность равна трём. Это возможно при переводе атома из нормального в возбуждённое состояние (рис. 3).

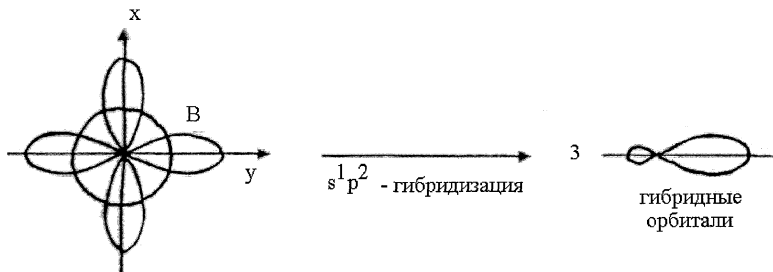


Рис. 3. Образование гибридных орбиталей атома бора

Три гибридные орбитали располагаются симметрично в пространстве под углом 120° друг к другу и направлены к вершинам правильного треугольника. Три гибридные орбитали атома бора образуют с одноэлектронными s -орбиталями трёх атомов водорода три химические связи в молекуле BH_3 , которая имеет форму правильного треугольника (рис. 4).

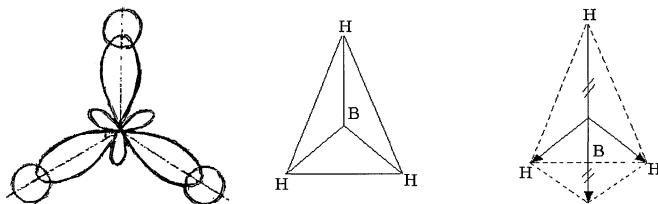


Рис. 4. Строение молекулы BH_3

Несмотря на то, что связи В–Н полярны ($\text{ЭО}_\text{В} = 2,0$; $\text{ЭО}_\text{Н} = 2,1$), молекула неполярна, т.к. имеет симметричное строение. Результирующая векторной суммы электрических моментов диполей трех связей В–Н равна нулю (см. рис. 4).

Гибридизация атомных орбиталей определяет пространственную конфигурацию молекул и ионов (табл. 5).

Таблица 5

Пространственные структуры некоторых молекул и ионов

Гибридизация атомных орбиталей	Пространственная конфигурация	Валентный угол	Молекулы, ионы
$s^1 p^1$	Линейная	180^0	$\text{BeH}_2, \text{BeCl}_2, \text{CO}_2$
$s^1 p^2$	Треугольная плоская	120^0	$\text{BF}_3, \text{NO}_3^-, \text{CO}_3^{2-}$
$s^1 p^3$	Тетраэдрическая	$109^0 20'$	$\text{CH}_4, \text{BF}_4^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{SO}_2\text{Cl}_2$
$s^1 p^2 d^1$	Квадратная плоская	90^0	$[\text{AuCl}_4]^-$
$s^1 p^3 d^1$	Тригональная бипирамидальная	90 и 120^0	$\text{PF}_5, \text{SbCl}_5$
$s^1 p^3 d^2$	Октаэдрическая	90^0	$\text{SF}_6, [\text{CoF}_6]^{3-}, [\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$

6.2.5. Объяснение образования и свойств двухатомных молекул типа B_2 по методу молекулярных орбиталей (МО)

Согласно методу МО в молекуле нет атомных орбиталей (АО), а есть связывающие и разрыхляющие МО, полученные линейной комбинацией (смешиванием) АО. При комбинации n АО образуется n МО, из них число связывающих равно числу энергии АО. Энергия связывающих МО меньше энергии АО, а энергия разрыхляющих МО больше энергии АО. Порядок размещения электронов на МО тот же, что и в случае АО; прежде всего заполняются МО с низкой энергией (принцип минимальной энергии) в соответствии с принципом Паули и правилом Гунда.

Наиболее простой случай образования МО имеет место при комбинации АО двух атомов одного и того же элемента (B_2). При комбинации двух s -АО образуются две МО, называемые σ (сигма) орбиталями. Одна из них связывающая (σ_s^{CB}), другая – разрыхляющая (σ_s^{PA3}). Две σ -МО получаются также комбинацией двух p_x -АО ($\sigma_{p_x}^{\text{CB}}$ и $\sigma_{p_x}^{\text{PA3}}$). Комбинацией двух p_y -АО и двух p_z -АО образуются две π^{CB} -МО ($\pi_{p_y}^{\text{CB}}$ и $\pi_{p_z}^{\text{CB}}$) и две π^{PA3} -МО ($\pi_{p_y}^{\text{PA3}}$ и $\pi_{p_z}^{\text{PA3}}$).

Образование МО из атомных и изменение их энергии можно представить в виде энергетической диаграммы, где по вертикали откладываются значения энергии орбиталей (рис. 5).

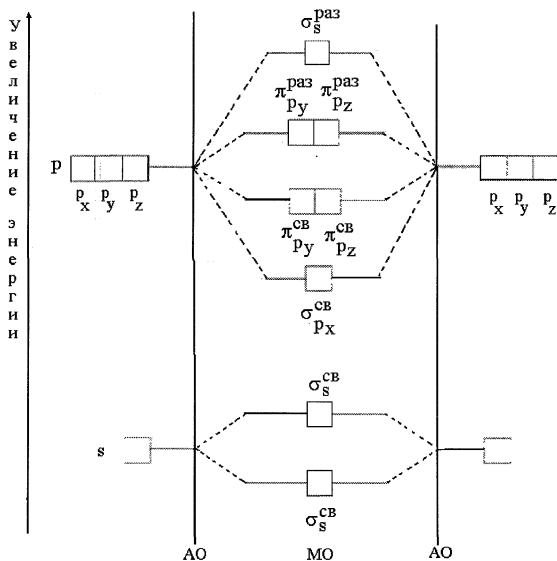


Рис. 5. Энергетическая схема образования МО при комбинации АО двух атомов одного и того же элемента (B_2)

Метод МО позволяет определить магнетизм молекулы. Так, наличие непарных электронов в молекуле обуславливает её парамагнетизм, а отсутствие таковых – диамагнетизм. По методу МО можно найти кратность связи. Кратность ω равна полуразности числа электронов на связывающих $n_{св}$ и разрыхляющих $n_{раз}$ МО:

$$\omega = \frac{n_{св} - n_{раз}}{2}. \quad (2)$$

Если число электронов на связывающих и разрыхляющих МО равно, то кратность связи равна нулю. Следовательно, эти электроны не оказывают влияния на образование химической связи.

По методу МО также можно объяснить устойчивость молекулы. Устойчивость молекулы связана с энергетическим балансом всех связывающих и разрыхляющих электронов. Ориентировочно можно считать, что один разрыхляющий электрон сводит на нет действие одного связывающего электрона. Таким образом, чем больше электронов на связывающих МО и меньше их на разрыхляющих МО, тем устойчивее молекула.

Пример 11. Объясните по методу МО образование молекулы O_2 . Определите кратность связи и её магнетизм.

Решение. Молекула O_2 состоит из атома одного и того же элемента – кислорода. Его электронная формула следующая: $8O \ 1s^2 2s^2 2p^4$. Валентные электроны атома кислорода $2s^2 2p^4$ принимают участие в образовании химической связи, т.е. МО получаются линейной комбинацией $2s$ - и $2p$ - АО двух атомов кислорода.

Распределение двенадцати валентных электронов в молекуле кислорода происходит в соответствии с принципом минимальной энергии. Сначала заполняются σ_{2s}^{cb} и $\sigma_{2s}^{раз}$ МО по два электрона с антипараллельными спинами (принцип Паули). Затем шесть электронов разместятся на трех связывающих МО ($\sigma_{2p_x}^{cb}$; $\pi_{2p_y}^{cb}$; $\pi_{2p_z}^{cb}$) по два электрона с антипараллельными спинами. Оставшиеся два электрона займут разрыхляющие МО ($\pi_{2p_y}^{раз}$ и $\pi_{2p_z}^{раз}$) по одному электрону с параллельными спинами согласно правилу Гунда. После размещения электронов на МО энергетическая диаграмма молекулы кислорода будет иметь следующий вид (рис. 6).

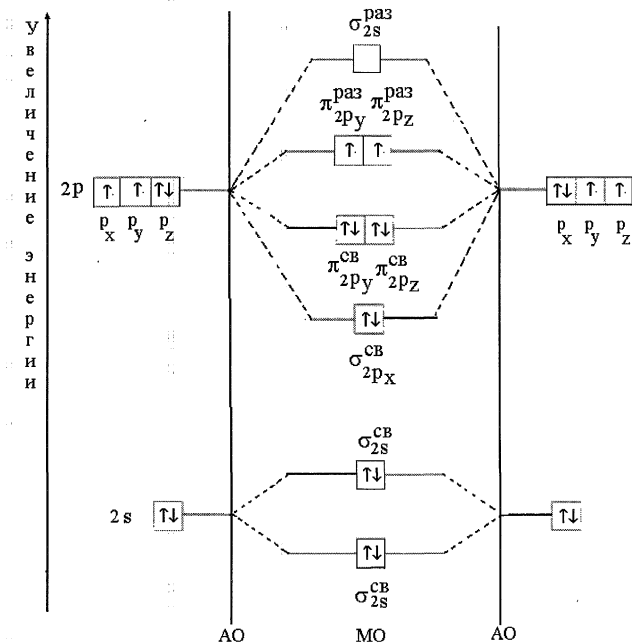


Рис. 6. Энергетическая диаграмма молекулы O_2

Кратность связи в молекуле кислорода, рассчитанная по формуле (2), равна двум. Наличие двух непарных электронов определяет парамагнетизм молекулы.

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

101. В молекуле этина (ацетилена) C_2H_2 между атомами углерода имеется тройная связь: одна σ и две π связи. Образование двух π связей происходит за счет перекрывания p_y-p_y и двух p_z-p_z атомных орбиталей. Каким образом возникает σ связь? Определите тип гибридизации при образовании σ связи. Нарисуйте строение молекулы этина и рассчитайте энергию связи, используя данные табл. ПЗ.

Ответ: $\Delta H = -245$ кДж/моль.

102. Используя энергетическую диаграмму, полученную методом МО, объясните, почему молекула Be_2^0 неустойчивая, а ион Be_2^+ устойчив. Рассчитайте кратность связи в обоих случаях. Как и почему изменяется энергия химической связи при переходе Be_2^0 к Be_2^+ .

103. Объясните образование химических связей в молекуле H_2O по методу ВС. Изобразите пространственную конфигурацию молекулы. Вычислите длину связи H–O, используя данные табл. П4.

Ответ: $0,97 \cdot 10^{-10}$ м.

104. Объясните строение молекулы CH_4 по методу ВС. Определите тип гибридизации при образовании химических связей. Используя данные табл. П4, докажите, что связи в молекуле ковалентно-полярные. Почему электрический момент диполя молекулы равен нулю?

105. По методу МО постройте энергетическую диаграмму молекулы B_2 . Определите кратность связи и магнитные свойства молекулы.

106. По методу МО постройте энергетическую диаграмму молекулы N_2^0 и ее иона N_2^+ . Рассчитайте кратность связи в обоих случаях. Как можно объяснить понижение энергии связи при удалении одного электрона из молекулы N_2^0 ? Энергия диссоциации молекулы N_2^0 равна 942,0 кДж/моль, а иона N_2^+ – 845,2 кДж/моль.

107. Образование иона BF_4^- происходит по схеме: $BF_3 + F^- \rightarrow BF_4^-$. Объясните образование всех химических связей по методу ВС и их механизм в ионе BF_4^- . Какой атом выступает в роли донора, а какой – в роли акцептора?

108. Объясните строение молекулы CCl_4 по методу ВС. Определите тип гибридизации при образовании химических связей. Вычислите длину связи C–Cl в этой молекуле, используя данные табл. П2.

Ответ: $1,765 \cdot 10^{-10}$ м.

109. Объясните строение молекулы CO_2 по методу ВС. Изобразите простран-

ственную конфигурацию молекулы. Определите тип гибридизации при образовании химических связей. Используя данные табл. П4, докажите, что связи ковалентные полярные. Почему молекула CO_2 неполярна?

110. Молекула BF_3 имеет плоскостную треугольную конфигурацию, а NF_3 – объемную (пирамидальную). Используя метод ВС, объясните, в чем причина различия в строении этих молекул? Какая молекула неполярна и почему? Результат подтвердите величинами электрических моментов диполей молекул (см. табл. П5).

111. Молекула CH_4 и ион NH_4^+ имеют одинаковую пространственную конфигурацию. Как это можно объяснить с точки зрения гибридизации атомных орбиталей центрального атома? Почему электрический момент диполя молекулы CH_4 равен нулю?

112. По методу валентных связей объясните строение молекулы этана C_2H_6 ($\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$). Каков тип гибридизации химической связи? Вычислите энергию связи $\text{C}-\text{C}$, если стандартная энтальпия образования C_2H_6 из газообразных углерода и водорода равна $-2798,8$ кДж/моль, а энергия связи $\text{C}-\text{H}$ равна $-411,3$ кДж/моль.
Ответ: $\Delta H = -331,0$ кДж/моль.

113. Используя метод ВС, объясните, почему молекулы H_2O и H_2S имеют угловое строение, при этом валентный угол $\angle(\text{H}-\text{O}-\text{H}) = 104^\circ 30'$ больше валентного угла $\angle(\text{H}-\text{S}-\text{H}) = 92^\circ$. На основании данных табл.5 вычислите длины диполей молекул и покажите направления электрических моментов диполей связей в них.

Ответ: $3,83 \cdot 10^{-11}$ и $1,55 \cdot 10^{-11}$ м.

114. Используя метод ВС, объясните строение молекулы PCl_3 и AlCl_3 . Какова разница геометрических конфигураций молекул? Почему молекула PCl_3 полярна, а AlCl_3 имеет электрический момент диполя равный нулю?

115. Используя метод ВС, объясните строение молекулы CS_2 . Определите тип гибридизации. Какую геометрическую конфигурацию имеет молекула? Почему электрический момент диполя равен нулю?

116. Используя значения ЭО (приложение, табл. П4), определите тип связи в молекулах NCl_3 , CsF , ICl_5 , NF_3 , OF_2 , O_2 ? Укажите направление смещения электронных пар в этих молекулах. Объясните строение молекулы NCl_3 по методу ВС.

117. Используя метод МО, постройте энергетическую диаграмму для молекулы F_2^0 и иона F_2^+ . Рассчитайте кратность связей в обоих случаях и объясните, почему молекула F_2^0 диамагнитна, а ион F_2^+ парамагнитен.

118. Рассчитайте длину связи $\text{C}-\text{H}$ в молекуле CH_4 и связи $\text{H}-\text{S}$ в молекуле H_2S , используя данные табл. 2. Объясните строение молекулы H_2S по методу ВС.

Ответ: $1,14 \cdot 10^{-10}$, $1,33 \cdot 10^{-10}$ м.

119. По методу МО постройте энергетические диаграммы для H_2^+ ; H_2^0 ; He_2^+ . Рассчитайте кратность связи и определите, какая из них будет наиболее устойчивой?

120. По методу МО постройте энергетические диаграммы для Cl_2^- ; Cl_2^0 ; Cl_2^+ . Рассчитайте кратность связи и их магнитные свойства.

7. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ СОСТАВА РАСТВОРОВ

При изучении данной темы нужно усвоить наиболее часто употребляемые в химии способы выражения содержания растворенного вещества в растворе: массовая доля, титр раствора, моляльная концентрация, молярная концентрация, молярная концентрация эквивалентов; научиться практически рассчитывать концентрацию раствора всеми этими способами.

Концентрация раствора – это относительное содержание растворенного вещества в единице объема, в единице массы раствора или растворителя [1 – 5, 7].

Растворами называются гомогенные (однородные) системы переменного состава, состоящие из двух или более компонентов. В зависимости от агрегатного состояния различают газовые, жидкие и твердые растворы. Газовые растворы, чаще называемые **газовыми смесями**, как правило, характеризуются любым соотношением компонентов (неограниченная растворимость) и подчиняются законам идеальных газов, если давление и температура не очень велики. При повышении давления законы идеальных газов становятся ошибочными, а при очень высоких давлениях (тысячи атмосфер) может наблюдаться даже ограниченная растворимость газов. **Жидкие и твердые растворы** могут характеризоваться неограниченной и ограниченной растворимостью компонентов. В случае ограниченной растворимости растворы могут быть ненасыщенными, насыщенными и пересыщенными. Пересыщенные растворы термодинамически неустойчивы.

Термодинамические свойства растворов и составляющих его компонентов зависят от температуры, давления и концентрации. **Концентрация** раствора определяется относительным содержанием компонентов. В зависимости от того, к какой величине относится количество компонента (оно в свою очередь может быть определено по-разному), существуют различные способы определения концентрации раствора (табл. 6).

7.1. Молярная доля, молярный процент

Свойства растворов определяются взаимодействием составляющих его частиц, поэтому самым естественным способом определения концентрации является **молярная доля** компонента – отношение числа молей компонента к общему числу молей веществ, составляющих раствор. Молярная доля любого компонента

Таблица 6

Способы выражения состава растворов

Название	Обозначение	Математическое выражение	Размерность
Массовая доля	w_i	$w_i = \frac{m_i}{m} = \frac{m_i}{\sum m_i}$	—
Молярная доля	x_i	$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$	—
Молярная концентрация	c_i	$c_i = \frac{n_i}{V} = \frac{m_i}{M_i \cdot V}$	моль/л; кмоль/м ³
Молярная концентрация эквивалентов	$c_{эк, i}$	$c_{эк, i} = \frac{n_{эк, i}}{V} = \frac{m_i}{M_{эк, i} \cdot V}; M_{эк, i} = \frac{M_i}{z_i}$	моль/л; кмоль/м ³
Моляльность	$c_{m, i}$	$c_{m, i} = \frac{n_i}{m_1} = \frac{m_i \cdot 1000}{M_i m_1}$	моль/кг

Примечания: i – символ компонента раствора; $i = 1$ – символ растворителя;
 m, m_i – масса раствора и компонента раствора, г; z_i – эквивалентное число компонентов раствора; V – объем раствора; $M_i, M_{эк, i}$ – молярная и эквивалентная массы компонентов раствора.

$$x_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_k} = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^k n_i} \quad i = 1, 2, 3, \dots, k. \quad (1)$$

Здесь i – индекс (номер) компонента раствора; k – число компонентов раствора. Возможные значения молярной доли компонента при неограниченной растворимости от $x_i = 0$ (i -го компонента в растворе нет) до $x_i = 1$ (чистое i -е вещество). Молярная доля, умноженная на 100, называется **молярным процентом**

$$X_i = x_i \cdot 100 = \frac{n_i}{\sum n_i} \cdot 100 \% \quad (2)$$

Сумма молярных долей (мол.%) всех компонентов раствора равняется 1 (100%)

$$\sum x_i = 1, \quad \sum X_i = 100. \quad (3)$$

Хотя для растворов с неограниченной растворимостью понятие «растворитель» и «растворенное вещество» условные, тем не менее компонент с молярной долей $0,5 < x_i < 1$ называется растворителем и ему присваивается индекс $i = 1$.

Для смеси идеальных газов справедливы соотношения

$$PV = (\sum n_i)RT, \quad p_i V = n_i RT, \quad p_i = x_i P, \quad \sum p_i = P,$$

где P – давление газовой смеси, V – объем смеси, T – температура, p_i – парциальное давление компонента газовой смеси.

7.2. Массовая доля, массовый процент

Отношение массы i -го компонента к массе раствора называется **массовой долей**, а умноженная на 100 массовая доля определяет **массовый процент** (мас.%; % по массе) компонента:

$$w_i = \frac{m_i}{\sum m_i} = \frac{m_i}{m_p}, \quad \sum w_i = 1; \quad W_i = \frac{m_i}{\sum m_i} \cdot 100 \%, \quad \sum W_i = 100. \quad (4)$$

Часто на практике массовые проценты компонентов обозначаются $[i]$, % или (i) , %.

$$W_C = [C], \%; \quad W_{Mn} = [Mn], \%; \quad W_O = [O], \% \text{ и т.д.},$$

а состав шлака обозначается

$$W_{FeO} = (FeO), \%; \quad W_{SiO_2} = (SiO_2), \%; \quad W_{Al_2O_3} = (Al_2O_3), \% \text{ и т.д.}$$

7.3. Молярная концентрация вещества, молярная концентрация эквивалентов вещества

В химии низкотемпературных жидких (в том числе водных) растворов, в аналитической химии концентрация растворенного вещества чаще всего определяется отношением числа молей его к объему раствора. Если объем раствора измерить в литрах (л), то такая концентрация называется **молярной концентрацией** i -го вещества (для краткости в дальнейшем ее будем называть **молярностью**)

$$c_i = \frac{n_i}{V_p} \text{ (моль/л)}, \quad n_i = \frac{m_i}{M_i}, \quad (5)$$

где M_i – молярная масса компонента, г/моль; V_p – объем раствора, л.

Химическое взаимодействие веществ подчиняется **закону эквивалентов**, поэтому при стехиометрических расчетах реакций в водных растворах удобно пользоваться **молярной концентрацией эквивалента вещества** (для краткости – **нормальностью**) – числом молей эквивалентов растворенного вещества в литре раствора

$$c_{эк, i} = \frac{n_{эк}}{V_p} \text{ (моль эквивалентов/л)}, \quad n_{эк} = \frac{m_i}{M_{эк}}. \quad (6)$$

Молярная масса эквивалента растворенного вещества (кислоты, щелочи, соли), формула которого $K_{v_k}^{+z_k} A_{v_a}^{-z_a}$, определяется соотношением

$$M_{эк, i} = \frac{M_i}{v_k z_k} = \frac{M_i}{|v_a z_a|}. \quad (7)$$

Здесь v_k, v_a – число катионов и анионов в молекуле растворенного вещества;

z_k, z_a – заряды катиона и аниона.

Величина $z^* = v_k z_k = |v_a z_a|$ называется **числом эквивалентности**. Следовательно, эквивалент – некая **реальная** или **условная** частица в z^* раз меньшая атома, молекулы. Например, молярная масса эквивалентов

$$\text{серной кислоты } M_{эк, H_2SO_4} = \frac{98}{2} = 49 \text{ г/экв};$$

$$\text{гидроксида хрома } M_{\text{эк, Cr(OH)}_3} = \frac{103}{3} = 34,3 \text{ г/экв};$$

$$\text{сернистого алюминия } M_{\text{эк, Al}_2(\text{SO}_4)_3} = \frac{342}{6} = 57 \text{ г/экв};$$

$$\text{углерода в CO}_2, \text{H}_2\text{CO}_3 \quad M_{\text{эк, C}} = \frac{12}{4} = 3 \text{ г/экв};$$

$$\text{углерода в CO } M_{\text{эк, C}} = \frac{12}{2} = 6 \text{ г/экв}.$$

7.4. Моляльность и титр раствора

Для упрощения аналитического описания зависимостей некоторых свойств растворов для определения концентрации растворенного вещества можно использовать **МОЛЯЛЬНОСТЬ** – отношение числа молей растворенного вещества к массе (кг) растворителя

$$c_{m,i} = \frac{n_i}{m_1} \cdot 1000 = \frac{1000}{M_i m_1} m_i \quad (\text{моль/кг}), \quad (8)$$

если m_1 и m_i – массы растворителя и растворенного вещества в граммах.

Для определения некоторых соотношений необходима дополнительная информация о плотности раствора ρ , г/см³.

В заключении отметим, что вышеприведенные концентрации не исчерпывают всех возможных способов определения составов растворов, определяемых их специфическими особенностями. Например, в экологии загрязненность воздуха часто определяется миллиграммами вредного вещества на кубический метр, измеренный при нормальных условиях, мг/м³; загрязненность воды – в мг/л. Для определения концентрации газовых смесей и водных растворов иногда используется объемный процент (об.%). В металлургии сверхчистых металлов концентрация примесей определяется числом атомов примесного элемента на миллион атомов основного металла (ppm – particle per million).

Пример 1. Рассчитайте а) массовую долю (ω , %); б) титр раствора (T); в) моляльную концентрацию (C_m); г) молярную концентрацию (C) раствора H_3PO_4 , полученного при растворении 80 г ортофосфорной кислоты H_3PO_4 в 320 см³ воды (плотность раствора 1,020 г/см³).

Решение.

а) Рассчитываем массовую долю ортофосфорной кислоты H_3PO_4 .

Массовая доля ω_x растворенного вещества x – это безразмерная физическая величина, равная отношению массы растворенного вещества к общей массе раствора, т.е. $\omega_x = \frac{m_x}{m_p}$,

где ω_x – массовая доля растворенного вещества;

m_x – масса растворенного вещества;

m_p – общая масса раствора.

Итак, определяем массу растворителя (воды): $m_{\text{H}_2\text{O}} = V_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}}$,

где $V_{\text{H}_2\text{O}}$ – объем воды;

$\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ – плотность воды = 1 г/см³;

$m_{\text{H}_2\text{O}} = 320 \text{ см}^3 \cdot 1 \text{ г/см}^3 = 320 \text{ г}$.

Масса полученного раствора:

$$m_p = m_{\text{H}_3\text{PO}_4} + m_{\text{H}_2\text{O}} = 80 + 320 = 400 \text{ г}.$$

Рассчитываем массовую долю ортофосфорной кислоты в растворе по уравнению (1):

$$\omega_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{m_{\text{H}_3\text{PO}_4}}{m_p} = \frac{80}{400} = 0,2 \text{ или } 20\%.$$

б) Рассчитываем титр раствора.

Титр (T) раствора – это масса вещества (в г), содержащаяся в 1 мл раствора (размерность г/мл).

Массовая доля ортофосфорной кислоты равна 20%. Вычислим, какой объем занимают 100 г 20%-ного раствора H_3PO_4 .

$$V = \frac{m}{\rho}, \quad V = \frac{100}{1,020} = 98 \text{ мл}.$$

Определим титр 20%-ного раствора H_3PO_4 :

в 98 мл раствора H_3PO_4 — содержится 20 г H_3PO_4 ;

в 1 мл раствора H_3PO_4 — содержится x г H_3PO_4 ,

$$x = \frac{20}{98} = 0,2040 \text{ г/мл } \text{H}_3\text{PO}_4; \quad T_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 0,2040 \text{ г/мл}.$$

в) Рассчитываем моляльную концентрацию.

Моляльность вещества x в растворе выражается количеством растворенного вещества (A) n_a , содержащегося в 1 кг растворителя (размерность моль/кг).

Определим массу H_3PO_4 в 1000 г H_2O из пропорции:

в 320 г H_2O растворено 80 г H_3PO_4 ;

в 1000 г H_2O растворено x г H_3PO_4 ,

$$x = \frac{1000 \cdot 80}{320} = 250 \text{ г.}$$

Количество растворенного вещества получаем делением числа граммов H_3PO_4 в 1000 г растворителя на молярную массу H_3PO_4 (98 г/моль):

$$n_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{250}{98} = 2,6 \text{ моль.}$$

Моляльность H_3PO_4 равна $C_m(\text{H}_3\text{PO}_4, \text{H}_2\text{O}) = 2,6$ моль/кг, или 2,6 M_H .

Обратите внимание на то, что при вычислении моляльной концентрации учитывается масса растворителя, а не раствора.

г) Рассчитываем молярную концентрацию.

Молярная концентрация выражается количеством растворенного вещества (x), n_x , содержащегося в 1 л раствора.

Масса 1 л раствора H_3PO_4 равна $1,020 \text{ г/см}^3 \cdot 1000 \text{ мл} = 1020 \text{ г}$. Массу кислоты в литре раствора определяем из пропорции:

в 400 г раствора H_3PO_4 содержится 80 г H_3PO_4 ;

в 1020 г раствора H_3PO_4 содержится x г H_3PO_4 ,

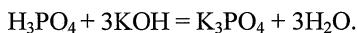
$$x = \frac{1020 \cdot 80}{400} = 204 \text{ г.}$$

Количество растворенного вещества (моль) равно отношению числа граммов H_3PO_4 в 1 л раствора на молярную массу H_3PO_4 (98 г/моль):

$$n_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{204}{98} = 2,082 \text{ моль.}$$

Молярная концентрация H_3PO_4 в растворе $C_{\text{H}_3\text{PO}_4} \approx 2$ моль/л, такой раствор называют двумолярным и используют для такого способа выражения концентрации следующую запись: 2М H_3PO_4 .

Пример 2. Вычислите молярную концентрацию эквивалентов ортофосфорной кислоты в 20%-ном растворе H_3PO_4 , плотность которого $1,020 \text{ г/см}^3$, учитывая уравнение



Решение. Молярная концентрация эквивалентов вещества x (символ $C_{\text{ЭКВ}}(x)$, единица измерения моль/м³ или моль/л) определяется количеством вещества эквивалентов $n_{\text{ЭКВ}}(x)$, находящихся в 1 л раствора.

Молярная концентрация эквивалентов зависит от реакции, так как, одно и то же вещество в различных реакциях может иметь разные значения эквивалентного числа.

1. Рассчитываем фактор эквивалентности H_3PO_4 в данной реакции.

Реагент КОН обменивает с одной формульной единицей 1 ФЕ (H_3PO_4) три гидроксильные группы OH, каждая из которых эквивалентна иону H^+ . Следовательно, эквивалентное число $Z(\text{H}_3\text{PO}_4) = 3$, фактор эквивалентности $f(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{1}{3}$.

2. Рассчитываем молярную массу эквивалентов.

Молярная масса эквивалентов H_3PO_4 равна произведению фактора эквивалентности H_3PO_4 на молярную массу H_3PO_4 (98 г/моль):

$$M_{\text{экр}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = f(\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot M_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 1/3 \cdot 98 = 32,66 \text{ г/моль.}$$

3. Вычислим массу 1 л раствора, исходя из значений плотности:

$$m = V \cdot \rho = 1000 \text{ мл} \cdot 1,020 \text{ г/см}^3 = 1020 \text{ г.}$$

Содержание H_3PO_4 в 1 л раствора найдем из пропорции:

в 100 г раствора H_3PO_4 содержится 20 г H_3PO_4 ;

в 1020 г раствора H_3PO_4 содержится x г H_3PO_4 ,

$$x = \frac{1020 \cdot 20}{100} = 204 \text{ г.}$$

4. Определим количество эквивалентов вещества H_3PO_4 в 1 л раствора.

Количество вещества эквивалентов показывает количество вещества (в молях), в котором частицами являются эквивалентны (реальные или условные частицы вещества).

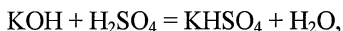
Количество вещества эквивалентов H_3PO_4 в 1 л раствора получим делением числа граммов H_3PO_4 в 1 л раствора на молярную массу эквивалентов H_3PO_4 :

$$n_{\text{экр}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{m_{\text{H}_3\text{PO}_4}}{M_{\text{экр}}(\text{H}_3\text{PO}_4)} = \frac{204}{32,66} = 6,25 \text{ моль,}$$

т.е. получим 6,25 моль вещества.

Значит $C_{\text{экр}}(\text{H}_3\text{PO}_4, f = \frac{1}{3}) = 6,25 \text{ моль/л}$. Этот способ выражения концентрации еще называется нормальностью раствора (n) и записывается $6,25n \text{ H}_3\text{PO}_4$, т.е. 1 л этого раствора содержит 6,25 моль эквивалентов ортофосфорной кислоты.

Пример 3. Учитывая уравнение реакции



рассчитайте фактор эквивалентности $f(\text{KOH})$ и $f(\text{H}_2\text{SO}_4)$. Определите молярную концентрацию эквивалентов раствора серной кислоты H_2SO_4 , если на нейтрализацию 24,5 мл кислоты потребовалось 23,0 мл раствора гидроксида калия KOH , $C_{\text{экр}}(\text{KOH}) = 0,15$ моль/л.

Решение. Растворы различной молярной концентрации эквивалентов взаимодействуют в объемах, обратно пропорциональных их молярным концентрациям эквивалентов.

Зная молярную концентрацию эквивалентов одного из двух реагирующих растворов и их объемы, определяем молярную концентрацию эквивалентов второго раствора:

$$\frac{C_{\text{экр}}(\text{A})}{C_{\text{экр}}(\text{B})} = \frac{V_{\text{р}}(\text{A})}{V_{\text{р}}(\text{B})} \quad \text{или} \quad C_{\text{экр}}(\text{A}) \cdot V_{\text{р}}(\text{A}) = C_{\text{экр}}(\text{B}) \cdot V_{\text{р}}(\text{B}),$$

1. Рассчитаем фактор эквивалентности $f(\text{KOH})$ и $f(\text{H}_2\text{SO}_4)$. Реагент KOH обменивает с одной формульной единицей 1 ФЕ H_2SO_4 одну гидроксильную группу OH , которая эквивалентна иону H^+ . Следовательно, эквивалентное число $Z(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1$, фактор эквивалентности $f(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1$.

Эквивалентное число $Z(\text{KOH}) = 1$, $f(\text{KOH}) = 1$.

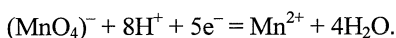
2. Вычислим молярную концентрацию эквивалентов раствора H_2SO_4 .

$$\frac{C_{\text{экр}}(\text{H}_2\text{SO}_4)}{C_{\text{экр}}(\text{KOH})} = \frac{V_{\text{р}}(\text{KOH})}{V_{\text{р}}(\text{H}_2\text{SO}_4)}, \text{ отсюда}$$

$$C_{\text{экр}}(\text{H}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{O}, f=1) = \frac{C_{\text{экр}}(\text{KOH}, \text{H}_2\text{O}, f=1) \cdot V_{\text{р}}(\text{KOH})}{V_{\text{р}}(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{0,15 \cdot 23,0}{24,5} =$$

$$= 0,14 \text{ моль/л или } 0,14\text{н } \text{H}_2\text{SO}_4.$$

Пример 4. Определить массу (г) перманганата калия KMnO_4 , необходимую для приготовления 0,5 л 0,2н раствора, предназначенного для изучения окислительных свойств вещества в кислой среде



Решение.

1. Определим фактор эквивалентности $f(\text{KMnO}_4)$.

Ионно-электронное уравнение полуреакции показывает, что степень окисления марганца изменяется от +7 до +2. Одна формульная единица $(\text{MnO}_4)^-$ присоединяет пять электронов, поэтому эквивалентное число $Z(\text{MnO}_4^-) = 5$. Следовательно, и эквивалентное число KMnO_4 равно $Z(\text{KMnO}_4) = 5$, фактор эквивалентности $f(\text{KMnO}_4) = \frac{1}{5}$. Молярная масса KMnO_4 равна $M_{\text{KMnO}_4} = 158$ г/моль.

2. Вычислим массу KMnO_4 необходимую для приготовления 0,5 л 0,2н раствора.

Молярная концентрация эквивалентов $C_{\text{эkv}}(x)$ равна отношению количества вещества эквивалентов $n_{\text{эkv}}(x)$ к объему раствора V_p :

$$C_{\text{эkv}}(x) = \frac{n_{\text{эkv}}(x)}{V_p} = \frac{m_x}{M_{\text{эkv}}(x) \cdot V_p} = \frac{m_x}{f(x) \cdot M_x \cdot V_p},$$

где: m_x – масса вещества (г);

$f(x)$ – фактор эквивалентности;

M_x – молярная масса вещества, г/моль;

V_p – объем раствора (л).

Отсюда можно рассчитать массу вещества:

$$m_{\text{KMnO}_4} = C_{\text{эkv}}(\text{KMnO}_4) \cdot f(\text{KMnO}_4) \cdot M_{\text{KMnO}_4} \cdot V_p,$$

$$m_{\text{KMnO}_4} = 0,2 \cdot \frac{1}{5} \cdot 158 \cdot 0,5 = 3,16 \text{ г.}$$

Ответ: Для приготовления 0,5 л 0,2н раствора необходимо взять 3,16 г KMnO_4 .

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

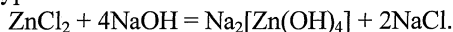
121. К раствору серной кислоты объемом 400 мл, плотность которого равна 1,1 г/мл, а массовая доля H_2SO_4 15 %, добавили воду массой 60 г. Определите массовую долю серной кислоты в полученном растворе.

Ответ: 13,2%.

122. Рассчитайте молярную концентрацию (моль/л) хлорида марганца (II) MnCl_2 , если в 200 мл раствора содержится 2,52 г растворенного вещества.

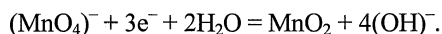
Ответ: 0,1М.

123. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалентов (моль/л) хлорида цинка ZnCl_2 , в 200 мл раствора которого содержится 1,83 г этого вещества. Реакция протекает по уравнению:



Ответ: 0,3 моль/л.

124. Определите массу (г) перманганата калия KMnO_4 , необходимую для приготовления 1,5 л 0,3н раствора, предназначенного для изучения окислительных свойств этого вещества в нейтральной среде:

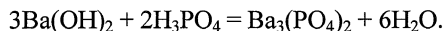


Ответ: 23,7 г.

125. Вычислите титр 40%-ного раствора серной кислоты H_2SO_4 плотностью $\rho = 1,307 \text{ г/см}^3$.

Ответ: $T_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,5228 \text{ г/мл}$.

126. Реакция протекает по уравнению:



Вычислите фактор эквивалентности $f(\text{Ba}(\text{OH})_2)$ и $f(\text{H}_3\text{PO}_4)$. Определите, какой объем ортофосфорной кислоты с $C_{\text{экв}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 0,7 \text{ моль/л}$ необходим для нейтрализации 30 мл раствора гидроксида бария $\text{Ba}(\text{OH})_2$, титр которого 0,0960 г/мл.

Ответ: 48 мл.

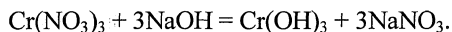
127. Рассчитайте массу глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ и воды, необходимых для приготовления 200 г 5%-ного раствора.

Ответ: 10 г глюкозы, 190 г воды.

128. Определите массу (г) нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, содержащегося в 200 мл 0,125М раствора $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$.

Ответ: 4,6 г.

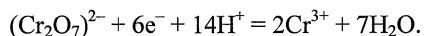
129. Реакция протекает по уравнению:



Вычислите молярную концентрацию эквивалентов нитрата хрома $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, в 3 л которого содержится 52,2 г этого вещества.

Ответ: 0,22н.

130. Определите массу (г) дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, необходимую для приготовления 1 л 2н раствора, предназначенного для изучения окислительных свойств этого вещества в кислой среде:

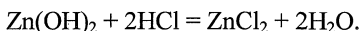


Ответ: 98 г.

131. Вычислите титр раствора гидроксида калия КОН, полученного при растворении 25 г КОН и 160 г воды, если плотность раствора равна 1,24 г/см³.

Ответ: $T_{\text{КОН}} = 0,1675 \text{ г/мл}$.

132. Реакция протекает по уравнению:



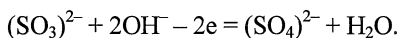
Рассчитайте фактор эквивалентности $f(\text{Zn(OH)}_2)$ и $f(\text{HCl})$. Определите, какой объем раствора соляной кислоты HCl , $C_{\text{эKB}}(\text{HCl}) = 0,1$ моль/л необходим для нейтрализации 8 мл раствора гидроксида цинка Zn(OH)_2 , титр которого 0,0720 г/мл?

Ответ: 112 мл.

133. Смешали 200 г 2%-ного раствора и 300 г 12%-ного раствора хлорида кальция CaCl_2 . Определите массовую долю CaCl_2 в полученном растворе.

Ответ: 8%.

134. Определите массу (г) сульфита натрия Na_2SO_3 , необходимую для приготовления 0,4 л 0,6н раствора, предназначенного для изучения восстановительных свойств этого вещества в щелочной среде

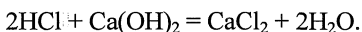


Ответ: 15,12 г.

135. Сколько граммов кристаллогидрата хлорида бария ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) надо взять для приготовления раствора объемом 0,5 л, в котором массовая доля BaCl_2 составляет 0,1 (10%-ный раствор)? Плотность раствора $\rho = 1,090$ г/см³.

Ответ: 63,92 г.

136. Вычислите молярную концентрацию эквивалентов соляной кислоты в 80 мл раствора, содержащего 3,6 г HCl , вступившей в реакцию по уравнению:



Ответ: 1,2н HCl .

137. Вычислите массовую долю (%) $\text{Mn(NO}_3)_2$ в 0,57М растворе $\text{Mn(NO}_3)_2$, если плотность этого раствора равна $\rho = 1,060$ г/см³.

Ответ: 9,6 %.

138. Для проведения реакции $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ использовали раствор карбоната натрия (Na_2CO_3), полученный при растворении 10,6 г соли в одном литре воды. Вычислите молярную концентрацию эквивалентов карбоната натрия в растворе.

Ответ: 0,2н Na_2CO_3 .

139. Из 800 г 2%-ного раствора соляной кислоты HCl выпарили 300 г воды. Рассчитайте массовую долю (%) HCl в оставшемся после выпаривания растворе.

Ответ: 3,2%.

140. Рассчитайте массу $K_2CO_3(r)$, необходимую для приготовления 100 мл 10%-ного раствора ($\rho = 1,0904 \text{ г/см}^3$).

Ответ: 10,9 г.

8. ИОННО-ОБМЕННЫЕ РЕАКЦИИ

Ионно-обменные реакции протекают в жидких растворах электролитов с участием ионов, на которые они диссоциируют. В ходе данных реакций степень окисления элементов не меняется.

Для усвоения данного раздела необходимо знать, что по способности к диссоциации на ионы электролиты (основания, кислоты, соли) делятся на сильные и слабые, при этом количественной характеристикой силы электролита является константа диссоциации K_d ($K_d > 1$ – сильные, $K_d < 1$ – слабые электролиты).

Ионно-обменные реакции могут быть обратимыми и необратимыми. Если в результате взаимодействия ионов образуются летучее соединение, малорастворимый электролит, выпадающий в виде осадка, выделяющийся в виде газа, растворимый слабый электролит (молекулы, ионы или комплексные ионы), то, такие реакции идут практически до конца и называются необратимыми. Обратимые реакции характеризуются наличием слабого электролита или малорастворимого электролита в виде осадка в исходных реагентах и продуктах реакции. Химическое равновесие в таких реакциях смещено в сторону образования менее растворимого соединения или более слабого электролита.

При составлении уравнений ионно-обменных реакций газообразные вещества, малорастворимые и слабодиссоциированные электролиты записывают в виде молекул независимо от того, являются они исходными реагентами или продуктами реакции. Сильные электролиты следует записывать в виде ионов.

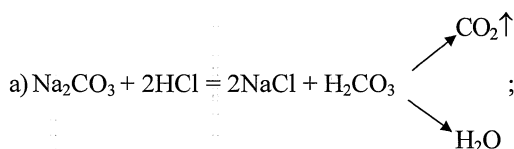
При решении контрольного задания необходимо пользоваться следующими таблицами (см. приложение): растворимость кислот, оснований и солей в воде (табл. П7); произведение растворимости некоторых малорастворимых соединений (табл. П8); константы диссоциации некоторых электролитов (табл. П6) [1–5, 7].

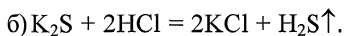
Пример 1. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций между водными растворами следующих веществ:

- а) Na_2CO_3 и HCl ;
- б) K_2S и HCl .

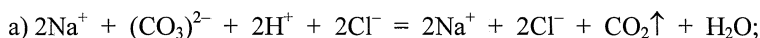
Решение.

1. Составляем молекулярные уравнения реакций

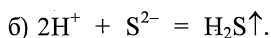
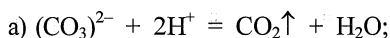




2. В рассматриваемых уравнениях реакций Na_2CO_3 , NaCl , K_2S , KCl – сильные электролиты: растворимые соли (табл. П7); кислота HCl ($K_a = 1,0 \cdot 10^7$ (табл. П6) – сильный электролит, H_2O ($K_a = 1,8 \cdot 10^{-16}$) – слабый электролит, CO_2 и H_2S – летучие соединения. Согласно выше изложенному, ионно-молекулярные уравнения записываем следующим образом:



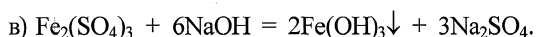
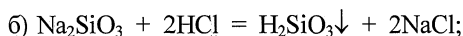
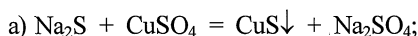
3. Исключаем одинаковые ионы из обеих частей в каждом равенстве и получаем **сокращенные ионно-молекулярные уравнения**, которые, собственно, и выражают суть процессов – взаимодействие ионов:



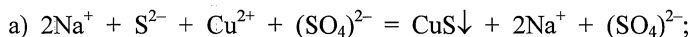
Пример 2. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между: а) Na_2S и CuSO_4 ; б) Na_2SiO_3 и HCl ; в) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и NaOH .

Решение. Действуем поэтапно, как в предыдущем примере.

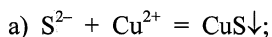
1. Записываем уравнения в молекулярном виде:



2. Пользуясь данными табл. П7 приложения, находим, что CuS , H_2SiO_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$ нерастворимые соединения. Далее записываем соответствующие полные ионно-молекулярные уравнения:



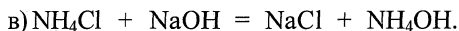
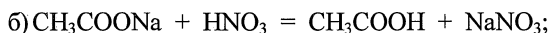
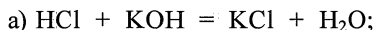
3. После исключения одинаковых ионов из левой и правой частей в каждом равенстве получаем:



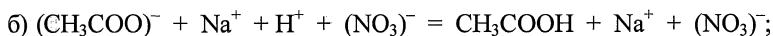
Пример 3. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между: а) HCl и KOH; б) HNO₃ и CH₃COONa; в) NH₄Cl и NaOH.

Решение.

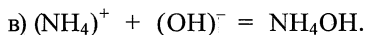
1. Записываем уравнения в молекулярном виде:



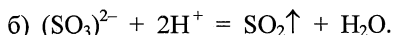
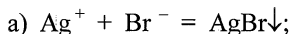
2. Используя значения констант диссоциации K_d (табл. 6 приложения), находим, что H₂O ($K_d = 1,8 \cdot 10^{-16}$), CH₃COOH ($K_d = 1,85 \cdot 10^{-5}$), NH₄OH ($K_d = 1,79 \cdot 10^{-5}$) – слабые электролиты, остальные соединения – сильные электролиты ($K_d > 1$). В связи с этим, полные ионно-молекулярные уравнения будут иметь вид:



3. Исключив одинаковые ионы из обеих частей каждого равенства, получаем:

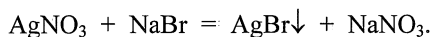


Пример 4. Составьте молекулярные уравнения реакций, которым соответствуют следующие ионно-молекулярные уравнения:

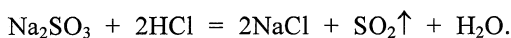


Решение.

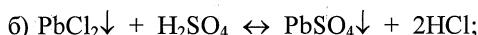
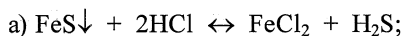
а) Для получения AgBr необходимо взять два растворимых вещества, одно из которых содержит ион серебра, а другое – ион брома:



б) Для получения SO_2 и H_2O необходимо взять в качестве исходных реагентов соль сернистой кислоты и кислоту более сильную, чем H_2SO_3 , т.е. способную вытеснить последнюю из её соли:

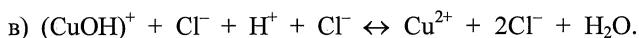
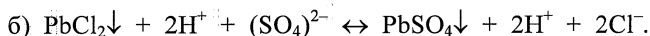
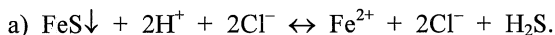


Пример 5. Составьте ионно-молекулярные уравнения и определите, в какую сторону смещено равновесие в следующих обратимых процессах, протекающих в растворах:

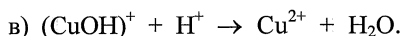
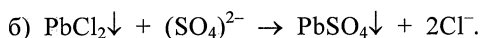
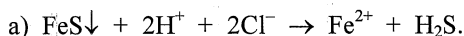


Решение.

1. Составляем полные ионно-молекулярные уравнения для данных процессов:



2. После исключения одинаковых ионов из обеих частей каждого равенства получаем следующие сокращённые ионно-молекулярные уравнения:



3. Определяем направление смещения химического равновесия. В обеих частях уравнений есть слабые электролиты. Необходимо оценить какое из каждой пары слабее и, следовательно, в сторону его образования и сдвинуто химическое равновесие.

а) Для оценки трудно растворимых веществ используют значения произведения растворимости (ПР): для FeS $ПР_{FeS} = 5,0 \cdot 10^{-18}$ (табл. 8 приложения). Для слабого электролита H_2S , диссоциирующего в две ступени, находят суммарную константу диссоциации $K_{\partial}^{\Sigma} = K_{\partial 1} \cdot K_{\partial 2} = 5,7 \cdot 10^{-8} \cdot 1,2 \cdot 10^{-15} = 6,84 \cdot 10^{-23}$. Так как $ПР_{FeS} > K_{\partial}^{\Sigma}$, равновесие смещено в сторону более слабого электролита H_2S , т.е. вправо. Следовательно, сульфид железа растворяется в соляной кислоте за счёт связывания водород-ионами сульфид-ионов и образования менее диссоциированного соединения H_2S .

б) Произведение растворимости $PbCl_2$ ($ПР_{PbCl_2} = 2,4 \cdot 10^{-4}$) больше произведения растворимости $PbSO_4$ ($ПР_{PbSO_4} = 2,2 \cdot 10^{-8}$), что обуславливает растворение осадка хлорида свинца и смещение химического равновесия вправо.

в) В данной реакции смещение химического равновесия происходит в сторону более слабого электролита – H_2O , так как ее константа диссоциации ($K_{\partial} = 1,8 \cdot 10^{-16}$) меньше K_{∂} ионов гидроксо меди – $(CuOH)^+$ ($K_{\partial CuOH^+} = 3,4 \cdot 10^{-7}$).

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

141. Составьте молекулярные, ионно-молекулярные и сокращенные ионно-молекулярные уравнения реакций, протекающих между веществами: а) FeS и HCl; б) $BaCl_2$ и H_2SO_4 ; в) $NaHSO_3$ и NaOH. В обратимых реакциях укажите и объясните направление смещения химического равновесия.

142. Укажите, между какими веществами возможно взаимодействие:

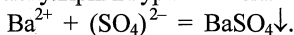
- а) $Fe(NO_3)_2$ и HCl;
- б) $CuCl_2$ и K_2S ;
- в) K_2SO_4 и NaCl.

Подтвердите ответ молекулярными и ионно-молекулярными уравнениями.

143. К каждому из веществ: а) $Ba(NO_3)_2$; б) $FeCl_2$; в) Na_2SO_4 прибавили избыток раствора гидроксида натрия. В каком случае и почему произошла реакция? Составьте молекулярное и ионно-молекулярное уравнения протекающей реакции.

144. Определите, какой из сульфидов: а) HgS; б) SnS; в) MnS растворяется в соляной кислоте. Составьте молекулярное и ионно-молекулярное уравнения протекающей реакции.

145. Подберите три варианта молекулярных уравнений реакций, выражающихся одним приведённым ионно-молекулярным уравнением:



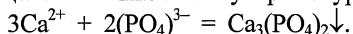
Дайте обоснование выбранным процессам.

146. К каждому из веществ KCl , Na_3PO_4 и $Mg(NO_3)_2$ прибавили раствор сульфата алюминия. В каком случае и почему произойдёт реакция? Составьте для неё молекулярное и сокращённое ионно-молекулярное уравнения.

147. К каждому из веществ K_2SO_4 , $CdOHCl$ и $Zn(NO_3)_2$ прибавили соляной кислоты HCl . В каком случае произойдёт реакция? Укажите соединение, образование которого вызывает смещение химического равновесия в сторону прямой реакции. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций.

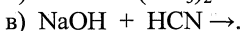
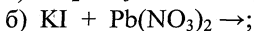
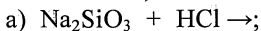
148. К каждому из веществ: а) $CuSO_4$, б) $Cu(NO_3)_2$, в) $AlOHCl_2$ прибавили соляной кислоты. Определите, какая реакция протекает, составьте её молекулярное и ионно-молекулярное уравнения. Укажите направление смещения химического равновесия в выбранной реакции.

149. Укажите, какую пару веществ: а) $CaSO_3$ и $AlPO_4$; б) $CaCO_3$ и K_3PO_4 ; в) $Ca(NO_3)_2$ и Na_3PO_4 необходимо взять для осуществления реакции в соответствии со следующим сокращённым ионно-молекулярным уравнением:



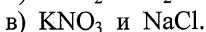
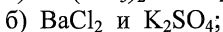
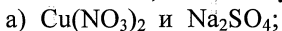
150. Определите, какая соль: а) FeS ; б) Ag_2S ; в) CdS растворяется в соляной кислоте. Составьте молекулярное и сокращённое ионно-молекулярное уравнения протекающей реакции.

151. Укажите, какая из нижеприведённых реакций является обратимой:



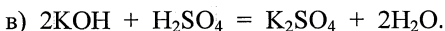
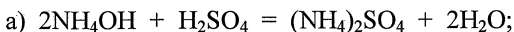
Определите, в какую сторону смещено равновесие реакции. Ответ мотивируйте.

152. Укажите, в каком случае возможно взаимодействие между веществами:

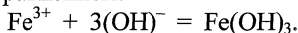


Составьте молекулярное и ионно-молекулярное уравнения реакции.

153. Мотивированно укажите, какая из нижеприведённых реакций является необратимой. Составьте для неё полное и сокращённое ионно-молекулярные уравнения.



154. Объясните, какой из гидроксидов: а) KOH; б) NH₄OH; в) Cr(OH)₃ необходимо взять для осуществления реакции в соответствии со следующим сокращённым ионно - молекулярным уравнением:



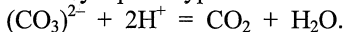
Составьте молекулярное и полное ионно-молекулярное уравнение взаимодействия хлорида железа (III) с выбранным гидроксидом.

155. Определите, между какими веществами возможно взаимодействие:

а) NaOH и KCl; б) Cu(NO₃)₂ и Na₂S; в) MgCl и K₂SO₄. Закончите молекулярное уравнение протекающей реакции. Составьте сокращённое ионно-молекулярное уравнение для неё.

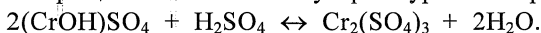
156. Напишите для реакции $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \leftrightarrow 2\text{CuSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ сокращённое ионно-молекулярное уравнение данной реакции. Определите, в какую сторону смещено равновесие данной реакции. Ответ мотивируйте.

157. Какие из приведённых ниже исходных веществ: а) Na₂CO₃ и H₂SO₄; б) MgCO₃ и HNO₃; в) K(HCO₃) и HCl реагируют в соответствии со следующим сокращённым ионно-молекулярным уравнением:



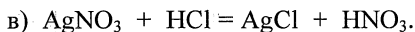
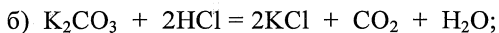
Напишите молекулярное уравнение данной реакции.

158. Напишите сокращённое ионно-молекулярное уравнение реакции:



Определите и объясните, в какую сторону смещено равновесие реакции.

159. Укажите, какая из приведённых реакций и почему, протекает обратимо:



Составьте сокращённое ионно-молекулярное уравнение обратимой реакции.

160. Какую из кислот HCN, CH₃COOH, HNO₃ и почему нужно взять для реакции, которая выражается следующим ионно-молекулярным уравнением:



Напишите молекулярное уравнение реакции.

9. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

При усвоении данного раздела прежде всего необходимо вспомнить получение солей; такие понятия как сила электролитов, характеризующаяся константой диссоциации K_{∂} , а также количественные показатели гидролиза – константу гидролиза $K_{Г}$ и степень гидролиза h [1–4, 7].

Обратите внимание на то, что соль – продукт взаимодействия кислоты с основанием (реакция нейтрализации). В результате, в зависимости от силы электролита¹ (кислоты и основания), получается четыре типа солей (таблица 7).

Таблица 7

Гидролиз солей

Тип соли	Образующие соль		Гидролиз	Реакция раствора	Оценка гидролиза	
	основание	кислота			По константе гидролиза, $K_{Г}$	По степени гидролиза, h
I	сильное KCl, KNO ₃ , Na ₂ SO ₄ , KI, NaCl, ...	сильная	Не происходит	Нейтр., pH=7	–	–
II	слабое NH ₄ Cl, CuSO ₄ , ZnCl ₂ , Al ₂ (SO ₄) ₃ , NiSO ₄ , ...	сильная	Происходит по катиону	Кислая pH<7	$K_{Г} = \frac{K_{\text{ш}}}{K_{\partial \text{осн}}}$	$h = \sqrt{\frac{K_{Г}}{C}}$
III	сильное K ₂ SO ₄ , CH ₃ COONa, Na ₂ SiO ₃ , Na ₃ PO ₄ , ...	слабая	Происходит по аниону	Щелочная, pH>7	$K_{Г} = \frac{K_{\text{ш}}}{K_{\partial \text{кисл}}}$	$h = \sqrt{\frac{K_{Г}}{C}}$
IV	слабое CH ₃ COONH ₄ , Al ₂ S ₃ , (NH ₄) ₂ S, Pb(CH ₃ COO) ₂	слабая	Происходит по катиону и аниону	Близкая к нейтральной pH≈7	$K_{Г} = \frac{K_{\text{ш}}}{K_{\partial \text{кисл}} \cdot K_{\partial \text{осн}}}$	$h \approx \sqrt{K_{Г}}$

$K_{Г}$ – константа гидролиза; h – степень гидролиза; $K_{\text{ш}}$ – ионное произведение воды; $K_{\partial, \text{осн}}$ – константа диссоциации слабого электролита (основания); $K_{\partial, \text{кисл}}$ – константа диссоциации слабого электролита (кислоты); C – молярная концентрация.

Пример 1. Гидролиз соли I типа

Докажите, что NaCl (1 тип, таблица) гидролизу не подвергается.

Решение. Из четырех типов солей только три типа подвергаются гидролизу – II, III, IV. Причиной гидролиза соли является наличие в её молекуле иона слабого

¹ Сила электролита, т. е. способность его диссоциировать на ионы, определяется константой диссоциации K_{∂} . Для слабых электролитов $K_{\partial} < 1$, для сильных – $K_{\partial} > 1$. Значения K_{∂} для электролитов приведены в табл. 6 приложения.

электролита (основания – II тип; кислоты – III тип; кислоты и основания – IV тип солей). Результат гидролиза – образование слабого электролита, малодиссоциирующего в растворе.

Соль NaCl образована сильной кислотой HCl, $K_{\partial, \text{HCl}} = 10^7 > 1$ и сильным основанием NaOH, $K_{\partial, \text{NaOH}} = 5,9 > 1$ (табл. П6 приложения).

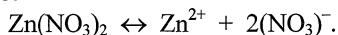
Следовательно, соль NaCl относится к I типу (табл. 7) и не гидролизует. В водном растворе соль диссоциирует по уравнению $\text{NaCl} \leftrightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$, а вода – $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$.

При растворении NaCl в воде ионы Na^+ и Cl^- с ионами H^+ и OH^- не образуют молекулы NaOH и HCl, так как эти соединения являются сильными электролитами и существуют в растворе только в виде ионов. Поэтому в растворе соли NaCl гидролиза нет.

Пример 2. Гидролиз соли II типа.

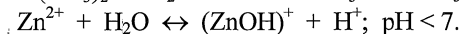
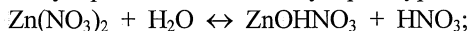
По какому иону (катиону или аниону) гидролизует соль $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$? Напишите молекулярное и ионно-молекулярное уравнения гидролиза соли. Докажите, что при обычных условиях гидролиз протекает только по первой ступени.

Решение. Соль $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ образована слабым основанием $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $K_{\partial, \text{Zn}(\text{OH})_2}^I = 4,4 \cdot 10^{-5} < 1$; $K_{\partial, \text{Zn}(\text{OH})_2}^{II} = 1,5 \cdot 10^{-9} < 1$ и сильной кислотой HNO_3 , $K_{\partial, \text{HNO}_3} = 3,7 > 1$ (табл. П6 приложения). Следовательно, соль $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ относится к II типу и гидролизует по катиону Zn^{2+} (табл. 7). В водном растворе $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ диссоциирует по уравнению:



Катион Zn^{2+} , по которому гидролизует соль, двухзарядный. Поэтому гидролиз протекает по двум ступеням.

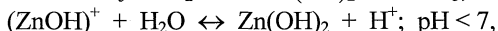
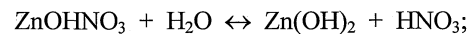
Первая ступень (молекулярное и ионно-молекулярное уравнения):



Гидролиз – процесс обратимый и зависит от концентрации соли в растворе и от температуры. Одной из количественных характеристик обратимого процесса гидролиза соли является константа гидролиза – K_I , чем больше K_I , тем сильнее гидролизует соль.

$$K_{I1} = \frac{K_W}{K_{\partial, \text{Zn}(\text{OH})_2}^{II}} = \frac{10^{-14}}{1,5 \cdot 10^{-9}} = 6,6 \cdot 10^{-6}.$$

Вторая ступень (молекулярное и ионно-молекулярное уравнения):

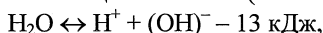


$$K_{F_2} = \frac{K_W}{K_{\partial, \text{Zn(OH)}_2}^I} = \frac{10^{-14}}{4,4 \cdot 10^{-5}} = 2,2 \cdot 10^{-10}.$$

Гидролиз по первой ступени протекает в большей степени, чем по второй, так как $K_{F_1} > K_{F_2}$. Кроме того, накопление большего числа ионов H^+ при обычных условиях, смещает равновесие в сторону образования $(\text{ZnOH})^+$ – иона, что практически подавляет гидролиз по второй ступени.

Процесс гидролиза обратимый, поэтому, изменяя условия, при которых система находится в равновесии, возможно усилить или ослабить реакцию гидролиза соли (по принципу Ле-Шателье).

Усилить гидролиз можно разбавлением раствора или связыванием образующихся ионов OH^- или H^+ . Поскольку реакция диссоциации воды – эндотермический процесс, т.е. протекает с поглощением тепла ($\Delta H < 0$, $Q_p > 0$):



то усилить гидролиз соли можно повышением температуры.

Пример 3. Гидролиз соли III типа.

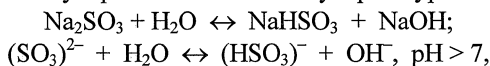
Вычислите константу и степень гидролиза при $t = 25^\circ\text{C}$ для 0,1 М и 0,001 М растворов Na_2SO_3 . По какому иону (катиону или аниону) гидролизуется соль? Напишите молекулярное и ионно-молекулярное уравнения гидролиза. При каких условиях гидролиз этой соли протекает в большей степени?

Решение. Соль Na_2SO_3 образована сильным основанием NaOH , $K_{\partial, \text{NaOH}} = 5,9 > 1$ и слабой кислотой H_2SO_3 , $K_{\partial, \text{H}_2\text{SO}_3}^I = 1,7 \cdot 10^{-2} < 1$; $K_{\partial, \text{H}_2\text{SO}_3}^{II} = 6,2 \cdot 10^{-8} < 1$ (табл. 6 приложения). Поэтому соль Na_2SO_3 относится к III типу и при $t = 25^\circ\text{C}$ гидролизуется по иону $(\text{SO}_3)^{2-}$. В водном растворе соль Na_2SO_3 диссоциирует по уравнению:



Анион $(\text{SO}_3)^{2-}$, по которому гидролизуется соль, двухзарядный. Поэтому гидролиз протекает по двум ступеням.

Первая ступень (молекулярное и ионно-молекулярное уравнения):



$$K_{F_1} = \frac{K_W}{K_{\partial, \text{H}_2\text{SO}_3}^{II}} = \frac{10^{-14}}{6,2 \cdot 10^{-8}} = 1,61 \cdot 10^{-7}.$$

Другой количественной характеристикой гидролиза соли является степень гидролиза h . Степень гидролиза – это отношение числа гидролизованных молекул к общему числу растворённых молекул. Степень гидролиза h связана с константой гидролиза K_F и концентрацией раствора соотношением $K_F = h^2 \cdot C$. То есть, степень гидролиза возрастает с уменьшением концентрации соли.

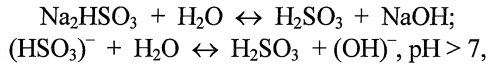
Степень гидролиза для раствора с концентрацией соли $C_1 = 0,1 \text{ М}$:

$$h_{1,1} = \sqrt{\frac{K_{\Gamma_1}}{C_1}} = \sqrt{\frac{1,61 \cdot 10^{-7}}{0,1}} = 1,27 \cdot 10^{-3},$$

а для $C_2 = 0,001$ М степень гидролиза по первой ступени будет:

$$h_{1,2} = \sqrt{\frac{K_{\Gamma_1}}{C_2}} = \sqrt{\frac{1,61 \cdot 10^{-7}}{0,001}} = 1,27 \cdot 10^{-2}.$$

Вторая ступень (молекулярное и ионно-молекулярное уравнения):



$$K_{\Gamma_2} = \frac{K_W}{K_{\delta, \text{H}_2\text{SO}_3}} = \frac{10^{-14}}{1,7 \cdot 10^{-2}} = 5,88 \cdot 10^{-13}.$$

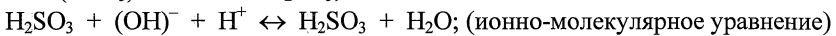
Степень гидролиза по второй ступени для раствора с $C_1 = 0,1$ М будет:

$$h_{2,1} = \sqrt{\frac{K_{\Gamma_2}}{C_1}} = \sqrt{\frac{5,88 \cdot 10^{-13}}{0,1}} = 2,43 \cdot 10^{-6},$$

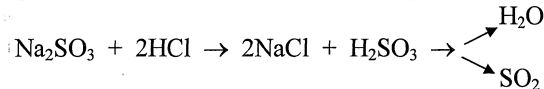
а для $C_2 = 0,001$ М:

$$h_{2,2} = \sqrt{\frac{K_{\Gamma_2}}{C_2}} = \sqrt{\frac{5,88 \cdot 10^{-13}}{0,001}} = 2,43 \cdot 10^{-5}.$$

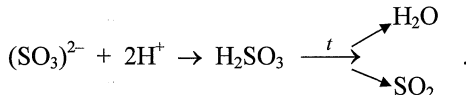
При сравнении констант гидролиза ($K_{\Gamma_1} > K_{\Gamma_2}$) каждой ступени и степеней гидролиза различной концентрации солей ($h_{1,1} < h_{2,1}$) видно, что гидролиз по первой ступени протекает в большей степени, чем по второй. Накопление большого количества ионов OH^- при $t = 25$ °С смещает равновесие в сторону образования ионов HSO_3^- , что практически подавляет гидролиз по второй ступени. Усилить гидролиз в данном случае можно разбавлением раствора ($h_{1,1} < h_{2,1}$ и $h_{2,1} < h_{2,2}$). Кроме того, усиление гидролиза произойдет при повышении температуры или связывании ионов OH^- . Гидроксил-ионы OH^- можно связать добавлением в раствор кислоты:



Смещение равновесия гидролиза Na_2SO_3 вправо при добавлении к раствору соли кислоты (например, HCl) соответствует реакции нейтрализации:



или



В этой реакции роль основания играют ионы $(\text{SO}_3)^{2-}$ и $(\text{HSO}_3)^-$.

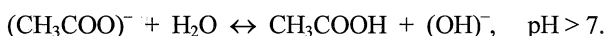
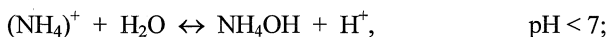
Пример 4. Гидролиз соли IV типа.

Каким образом гидролизуется соль $\text{CH}_3\text{COONH}_4$? Напишите молекулярное и ионно-молекулярное уравнения гидролиза соли. Определите pH этого раствора.

Решение. Соль $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ образована слабым основанием (гидроксидом) NH_4OH , $K_{\partial, \text{NH}_4\text{OH}} = 1,79 \cdot 10^{-5} < 1$ и слабой кислотой CH_3COOH ,

$K_{\partial, \text{CH}_3\text{COOH}} = 1,85 \cdot 10^{-5} < 1$ (табл. 6 приложения). Поэтому соль $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ относится к IV типу и даже при обычных условиях гидролизуется до конца, как по катиону, так и аниону.

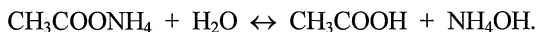
В водном растворе соль $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ диссоциирует по уравнению $\text{CH}_3\text{COONH}_4 \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$. Рассмотрим отдельно гидролиз катиона и гидролиз аниона:



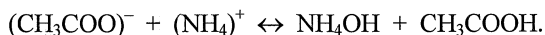
Т.е. при гидролизе катиона $(\text{NH}_4)^+$ образуется ион H^+ , а при гидролизе аниона $(\text{CH}_3\text{COO})^-$ – ион $(\text{OH})^-$. Ионы H^+ и OH^- при значительных концентрациях не могут сосуществовать. Они соединяются, образуя слабый электролит – воду (H_2O), $K_{\partial, \text{H}_2\text{O}} K_{\partial, \text{H}_2\text{O}} = 10^{-16}$, что значительно меньше $K_{\partial, \text{NH}_4\text{OH}}$ и $K_{\partial, \text{CH}_3\text{COOH}}$ (табл. 6 приложения).

Образование молекул воды – более слабого электролита, чем NH_4OH и CH_3COOH , смещает равновесие вправо, что увеличивает гидролиз соли. Таким образом, гидролиз по катиону и гидролиз по аниону усиливают друг друга.

Молекулярное уравнение гидролиза:



Ионно-молекулярное уравнение гидролиза:



Реакция раствора таких солей зависит от соотношения констант диссоциации кислоты и основания, образующих соль. В данном случае

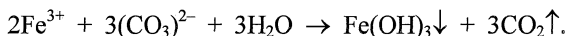
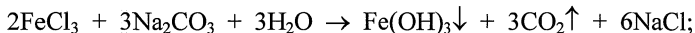
$$K_{\partial, \text{NH}_4\text{OH}} = 1,79 \cdot 10^{-5} \approx K_{\partial, \text{CH}_3\text{COOH}} = 1,85 \cdot 10^{-5},$$

поэтому раствор имеет нейтральную реакцию, $\text{pH} \approx 7$.

Пример 5. Напишите продукты, получаемые при взаимодействии растворов хлорида железа (III) FeCl_3 с карбонатом натрия Na_2CO_3 .

Решение. Если кислота и основание, образующие соль, не только слабые электролиты, но и малорастворимые в воде или неустойчивые к разложению с образованием летучих продуктов, то гидролиз соли протекает необратимо, т.е. сопровождается полным разложением её.

При взаимодействии водных растворов солей хлорида железа (III) FeCl_3 с карбонатом натрия Na_2CO_3 образуется осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и выделяется CO_2 – газ.



Происходящий процесс объясняется следующим образом. Соль FeCl_3 , гидролизуясь по катиону, образует слабый малорастворимый электролит $\text{Fe}(\text{OH})_3$. А соль Na_2CO_3 , гидролизуясь по аниону, образует слабую кислоту H_2CO_3 , которая в свою очередь разлагается на воду (H_2O) и летучий продукт CO_2 – газ. Процессы гидролиза по катиону и гидролиза по аниону усиливают друг друга, а образование малорастворимого соединения $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и CO_2 – газа способствует необратимому процессу полного гидролиза солей.

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

При решении задач в необходимых случаях следует пользоваться табл. 6 приложения.

161. Какая из предложенных солей ZnSO_4 , NaNO_3 , K_3PO_4 гидролизуется по катиону? Напишите молекулярное и ионно-молекулярное уравнения всех возможных ступеней гидролиза этой соли. По какой ступени, при обычных условиях, гидролиз этой соли больше? Ответ обоснуйте.

162. Какая из предложенных солей Na_2SiO_3 или $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ гидролизуется по аниону? Напишите молекулярное и ионно-молекулярное уравнения гидролиза этой соли. Докажите, что при обычных условиях протекает только первая ступень гидролиза. Определите pH полученного раствора.

163. При смешивании растворов AlCl_3 и K_2CO_3 каждая из взятых солей гидролизуется необратимо до конца. Выразите этот совместный гидролиз молекулярным и ионно-молекулярным уравнениями. Объясните происходящий процесс.

164. Вычислите константу и степень гидролиза при $t = 25^\circ\text{C}$ для 0,1 М и 0,001 М растворов CdCl_2 . Напишите молекулярное и ионно-молекулярное уравнения гидролиза. Используя значения $K_{Г1}$ и h первой ступени гидролиза, определите, как влияет разбавление на процесс гидролиза.

165. Какая из солей CH_3COONa , SnS или MgSO_4 гидролизуеться как по катиону, так и по аниону? Напишите молекулярное и ионно-молекулярное уравнения гидролиза этой соли. Каков pH раствора?

166. Вычислите степень гидролиза $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ по первой ступени 0,1 М раствора. Во сколько раз увеличится степень гидролиза соли при разбавлении раствора в 100 раз? Определите pH раствора гидролизуемой соли.

167. Какие из солей NaCl , SnSO_4 , Na_2S подвергаются гидролизу? Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения гидролиза этих солей. Используя значения $K_{Г1}$ по первой ступени, определите, какая из солей больше всего подвергается гидролизу.

168. Какие из солей NaNO_3 , AlCl_3 , Na_3PO_4 подвергаются гидролизу? Составьте молекулярное и ионно-молекулярное уравнения гидролиза этих солей. Вычислите $K_{Г1}$ по первой ступени этих солей. Определите, используя $K_{Г1}$, какая из солей гидролизуеться сильнее? Каков pH растворов этих солей?

169. Какая из предложенных солей CuSO_4 , Na_2S гидролизуеться по аниону. Напишите молекулярное и ионно-молекулярное уравнения всех возможных ступеней гидролиза этой соли. Докажите, что при обычных условиях протекает только первая ступень гидролиза. Каков pH раствора этой соли?

170. Напишите продукты, получаемые при взаимодействии растворов ZnCl_2 с Na_2S . Докажите, что каждая из взятых солей гидролизуеться необратимо до конца. Выразите этот совместный гидролиз молекулярным и ионно-молекулярным уравнениями. Объясните происходящий процесс.

171. Определите, какие из предложенных солей $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, NaCN , NaNO_3 подвергаются гидролизу? Вычислите константы гидролиза $K_{Г}$ этих солей. Какая из них сильнее подвергается гидролизу? Напишите молекулярное и ионно-молекулярное уравнения гидролиза. Каков pH их растворов?

172. Какие из предложенных солей $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, K_2CO_3 , CrCl_3 гидролизуются только по катиону. Напишите молекулярное и ионно-молекулярное уравнения всех возможных ступеней гидролиза этой соли. По величинам $K_{Г}$ определите по какой ступени соль гидролизуеться больше. Каков pH растворов этой соли?

173. По какому иону (катиону или аниону) гидролизуются соли Na_2SiO_3 и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Напишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения гидролиза этих солей. Докажите, что при обычных условиях протекает только первая ступень гидролиза. Определите pH полученных растворов.

174. При смешивании растворов Na_2CO_3 и CuCl_2 каждая из взятых солей гидролизуеться необратимо до конца. Выразите этот совместный гидролиз молекулярным и ионно-молекулярным уравнениями. Объясните происходящий процесс.

175. Вычислите константу и степень гидролиза при $t = 25^\circ\text{C}$ для 0,1 М и 0,001 М растворов ZnCl_2 и NaNO_2 . Напишите молекулярное и ионно-молекулярное уравнения гидролиза. Используя K_f и h первой ступени, определите, при каких условиях растворения и какая соль гидролизуеться больше.

176. Какая из солей $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ и CuCl_2 гидролизуеться как по катиону, так и по аниону? Напишите молекулярное и ионно-молекулярное уравнения гидролиза этой соли. Каков рН её раствора?

177. Вычислите степень гидролиза $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ по первой ступени 0,1 М раствора. Во сколько раз увеличиться степень гидролиза соли при разбавлении раствора в 10 раз? Определите рН раствора гидролизованной соли.

178. Какая из предложенных солей ZnSO_4 , $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, Na_2S гидролизуеться по аниону? Напишите молекулярное и ионно-молекулярное уравнения всех возможных ступеней гидролиза этой соли. Докажите, что при обычных условиях протекает только первая ступень гидролиза. Каков рН раствора?

179. Вычислите степень гидролиза следующих солей NaCN и NaNO_3 при концентрации каждой 0,1 М и 0,001 М. Как измениться гидролиз солей при разбавлении растворов в 100 раз?

180. При смешивании растворов Na_2SiO_3 и CrCl_3 каждая из взятых солей гидролизуеться необратимо до конца. Выразите этот совместный гидролиз молекулярным и ионно-молекулярным уравнениями. Объясните происходящий процесс.

КОНТРОЛЬНОЕ ЗАДАНИЕ II

10. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Для решения контрольного задания необходимо уяснить следующие понятия: окислительно-восстановительные реакции, степень окисления и определение степени окисления, определение восстановителя и окислителя, методы составления уравнений окислительно-восстановительных реакций.

Для определения степени окисления какого-либо атома в молекуле или ионе, можно воспользоваться таблицей, где даны степени окисления атомов элементов, наиболее часто встречающихся в соединениях.

Степень окисления (СО) атомов некоторых элементов

Атомы элементов в химических соединениях	Простое вещество	Водород		Фтор	Щелочные металлы	Щелочно-земельные металлы	Кислород	
		с более ЭО элементом	с металлами (гидриды)				с более электроположительными элементами	со фтором
СО	0	+1	-1	-1	+1	+2	-2	+1, +2

Пример 1. Определите, используя табл. 8, степень окисления (СО): хрома в $K_2Cr_2O_7$ и серы в сульфит-ионе $(SO_3)^{2-}$.

Решение. Степень окисления – это условный заряд атома в молекуле химического соединения, который определяется из допущения, что общая электронная пара в молекуле полностью смещена в сторону более электроотрицательного атома. Молекула же в целом электронейтральна. Определяем степень окисления хрома, если степень окисления калия +1, а степень окисления кислорода -2.

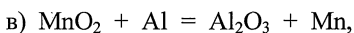
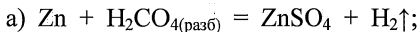
$${}^{+1}K_2{}^xCr_2{}^{-2}O_7 : +2 + 2x - 14 = 0; 2x = 12; x = 6.$$

СО хрома равна +6. Аналогично определяем СО серы в сульфит-ионе, заряд которого равен -2.

$$\left({}^xS{}^{-2}O_3 \right)^{2-} : x - 6 = -2; x = 4.$$

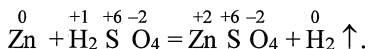
Степень окисления (СО) серы в сульфит-ионе равна +4.

Пример 2. Определите, какие из нижеприведенных реакций:



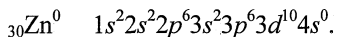
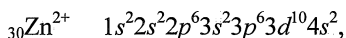
являются окислительно-восстановительными. Укажите окислитель и восстановитель, процессы окисления и восстановления. Расставьте коэффициенты, используя метод электронного баланса.

Решение. В окислительно-восстановительных реакциях изменяются степени окисления атомов элементов реагирующих веществ. Находим СО всех атомов в реакции а):

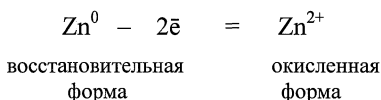


Изменились СО атомов элементов цинка и водорода, следовательно, реакция а) окислительно-восстановительная.

Произошли следующие изменения:



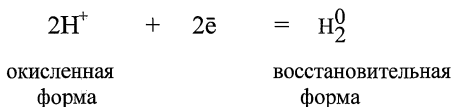
Как видно из электронных формул, атом цинка отдал два электрона. СО его повысилась:



Атом, молекула или ион, отдающий электроны, называется *восстановителем*, а процесс отдачи электронов называется *окислением*.

Восстановитель Zn – окисляется.

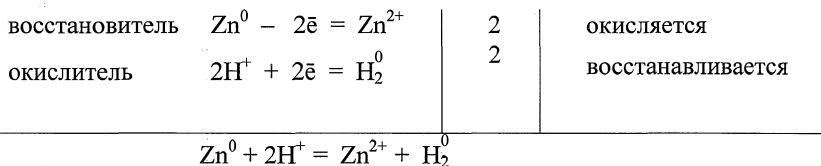
Водород-ион принял один электрон H^0 , степень окисления его понизилась:



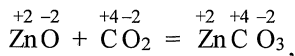
Атом, молекула или ион, принимающий электроны, называется *окислителем*, а процесс отдачи электронов называется восстановлением.

Окислитель – ион (H^+) восстанавливается.

В любой окислительно-восстановительной реакции число электронов, отданных восстановителем, равно числу электронов, принятых окислителем, т.е. устанавливается электронный баланс:

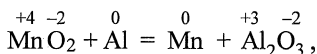


В реакции б) СО элементов не меняется:

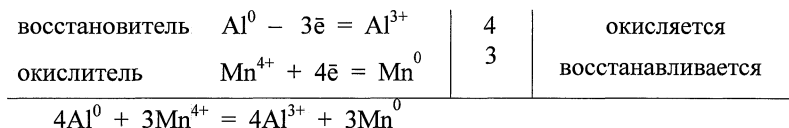


следовательно, эта реакция не окислительно-восстановительная.

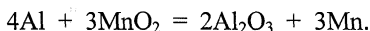
В реакции в) изменяются степени окисления атомов реагирующих веществ:



следовательно, реакция окислительно-восстановительная. Подберем коэффициенты в уравнения методом электронного баланса:

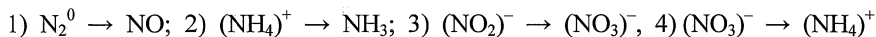


Для подбора коэффициентов находим наименьшее общее кратное числу электронов, участвующих в реакции. Это наименьшее кратное (12) делим на число электронов, отданных восстановителем (3) и принятых окислителем (4), получаем соответствующие коэффициенты перед окислителем и восстановителем в данной реакции:



В сложных реакциях перед веществами, атомы которых не меняют СО, коэффициенты находят подбором.

Пример 3. Определите, исходя из степени окисления азота: а) какие частицы N_2^0 , $(\text{NH}_4)^+$, $(\text{NO}_3)^-$, $(\text{NO}_2)^-$, могут проявлять свойства только восстановителя, только окислителя, окислителя и восстановителя; б) укажите, что представляет собой каждый из процессов:



Решение.

Определим СО азота в предложенных частицах: N_2^0 ; $(\text{NH}_4)^+$; $(\text{NO}_3)^-$; $(\text{NO}_2)^-$.
Строение нейтрального атома азота следующее: ${}_7\text{N}^0 1s^2 2s^2 2p^3$, на внешнем энергетическом уровне атома пять электронов. В частице $(\text{NH}_4)^+$ СО атома азота равна -3 ,

${}_7\text{N}^{-3} 1s^2 2s^2 2p^6$, т.е. на внешнем энергетическом уровне максимальное количество электронов – восемь. Такая частица может только отдавать электроны, т.е. окисляться, следовательно, проявляет только восстановительные свойства. В ионе $(\text{NO}_3)^-$ азот проявляет высшую положительную СО, равную $+5$: ${}_7\text{N}^{+5} 1s^2 2s^0 2p^0$. Такая частица может принимать электроны, т.е. восстанавливаться, поэтому проявляет только окислительные свойства. В N_2^0 и $(\text{NO}_2)^-$ промежуточные степени окисления 0 и $+3$ соответственно, поэтому эти частицы могут проявлять свойства как окислителя, так и восстановителя.

Процесс перехода:

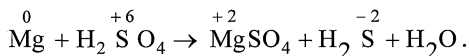
1) $N_2^0 \rightarrow NO$, CO азота повысилась от 0 до +2, атом азота отдает 2 электрона, процесс окисления.

2) $N_2^0 \rightarrow NH_3^{-3}$, CO азота понизилась от 0 до -3, процесс восстановления, принимается 3 электрона.

3) $(NO_2)^{+3} \rightarrow (NO_3)^{+5}$, CO азота повысилась от +3 до +5, процесс окисления, отдается 2 электрона.

4) $(NO_3)^{+5} \rightarrow (NH_4)^{-3}$, CO азота понизилась от +5 до -3, процесс восстановления, принимается 8 электронов.

Пример 4. Составьте уравнение окислительно-восстановительной реакции, идущей по схеме:

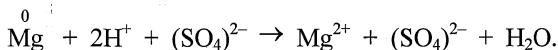


Подберите коэффициенты электронно-ионным методом.

Решение. Для подбора коэффициентов в реакциях, протекающих в растворах электролитов, удобно использовать метод электронно-ионного баланса.

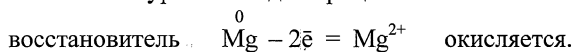
1. Из уравнения реакции видно, что Mg меняет CO от 0 до +2, т.е. он окисляется и является восстановителем. Сера изменяет CO от +6 до -2, т.е. она восстанавливается и является окислителем.

2. Записываем ионно-молекулярное уравнение реакций:



H_2SO_4 и $MgSO_4$ – сильные электролиты, H_2O – слабый электролит, H_2S – газообразное вещество.

3. Записываем уравнения для процесса окисления:



4. Уравняем число атомов магния. В левой и правой частях уравнения реакции их по одному.

5. Количество атомов уравнено, поэтому подсчитываем сумму зарядов в левой и правой частях уравнения:

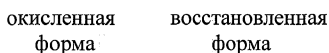
уравнение:	Mg^0	\rightarrow	Mg^{2+}
заряды	0		+2
сумма зарядов	0		+2

В левой части 2 избыточных отрицательных заряда, поэтому отнимаем 2 электрона и получаем: $Mg^0 - 2\bar{e} \rightarrow Mg^{2+}$.

6. Проверяем количество отданных электронов по изменению СО магния:

$$0 \rightarrow +2.$$

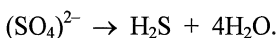
7. Записываем уравнения для процесса восстановления, на основании ионного уравнения: $(SO_4)^{2-} \rightarrow H_2S$.



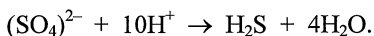
Атомов серы в правой и левой частях по одному.

Уравниваем атомы кислорода. В левой части их 4, а в правой – 0.

Избыточные 4 атома кислорода в левой части уравнения реакции образовали четыре молекулы H_2O :

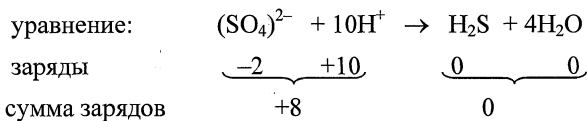


Наконец, уравниваем атомы водорода. В правой части их 10, в левой их нет. Ионно-молекулярное уравнение показывает, что они содержатся в виде H^+ ионов. Добавляем в левую часть 10 ионов H^+ :

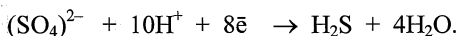


В кислой среде всегда «избыток» кислорода связывается ионами среды, каждый атом кислорода связывается двумя ионами H^+ , образуя молекулу H_2O .

8. Количество атомов всех элементов уравнено, подсчитываем сумму зарядов в правой и левой частях уравнения:

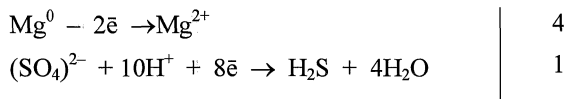


В левой части 8 избыточных положительных зарядов, поэтому добавляем сюда 8 электронов. Окончательно получается:



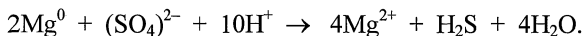
9. Проверяем число принятых электронов по изменению СО серы: $+6 \rightarrow -2$.

В итоге получаем следующую систему уравнений:



10. Находим коэффициенты для процессов окисления и восстановления, используя общее правило. Число отданных и принятых электронов равно 2 и 8. Наименьшее кратное – 8, отсюда коэффициенты: для процесса окисления 4, для процесса восстановления – 1. Проверяем: отдается (2×4) восемь электронов,

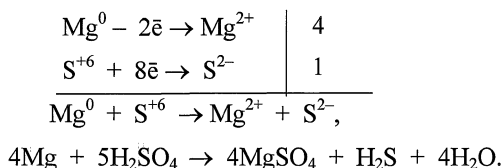
принимается также восемь. Складываем электронные уравнения процессов окисления и восстановления, умножив их на соответствующие коэффициенты, и получаем полное ионно-молекулярное уравнение реакции:



11. Перенесем полученные коэффициенты в молекулярное уравнение:



Эти же коэффициенты можно получить методом электронного баланса:

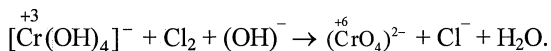


Пример 5. Расставьте коэффициенты в уравнении реакции, идущей по схеме:



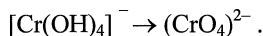
Решение.

1. Находим окислитель и восстановитель в реакции и записываем ионно-молекулярное уравнение. В него должны войти частицы, содержащие окислитель и восстановитель, частицы – продукт окисления и восстановления, а также ионы и молекулы среды, участвующие в реакции:

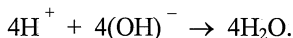


восстановитель окислитель

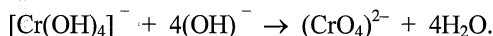
2. Записываем уравнения для процесса окисления восстановителя, в котором уравниваем число атомов хрома, кислорода и водорода:



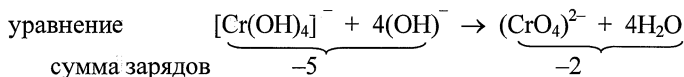
В правой и левой частях уравнения по одному атому хрома, по четыре атома кислорода. Освободившиеся четыре иона водорода в левой части уравнения связываются четырьмя ионами OH^{-} щелочной среды, образуя молекулы воды:



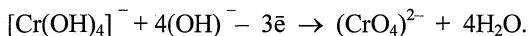
Для процесса окисления получаем:



3. Подсчитываем сумму зарядов в левой и правой частях уравнения и определим число электронов, отданных восстановителем:

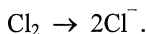


Поскольку в левой части уравнения на три отрицательных заряда больше, вычитаем три электрона:



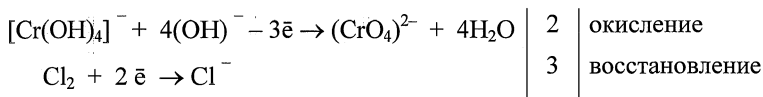
4. Проверяем правильность составления процесса окисления по СО хрома: хром меняет СО от +3 до +6, следовательно, хром отдает три электрона.

1. Записываем уравнение для процесса восстановления:

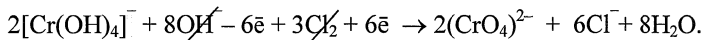


Хлор меняет СО от 0 до -1, т.е. каждый атом хлора принимает по одному электрону: $\text{Cl}_2 + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{Cl}^-$.

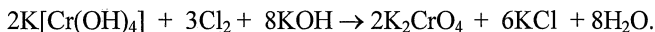
Получаем систему уравнений:



Умножив уравнения процессов окисления и восстановления на подобранные коэффициенты и сложив их, получаем ионно-молекулярное уравнение окислительно-восстановительной реакции:

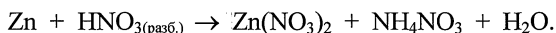
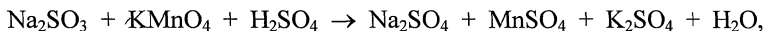


Полученные коэффициенты переносим в молекулярное уравнение:



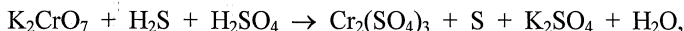
КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

181. Реакции протекает по схемам:



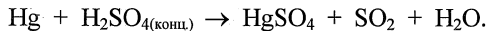
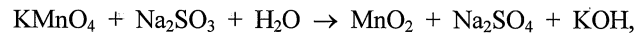
Составьте электронные уравнения. Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций электронно-ионным методом. Для каждой реакции укажите, какое вещество является окислителем, какое восстановителем, какое вещество окисляется, какое восстанавливается.

182. См. формулировку вопроса задачи № 181.

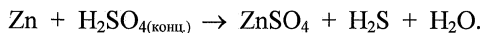
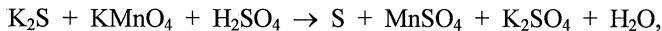




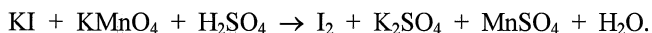
183. См. формулировку вопроса задачи № 181.



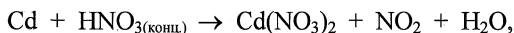
184. См. формулировку вопроса задачи № 181.



185. См. формулировку вопроса задачи № 181.



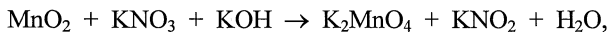
186. См. формулировку вопроса задачи № 181.



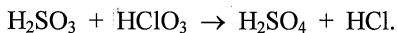
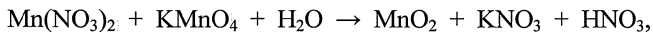
187. См. формулировку вопроса задачи № 181.



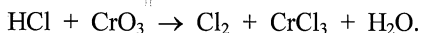
188. См. формулировку вопроса задачи № 181.



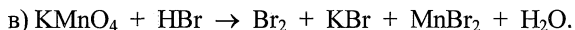
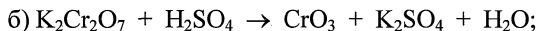
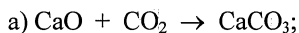
189. См. формулировку вопроса задачи № 181.



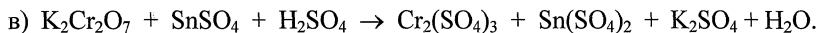
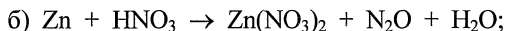
190. См. формулировку вопроса задачи № 181.



191. Определите, какие из перечисленных ниже реакций являются окислительно-восстановительными и расставьте в них коэффициенты электронно-ионным методом:



192. Определите, какие из перечисленных ниже реакций являются окислительно-восстановительными и расставьте в них коэффициенты электронно-ионным методом:



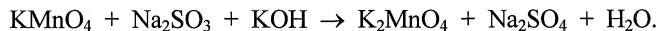
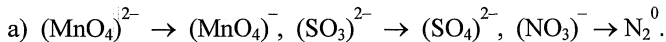
193. Составьте электронные уравнения и укажите, какой процесс – окисления или восстановления происходит при следующих превращениях:



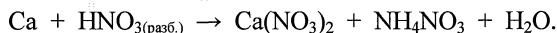
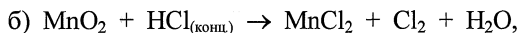
б) На основании электронных уравнений расставьте коэффициенты электронно-ионным методом в уравнениях реакций, идущих по схемам:



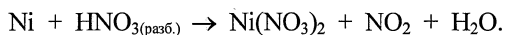
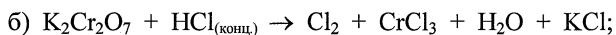
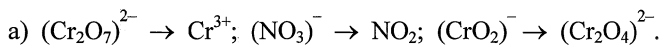
194. См. формулировку задачи № 193.



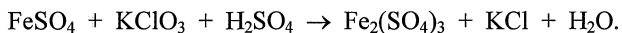
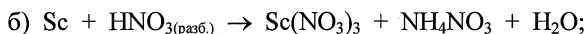
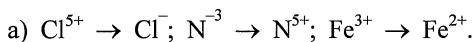
195. См. формулировку задачи № 193.



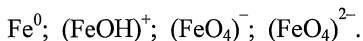
196. См. формулировку задачи № 193.



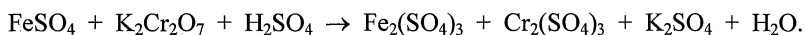
197. См. формулировку задачи № 193.



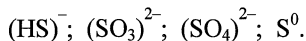
198. а) Определите степени окисления железа в следующих частицах:



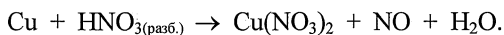
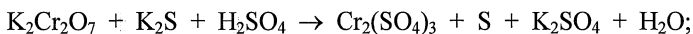
б) На основании электронных уравнений, расставьте коэффициенты электронно-ионным методом в уравнении реакции, идущей по схеме:



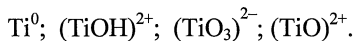
199. а) Определите степени окисления серы в следующих частицах:



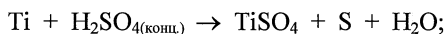
б) На основании электронных уравнений, расставьте коэффициенты электронно-ионным методом в уравнениях реакций, идущих по схемам:



200. а) Определите степени окисления титана в следующих частицах:



б) На основании электронных уравнений, расставьте коэффициенты в уравнениях реакций, идущих по схемам:



11. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ И ЭДС

При изучении этого раздела рекомендуется проработать следующие вопросы: понятие об электродных потенциалах; гальванические элементы (ГЭ); электродвижущая сила гальванического элемента (ЭДС) и ее измерение; стандартный водородный электрод и водородная шкала потенциалов; уравнение Нернста; потенциалы металлических, газовых и окислительно-восстановительных электродов; кинетика электродных процессов; электрохимическая и концентрационная поляризация [1– 4].

Гальванический элемент – электрохимическая система, состоящая из электродов, погруженных в раствор электролитов и соединенных между собой металлическим проводником, образующим внешнюю цепь элемента.

В основе работы гальванического элемента лежат процессы, происходящие на границе металлический электрод – электролит, в результате которых образуется двойной электрический слой. За счет двойного электрического слоя возникает скачок потенциала, называемого электродным. Величина электродного потенциала металла является количественной характеристикой его активности. Для того, чтобы можно было сравнивать активность различных металлов вводится понятие стандартного электродного потенциала φ^0 . Чем более отрицательное значение имеет потенциал металла, тем более сильными восстановительными способностями обладает этот металл. И наоборот, чем более положительнее потенциал металлического электрода, тем более сильными окислительными способностями обладают ионы.

Величина потенциала металлического электрода зависит от температуры, активности ионов и рассчитывается по уравнению Нернста

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}|\text{Me}}^i = \varphi_{\text{Me}^{n+}|\text{Me}}^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln a_{\text{Me}^{n+}},$$

где $\varphi_{\text{Me}^{n+}|\text{Me}}^0$ – стандартный электродный потенциал, измеренный относительно водородного электрода при стандартных условиях ($T = 298 \text{ К}$; $a_{\text{Me}^{n+}} = 1 \text{ моль/л}$, $P = 1 \text{ атм}$) (табл. П9 приложения);

R – универсальная газовая постоянная;

T – абсолютная температура, К;

n – число электронов, участвующих в процессе;

F – постоянная Фарадея, равная 96 548 Кл/моль;

$a_{\text{Me}^{n+}}$ – активность ионов металла в растворе, моль/л.

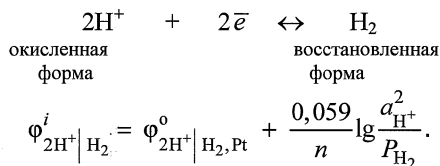
После подстановки значений постоянных и перевода натурального логарифма в десятичный формула Нернста приобретает вид:

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}|\text{Me}}^i = \varphi_{\text{Me}^{n+}|\text{Me}}^o + \frac{0,059}{n} \lg a_{\text{Me}^{n+}}$$

Потенциалы водородного и кислородного электродов, являющиеся газовыми электродами, зависят от рН раствора и парциального давления. Потенциалы этих электродов приведены в табл. 10.

Пример 1. Вычислите электродный потенциал водородного электрода в нейтральной среде при $P_{\text{H}_2} = 1$ атм.

Решение. Электродный потенциал водородного электрода определяется по уравнению Нернста, исходя из схемы электродного процесса:



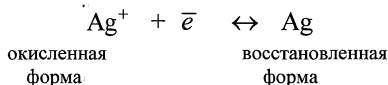
Активность ионов водорода в нейтральной среде $a_{\text{H}^+} = 10^{-7}$ и $\varphi_{2\text{H}^+|\text{H}_2, \text{Pt}}^o = 0$,

$$\text{тогда } \varphi_{2\text{H}^+|\text{H}_2}^i = 0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{(10^{-7})^2}{1} = -0,413 \text{ В.}$$

Полученное значение $\varphi_{2\text{H}^+|\text{H}_2}^i$ сравните с табличным (табл. 10 приложения).

Пример 2. Серебряный электрод опущен в раствор нитрата серебра AgNO_3 с активностью ионов $a_{\text{Ag}^+} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Вычислите электродный потенциал.

Решение. Электродный процесс:

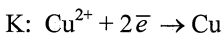
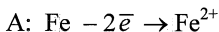


Электродный потенциал серебра рассчитывается по уравнению Нернста:

$$\varphi_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^i = \varphi_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^o + \frac{0,059}{1} \lg a_{\text{Ag}^+} = 0,8 + 0,059 \cdot \lg 10^{-2} = 0,682 \text{ В.}$$

Пример 3. Составьте схему гальванического элемента, состоящего из железного и медного электродов, опущенных в растворы собственных солей. Напишите ионно-электронные уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС этого ГЭ, если активности ионов в соответствующих растворах следующие: $a_{\text{Fe}^{2+}} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, а $a_{\text{Cu}^{2+}} = 1,0$ моль/л.

Решение. Ионно-электронные уравнения электродных процессов:



Железный электрод является анодом, так как его стандартный электродный потенциал ($\varphi_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}}^{\circ} = -0,44 \text{ В}$) меньше, чем стандартный потенциал медного электрода ($\varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^{\circ} = +0,34 \text{ В}$) (табл. 9 приложения).

Схема данного в условии гальванического элемента имеет вид:



Определяем ЭДС элемента:

$$\text{ЭДС} = \varphi_{\text{K}}^i - \varphi_{\text{A}}^i$$

Электродный потенциал анода определяем по уравнению Нернста, а потенциал катода является стандартной величиной:

$$\varphi_{\text{A}} = \varphi_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}}^i = \varphi_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg a_{\text{Fe}^{2+}} = -0,44 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-2} = -0,499 \text{ В.}$$

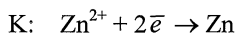
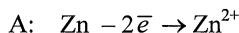
$$\text{ЭДС} = 0,34 - (-0,499) = 0,839 \text{ В.}$$

Пример 4. Схема гальванического элемента имеет вид:

(-) Zn | ZnCl₂ || ZnCl₂ | Zn (+). Рассчитайте ЭДС этого элемента, если в одном полу-элементе активность ионов цинка 0,001 моль/л, а в другом – 0,01 моль/л. Напишите уравнения анодного и катодного процессов.

Решение. В условии задачи дан концентрационный гальванический элемент. В таком элементе катодом будет цинк, опущенный в раствор соли с более высокой активностью ионов $\text{Zn}^{2+} = 0,01 \text{ моль/л}$.

Уравнение электродных процессов:



Определяем ЭДС элемента:

$$\text{ЭДС} = \varphi_{\text{K}}^i - \varphi_{\text{A}}^i.$$

Электродные потенциалы находим по уравнению Нернста:

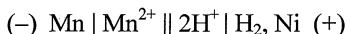
$$\varphi_{\text{Me}^{n+}|\text{Me}}^i = \varphi_{\text{Me}^{n+}|\text{Me}}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg a_{\text{Me}^{n+}},$$

$$\varphi_{\text{K}} = \varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^i = \varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg a_{\text{Zn}^{2+}} = -0,76 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-2} = -0,819 \text{ В;}$$

$$\varphi_A = \varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^i = \varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{\text{Zn}^{2+}} = -0,76 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-3} = -0,848 \text{ В};$$

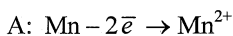
$$\text{ЭДС} = \varphi_K^i - \varphi_A^i = -0,819 - (-0,848) = 0,029 \text{ В}.$$

Пример 5. Для гальванического элемента:



напишите уравнения электродных процессов и рассчитайте реальную ЭДС с учетом перенапряжения выделения водорода, если активность ионов марганца $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, а ионов водорода 1,0 моль/л (при $P_{\text{H}_2} = 1$ атм).

Решение. Уравнения электродных процессов:



При работе гальванического элемента ЭДС и ток уменьшаются. Это связано с изменениями электродных потенциалов анода и катода. Изменение электродных потенциалов, приводящее к уменьшению ЭДС и силы тока, называется поляризацией.

Различают три вида поляризации: газовую, концентрационную и электрохимическую. Разность между равновесным потенциалом электрода и его потенциалом в том же растворе при прохождении электрического тока, называется перенапряжением (табл. 11 приложения).

В условиях данной задачи перенапряжение выделения водорода на катоде $\eta_{\text{H}_2(\text{Ni})} = 0,30$ В (табл. 11 приложения), а электродный потенциал водородного электрода в кислой среде при давлении водорода 1 атм принят равным нулю: $\varphi_{2\text{H}^+|\text{H}_2, \text{Pt}}^0 = 0$. Потенциал катода с учетом перенапряжения $\varphi_K^i = \varphi_K - \eta_K$ определяется:

$$\varphi_K^i = \varphi_{2\text{H}^+|\text{H}_2, \text{Pt}}^0 - \eta_{\text{H}_2(\text{Ni})} = 0 - 0,30 = -0,30 \text{ В}.$$

Электродный потенциал анода определяем по формуле $\varphi_A^i = \varphi_A + \eta_A$. Так как перенапряжение металла на металле условно принято равным нулю, то $\varphi_A^i = \varphi_A$.

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}|\text{Me}}^i = \varphi_{\text{Me}^{n+}|\text{Me}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{\text{Me}^{n+}},$$

$$\varphi_A = \varphi_{\text{Mn}^{2+}|\text{Mn}}^i = \varphi_{\text{Mn}^{2+}|\text{Mn}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{\text{Mn}^{2+}} = -1,18 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-2} = -1,239 \text{ В};$$

$$\text{ЭДС} = -0,30 - (-1,239) = 0,939 \text{ В}.$$

Пример 6. Вычислите величину потенциала окислительно-восстановительного электрода $\text{Pt} | \text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}$. Реакция восстановления $\text{Sn}^{4+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Sn}^{2+}$ протекает в растворе с активностями ионов $a_{\text{Sn}^{4+}} = 0,1$ моль/л, $a_{\text{Sn}^{2+}} = 0,001$ моль/л.
 $\varphi_{\text{Sn}^{4+}|\text{Sn}^{2+}}^{\circ} = +0,15 \text{ В}$.

Решение. Потенциал окислительно-восстановительного электрода определяется по уравнению:

$$\varphi_{\text{Sn}^{4+}|\text{Sn}^{2+}(\text{Pt})}^i = \varphi_{\text{Sn}^{4+}|\text{Sn}^{2+}(\text{Pt})}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{Sn}^{4+}}}{a_{\text{Sn}^{2+}}}.$$

Тогда $\varphi_{\text{Sn}^{4+}|\text{Sn}^{2+}(\text{Pt})}^i = +0,15 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{10^{-1}}{10^{-3}} = 0,029 \text{ В}$.

Пример 7. Железный электрод в растворе своей соли имеет электродный потенциал $\varphi_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}}^i = -0,47 \text{ В}$. Вычислите активность ионов в растворе, моль/л.

Решение. Определяем активность ионов железа, используя уравнение Нернста:

$$\varphi_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}}^i = \varphi_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg a_{\text{Fe}^{2+}},$$

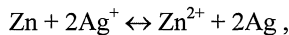
так как $\varphi_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}}^{\circ} = -0,44 \text{ В}$ (табл. 9 приложения), а $n = 2$, то

$$-0,47 = -0,44 + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Fe}^{2+}};$$

$$-0,47 = -0,44 + 0,295 \lg a_{\text{Fe}^{2+}};$$

$$\lg a_{\text{Fe}^{2+}} = -\frac{0,03}{0,295} = -1,017 \text{ В}, \quad a_{\text{Fe}^{2+}} = 0,096 \text{ моль/л}.$$

Пример 8. Вычислите стандартную ЭДС гальванического элемента, в котором установилось равновесие:



если $\Delta G_{298}^{\circ}(\text{Zn}^{2+}) = -146,5 \text{ кДж/моль}$, а $\Delta G_{298}^{\circ}(\text{Ag}^+) = 77,2 \text{ кДж/моль}$.

Решение. Стандартная ЭДС гальванического элемента определяется по уравнению:

$$-\text{ЭДС} = -\frac{\Delta G_{p-\text{цпп}}^{\circ}}{nF},$$

где nF – количество электричества, которое теоретически можно получить при электрохимическом превращении одного моля вещества;

F – постоянная Фарадея ($F = 96,548$ кДж/В · моль), или $F \approx 96\,500$ Кл/моль,

n – количество электронов, участвующих в процессе, для нашего ГЭ $n = 2$;

$\Delta G_{p-цпи}^{\circ}$ – стандартная энергия Гиббса данной реакции равна:

$$\Delta G_{p-цпи}^{\circ} = [2 \cdot \Delta G_{298}^{\circ}(\text{Ag}) + \Delta G_{298}^{\circ}(\text{Zn}^{2+})] - [2 \cdot \Delta G_{298}^{\circ}(\text{Ag}^{+}) + \Delta G_{298}^{\circ}(\text{Zn})].$$

Так как стандартные энергии Гиббса образования простых веществ цинка и серебра равны нулю, то подставляя числовые значения величин, находим:

$$\Delta G_{p-цпи}^{\circ} = -146,5 - 2 \cdot 77,2 = -300,9 \text{ кДж.}$$

$$\text{ЭДС} = -\frac{-300,9 \cdot 10^3}{193,1 \cdot 10^3} = 1,56 \text{ В.}$$

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

201. Составьте схему, напишите ионно-электронные уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС цинко-магниевого гальванического элемента, в котором активность ионов цинка $a_{\text{Zn}^{2+}} = 1 \cdot 10^{-1}$ моль/л, а активность ионов магния $a_{\text{Mg}^{2+}} = 1,0$ моль/л.

Ответ: 1,571 В.

202. Для гальванического элемента $(-) \text{Cr} | \text{Cr}^{3+} || 2\text{H}^{+} | \text{H}_2, \text{Fe} (+)$ напишите уравнения электродных процессов и рассчитайте реальную ЭДС с учетом перенапряжения выделения водорода, если активность ионов хрома $a_{\text{Cr}^{3+}} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, а ионов водорода $a_{\text{H}^{+}} = 1,0$ моль/л (при $P_{\text{H}_2} = 1$ атм).

Ответ: 0,419 В.

203. Алюминиевая и медная пластины соединены внешним проводником и опущены в раствор серной кислоты. Составьте схему гальванического элемента и напишите ионно-электронные уравнения электродных процессов, протекающих на аноде и на катоде.

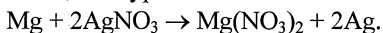
204. Вычислите электродный потенциал водородного электрода в кислой среде при $P_{\text{H}_2} = 2$ атм и $[\text{H}^{+}] = 1$ моль/л.

Ответ: $-9 \cdot 10^{-3}$ В.

205. Составьте схему, напишите ионно-электронные уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС железно-ртутного гальванического элемента, в котором активность ионов железа $a_{\text{Fe}^{2+}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, а активность ионов ртути $a_{\text{Hg}^{2+}} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Ответ: 1,319 В.

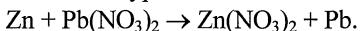
206. Составьте схему гальванического элемента, в основе которого лежит химическая реакция, протекающая по уравнению:



Напишите ионно-электронное уравнение электродных процессов и вычислите ЭДС этого элемента, если активность ионов магния $a_{\text{Mg}^{2+}} = 0,01$ моль/л, а ионов серебра $a_{\text{Ag}^+} = 0,001$ моль/л.

Ответ: 3,043 В.

207. Составьте схему гальванического элемента, в основе которого лежит химическая реакция, протекающая по уравнению:



Напишите ионно-электронное уравнение электродных процессов и вычислите ЭДС этого элемента, если активность ионов цинка $a_{\text{Zn}^{2+}} = 0,001$ моль/л, а ионов свинца $a_{\text{Pb}^{2+}} = 0,01$ моль/л.

Ответ: 0,659 В.

208. Вычислите величину потенциала окислительно-восстановительного электрода $\text{Pt} | \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$ если $\varphi_{\text{Fe}^{3+} | \text{Fe}^{2+}}^0 = + 0,77$ В, а активности ионов железа в растворе соответственно равны $a_{\text{Fe}^{3+}} = 0,001$ моль/л и $a_{\text{Fe}^{2+}} = 0,1$ моль/л.

Ответ: 0,652 В.

209. Алюминиевый электрод в растворе соли имеет электродный потенциал $\varphi_{\text{Al}^{3+} | \text{Al}}^0 = -1,66$ В. Вычислите активность ионов Al^{3+} , моль/л.

Ответ: 0,095 моль/л.

210. Какой гальванический элемент называется концентрационным? Составьте схему, напишите ионно-электронные уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС гальванического элемента, состоящего из двух медных электродов, опущенных в растворы сульфата меди CuSO_4 с активностью ионов меди в первом растворе $a_{\text{Cu}^{2+}} = 0,01$ моль/л и с $a_{\text{Cu}^{2+}} = 0,001$ моль/л во втором.

Ответ: 0,029 В.

211. Составьте схемы двух гальванических элементов, в одном из которых цинк был бы катодом, а в другом – анодом. Напишите для каждого из этих элементов ионно-электронные уравнения реакций, протекающих на катоде и аноде.

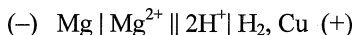
212. При какой активности ионов Mn^{2+} (моль/л) потенциал марганцевого электрода будет на 0,018 В меньше его стандартного электродного потенциала?

Ответ: 0,25 моль/л.

213. Потенциал медного электрода в растворе хлорида меди CuCl_2 составил 97% от величины его стандартного электродного потенциала. Чему равна активность ионов $a_{\text{Cu}^{2+}}$, (моль/л)?

Ответ: 0,46 моль/л.

214. Для гальванического элемента



напишите уравнения электродных процессов и рассчитайте реальную ЭДС с учетом перенапряжения выделения водорода, если активность ионов магния $a_{\text{Mg}^{2+}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, а ионов водорода $a_{\text{H}^+} = 1,0$ моль/л (при $P_{\text{H}_2} = 1$ атм).

Ответ: 1,968 В.

215. Вычислите ЭДС гальванического элемента, в котором при 298 К установилось равновесие: $\text{Mg} + \text{Cd}^{2+} \leftrightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{Cd}$, если активность ионов магния $a_{\text{Mg}^{2+}} = 0,01$ моль/л, а ионов кадмия $a_{\text{Cd}^{2+}} = 0,1$ моль/л. Напишите уравнения электродных процессов.

Ответ: 1,99 В.

216. Вычислите стандартную ЭДС гальванического элемента, в котором установилось равновесие: $\text{Fe} + \text{Cu}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}$, если известно, что $\Delta G_{298}^{\circ}(\text{Cu}^{2+}) = +66,2$ кДж/моль, а $\Delta G_{298}^{\circ}(\text{Fe}^{2+}) = -84,8$ кДж/моль.

Ответ: 0,78 В.

217. Составьте схему, напишите ионно-электронные уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС железо-медного гальванического элемента, в котором активность ионов железа $a_{\text{Fe}^{2+}} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, а активность ионов меди $a_{\text{Cu}^{2+}} = 1$ моль/л.

Ответ: 0,839 В

218. Вычислите ЭДС гальванического элемента, в котором при 298 К установилось равновесие: $\text{Cd} + \text{Cu}^{2+} \leftrightarrow \text{Cd}^{2+} + \text{Cu}$, если активность ионов магния $a_{\text{Cu}^{2+}} = 10^{-3}$ моль/л, а ионов кадмия $a_{\text{Cd}^{2+}} = 10^{-2}$ моль/л. Напишите уравнения электродных процессов.

Ответ: 0,709 В.

219. Вычислите ЭДС гальванического элемента, в котором при 298 К установилось равновесие: $2\text{Na} + \text{H}_2\text{O}_{(г)} + 1/2\text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{NaOH}_{(к)}$, если $\Delta G_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) = -228,76$ кДж/моль, а $\Delta G_{298}^{\circ}(\text{NaOH}) = -380,46$ кДж/моль.

Ответ: 2,76 В.

220. Вычислите величину потенциала окислительно-восстановительного электрода $\text{Pt} | \text{Co}^{3+}, \text{Co}^{2+}$ с активностями ионов кобальта $a_{\text{Co}^{2+}} = 1$ моль/л и $a_{\text{Co}^{3+}} = 0,001$ моль/л, если $\varphi_{\text{Co}^{3+} | \text{Co}^{2+}}^{\circ} = +1,8 \text{ В}$.

Ответ: 1,977 В.

12. КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ

При изучении этого раздела повторите теоретический материал по теме «Гальванические элементы» и проработайте следующие вопросы: определение и классификация коррозионных процессов; химическая коррозия; электрохимическая коррозия; защита металлов от коррозии [1–4].

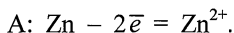
Пример 1. Показать какие из ниже перечисленных металлов: а) Zn; б) Fe; в) Hg; г) Cd; д) Ag – способны подвергаться коррозии в соляной кислоте.

Решение. Коррозия должна протекать по электрохимическому механизму, т.к. соляная кислота проводит электрический ток. Данная кислота за счет ионов H^+ выступает в роли окислителя. Определяем возможность коррозии, сравнивая электродные потенциалы всех перечисленных выше металлов (из табл. П9) с электродным потенциалом окислителя. При $\text{pH} = 0$ (кислая среда) и давлении водорода равном 1 атм $\varphi_{2\text{H}^+ | \text{H}_2}^{\circ} = 0$ (см. табл. П10).

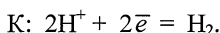
Следовательно, коррозии будут подвергаться все металлы, у которых $\varphi_{\text{Me}^{n+} | \text{Me}}^{\circ} < 0$. Это Zn, Fe и Cd. Устойчивы к кислотной коррозии будут Hg и Ag.

В качестве примера рассмотрим, какие процессы будут протекать при коррозии цинка в соляной кислоте.

Процесс окисления (на анодных участках):



Процесс восстановления (на катодных участках):



Анодные и катодные участки располагаются на поверхности цинка. Скорость анодного процесса связана со скоростью катодного. Так как скорость катодного процесса мала, о чем говорит большая величина перенапряжения выделения водорода на цинке ($\eta_{\text{H}_2(\text{Zn})} = 0,83 \text{ В}$), то чистый цинк растворяется в кислоте медленно.

Пример 2. В чем сущность протекторной защиты металлов от коррозии? Какие из металлов Zn, Cr, Sn, Cu можно использовать в качестве протектора при защите от коррозии детали из железа во влажной атмосфере?

Решение. Сущность протекторной защиты металлов от коррозии заключается в том, что защищаемый металл соединяют с другим металлом, имеющим более отрицательный электродный потенциал. В этом случае более активный металл является анодом и подвергается окислению, а защищаемый металл является катодом и не окисляется.

Из табл. П9 приложения находим значения $\varphi_{\text{Me}^{n+}|\text{Me}}^{\circ}$:

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^{\circ} = -0,76 \text{ В}; \quad \varphi_{\text{Cr}^{3+}|\text{Cr}}^{\circ} = -0,74 \text{ В}; \quad \varphi_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}}^{\circ} = -0,44 \text{ В};$$

$$\varphi_{\text{Sn}^{2+}|\text{Sn}}^{\circ} = -0,14 \text{ В}; \quad \varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^{\circ} = +0,34 \text{ В}.$$

Следовательно, цинк и хром можно использовать для протекторной защиты изделия из железа:

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^{\circ} < \varphi_{\text{Cr}^{3+}|\text{Cr}}^{\circ} < \varphi_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}}^{\circ} < \varphi_{\text{Sn}^{2+}|\text{Sn}}^{\circ} < \varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^{\circ}.$$

Пример 3. Какие металлы можно использовать в качестве анодного и катодного покрытий для изделия из меди? Какое покрытие называется анодным, а какое – катодным?

Решение. Покрытие называется анодным, если величина электродного потенциала металла более отрицательна по отношению к потенциалу защищаемого металла. Металл, применяемый в качестве катодного покрытия, имеет более положительную величину электродного потенциала по отношению к потенциалу защищаемого металла.

Анодные покрытия для меди: Al, Zn, Cr, Cd.

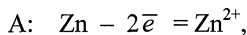
Катодные покрытия для меди: Ag, Pd, Pt.

Пример 4. Показать какие процессы протекают при коррозии цинка в контакте с железом в соляной кислоте. Условия те же, что и в примере 1.

Решение. На поверхности раздела металл-раствор имеются участки металлического цинка и металлического железа. Определим, какой металл легче окисляется. С термодинамической точки зрения цинк легче окисляется, чем железо, что показывает сравнение их электродных потенциалов:

$$\varphi_{\text{Fe}^{2+}|\text{Fe}}^{\circ} = -0,44 \text{ В}, \quad \varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^{\circ} = -0,76 \text{ В (табл. 9)}.$$

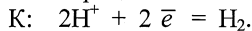
Поэтому процесс окисления (анодный процесс) локализуется на поверхности цинка:



что приводит к его разрушению.

Наиболее сильный окислитель – ион H^+ из раствора. Сравним электродные потенциалы окислителя и восстановителя $\varphi_{2H^+|H_2}^{\circ} = 0 \text{ В} > \varphi_{Zn^{2+}|Zn}^{\circ} = -0,76 \text{ В}$,

т.е. что процесс коррозии возможен. Процесс восстановления (катодный процесс):



Определим, где располагаются катодные участки. Процесс выделения водорода локализуется там, где он протекает с наибольшей скоростью, то есть где наименьшее перенапряжение водорода. Сравним η_{H_2} на железе и на цинке: $\eta_{H_2(Fe)} = 0,36 \text{ В}$, $\eta_{H_2(Zn)} = 0,83 \text{ В}$ (см. табл. П11 приложения). Следовательно, катодный процесс локализуется на железе. Скорость катодного процесса на железе больше, чем на цинке, поэтому общая скорость коррозии цинка, содержащего примеси железа, намного больше, чем чистого цинка.

Пример 5. Стальное изделие (основа железо) покрыто оловом. Какой из металлов будет подвергаться коррозии: а) в кислой среде на воздухе; б) во влажном воздухе при нарушении покрытия? Составьте схемы коррозионных гальванических элементов и напишите электронные уравнения электродных процессов.

Решение. Из табл. 9 находим стандартные электродные потенциалы:

$\varphi_{Fe^{2+}|Fe}^{\circ} = -0,44 \text{ В} > \varphi_{Sn^{2+}|Sn}^{\circ} = -0,14 \text{ В}$. Следовательно, при нарушении покрытия как в кислой среде, так и во влажном воздухе, будет корродировать железо. Проверим это соответствующим расчетом.

а) *кислая среда*

Электродные потенциалы анодного и катодного процесса оценим, исходя из условия задачи, активность ионов металлов в растворах электролитов примем $a_{Me^{n+}} < 10^{-6}$ моль/л, а перенапряжение выделения водорода на данных электродах в кислой среде соответственно равны $\eta_{H_2(Fe)} = 0,36 \text{ В}$ и $\eta_{H_2(Sn)} = 0,63 \text{ В}$ (табл. П11 приложения).

$$\varphi_{Fe^{2+}|Fe}^i = \varphi_{Fe^{2+}|Fe}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg a_{Fe^{2+}} = -0,44 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-6} = -0,617 \text{ В}.$$

$$\text{На Me: } \varphi_{2H^+|H_2, Me} = \varphi_{2H^+|H_2}^{\circ} - \eta_{H_2}(Me) = 0,186 - \eta_{H_2}(Me)$$

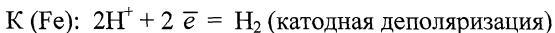
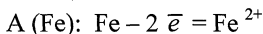
В кислой среде на воздухе $\varphi_{2H^+|H_2}^{\circ} = 0,186 \text{ В}$, так как парциальное давление водорода в воздухе не 1 атм, а равно $p_{H_2} = 5 \cdot 10^{-7}$ атм.

$$\text{На железе: } \varphi_{K_1} = 0,186 - 0,36 = -0,174 \text{ В};$$

$$\text{на олове: } \varphi_{K_2} = 0,186 - 0,63 = -0,444 \text{ В}.$$

Термодинамически более вероятна локализация катодного процесса на поверхности Fe, т.к. $\eta_{\text{H}_2(\text{Fe})} < \eta_{\text{H}_2(\text{Sn})}$. Значит, в растворе кислоты существует коррозионный гальванический элемент: $(-) \text{Fe} | \text{H}^+ | (\text{Sn} - \text{Fe}) (+)$.

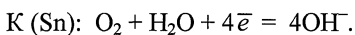
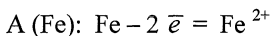
Электронные уравнения электродных процессов:



б) *влажный воздух (атмосферная коррозия)*

Катодный процесс описывается уравнением: $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} = 4\text{OH}^-$ (кислородная деполяризация). В предложенных условиях процесс с кислородной деполяризацией будет локализован на Sn. В этом случае возникнет гальванический элемент: $(-) \text{Fe} | \text{O}_2, \text{H}_2\text{O} | \text{Sn} (+)$.

Электронные уравнения электродных процессов:



КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

221. Стальное изделие (основа – железо) покрыто цинком. Какой из металлов будет окисляться при коррозии в кислой среде и влажном воздухе при нарушении покрытия? Напишите электронные уравнения на аноде и катоде.

222. Изделия из луженого и оцинкованного железа эксплуатируются в атмосфере влажного воздуха. Составьте схемы коррозионных микрогальванических элементов и напишите электронные уравнения электродных процессов при нарушении покрытий.

223. Алюминиевая пластинка опущена в разбавленный раствор серной кислоты. Начавшееся выделение водорода быстро прекращается. Если к алюминиевой пластинке в растворе кислоты прикоснуться серебряной пластинкой, то на последней начнется бурное выделение водорода. Поясните этот процесс, составьте электронные уравнения реакций, протекающих на аноде и катоде.

224. Какие металлы: Fe, Ag, Pd, At можно использовать в качестве протектора при защите от коррозии детали из меди (Cu) эксплуатируемой в морской воде? В чем сущность протекторной защиты металлов от коррозии?

225. Напишите уравнения катодного процесса, протекающего при коррозии изделия из бронзы (Cu + Sn + Pb) во влажном воздухе. Составьте схему коррозионного гальванического элемента.

226. Укажите ряд металлов, которые можно использовать в качестве катодного и анодного покрытий для изделия из железа. Какое покрытие называется анодным, а какое – катодным?

227. В раствор хлороводородной (соляной) кислоты опустили железную пластинку, частично покрытую никелем. В каком случае процесс коррозии железа протекает интенсивнее? Составьте схемы коррозионных гальванических элементов и напишите электронные уравнения электродных процессов.

228. Две железные пластинки, частично покрытые одна цинком, другая серебром, находятся во влажном воздухе. На какой из этих пластинок быстрее образуется ржавчина? Почему? Напишите электронные уравнения анодного и катодного процессов коррозии пластинок. Укажите продукты коррозии.

229. Напишите электронные уравнения процесса коррозии луженого железа (Fe – Sn) в нейтральной водной среде при свободном доступе воздуха. Целостность покрытия нарушена.

230. Стальное изделие (основа – железо) покрыли оловом. Какое это покрытие – анодное или катодное? Напишите электронные уравнения электродных процессов коррозии при нарушении покрытия во влажном воздухе и кислой среде (соляная кислота). Укажите продукты коррозии.

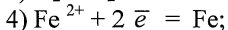
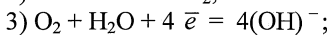
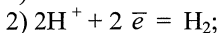
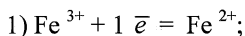
231. Как протекает атмосферная коррозия стального изделия (основа – железо), покрытого слоем кадмия в случае нарушения покрытия? Напишите электронные уравнения электродных процессов. Укажите продукты коррозии.

232. Лопатки паровых турбин изготовлены из конструкционной стали (основа – железо), содержащей марганец, олово, медь, эксплуатируются во влажной атмосфере. Используя значения стандартных электродных потенциалов, определите, какая составляющая стали будет корродировать в первую очередь. Напишите электронные уравнения электродных процессов.

233. Резьбовое крепежное изделие из инструментальной стали (основа – железо), содержащей кобальт и медь, покрыто цинком. Напишите электронные уравнения анодного и катодного процессов коррозии во влажном воздухе. К какому типу (анодному или катодному) относительно основного металла относится это покрытие?

234. Изделие из сплава железа с хромом, легированного марганцем, эксплуатируется в кислой среде. Какая составляющая сплава будет корродировать в первую очередь? Напишите электронные уравнения процессов на аноде и катоде.

235. Какой из процессов:



протекает на катодных участках при коррозии железных изделий в атмосферных условиях?

236. Стальной сосуд (основа железо) покрытый серебром имеет глубокие царапины. Напишите электронные уравнения процессов на аноде и катоде при коррозии сосуда в растворе соляной кислоты. Какой металл растворяется при коррозии? Какое это покрытие анодное или катодное?

237. Какие из частиц: Al^{3+} ; O_2 ; H^{+} ; Cu будут принимать электроны при коррозии алюминиевых деталей с медными включениями в кислой среде? Составьте схему коррозионного гальванического элемента и напишите электронные процессы на аноде и катоде.

238. Корпус водяного насоса из сплава марки АЛ 19 (основа – алюминий), содержащего титан, цинк и марганец, эксплуатируется во влажной атмосфере. Какая составляющая сплава будет корродировать в первую очередь? Напишите электронные уравнения электродных процессов.

239. На стальное изделие (основа – железо) нанесено многослойное покрытие (Ni , Cu , Ag). Целостность покрытия нарушена. Какой из металлов будет корродировать в первую очередь?

240. В контакте с какими из ниже приведенных металлов никель будет корродировать: Zn , Fe , Cu , Ag ?

13. ЭЛЕКТРОЛИЗ

Для решения задач, посвященных электролизу, необходимо иметь ясное представление об окислительно-восстановительных реакциях, электродах и электродных потенциалах, об электродных процессах окисления и восстановления, поляризационных явлениях на электродах, уметь рассчитывать величину электродных потенциалов по условиям электрохимического процесса с учетом поправок на электрохимическое перенапряжение [1–4].

Электролиз – это окислительно-восстановительный процесс, протекающий на электродах при пропускании электрического тока через раствор или расплав электролита. При этом в раствор помещают как минимум два электрода. Один из них подсоединен к положительному полюсу источника тока и служит ано-

дом, а другой – к отрицательному и служит катодом, на поверхности которого происходит восстановление.

Для того чтобы ток непрерывно протекал в цепи на границе раздела металл – электролит, должны протекать электрохимические процессы: прием электронов на катоде и отдача электронов на аноде.

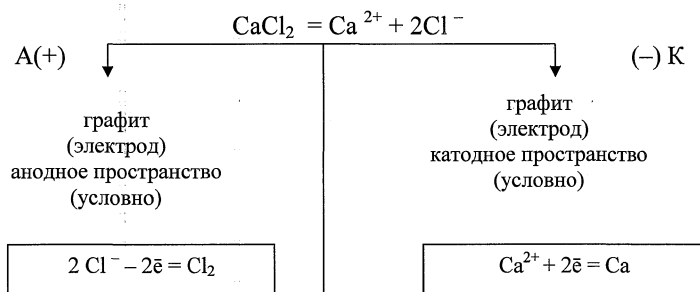
Пример 1. Какие процессы происходят на графитовых электродах при электролизе расплава CaCl_2 ? Рассчитайте величину U_T (теоретическое напряжение разложения), необходимое для проведения электролиза. Электроды графитовые $\Delta G_{\text{разл.}}^{\circ}(\text{CaCl}_2) = 435,7 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}$ при $T = 1050 \text{ К}$.

Решение. Большое влияние на протекание процессов электролиза оказывает природа электродов и, прежде всего, анодов. Различают нерастворимые и растворимые аноды. Рассмотрение электрохимических процессов электролиза следует начинать с процессов окисления на аноде, т.к. возможно его растворение (окисление) и переход ионов в катодное пространство и восстановление их на катоде.

Нерастворимые (инертные) аноды изготавливают из угля, графита, Pt, Au. При электролизе нерастворимые электроды не посылают электронов во внешнюю цепь, электроны посылаются в результате окисления анионов или молекул воды при электролизе водных растворов электролитов.

При рассмотрении процессов электролиза введем условные обозначения: вертикальной чертой разделим анодное и катодное пространства, электроды обозначим стрелками с указанием рядом материала, из которого они изготовлены. Возможные электродные процессы, которые мы сравниваем, подчеркнем горизонтальной чертой, а процесс, который преимущественно имеет место на аноде и катоде, заключим в рамку.

Расплавы щелочей и солей хорошо диссоциируют на ионы при высоких температурах. Схема электролиза:



Так как электролиз – несамопроизвольный процесс, то $\Delta G_T > 0$. ΔG_T этого процесса определяется по формуле

$$\Delta G_T = n \cdot F \cdot U_T. \quad (1)$$

где U_T – теоретическое напряжение (напряжение разложения), необходимое для проведения процесса электролиза

$$U_T = \frac{\Delta G_T}{n \cdot F}, \quad (2)$$

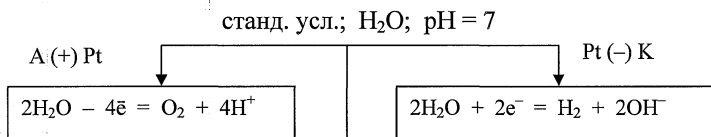
где n – число электронов, участвующих в процессе окисления.

Используя формулу (1), находим U_T ($n = 2$)

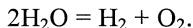
$$U_T = \frac{435\,700}{2 \cdot 96\,484} = 2,285 \text{ В.}$$

Пример 2. Какие возможные процессы могут иметь место на платиновых (инертных) электродах при прохождении электрического тока через дистиллированную воду?

Решение. Вода является слабым электролитом, поэтому в окислительно-восстановительных процессах на электродах участвуют в основном молекулы воды по схеме:



В результате электролиза воды среда около катода становится щелочной ($\text{pH} > 7$), а около анода – кислой ($\text{pH} < 7$). Процесс электролиза выразится уравнением:



Пример 3. Составьте схему и напишите уравнения электродных процессов, протекающих на гладких платиновых электродах (с учетом перенапряжения) при электролизе водного раствора хлорида калия в стандартных условиях, при активности ионов $a_{\text{K}^+} = 1$ моль/л, среда кислая ($\text{pH} < 7$) за счет добавления кислоты с целью уменьшения сопротивления раствора, температура 298 К, плотность тока $i = 10 \text{ А/м}^2$.

Решение. При электролизе водных растворов электролитов происходит «конкуренция» между растворенным веществом и растворителем – водой за участие в электрохимическом процессе на электродах. Поэтому состав продуктов окисления на аноде и восстановления на катоде зависит от природы электролита и других факторов. О том, какие частицы (ионы вещества или молекулы воды) будут в первую очередь разряжаться на электродах, можно судить по величине их электродных потенциалов. Из нескольких возможных процессов будет протекать тот, осуществление которого сопряжено с минимальной затратой энергии. В соответствии с этим действует правило: на аноде в первую очередь будут окисляться восстановленные формы систем с наименьшей алгебраической величиной электродного потенциала φ (наиболее активный восстановитель), а на катоде восстанавливаться окисленные формы электрохимических систем, имеющих наибольшую алгебраическую величину электродного потенциала, т.е. наиболее активный окислитель.

Перенапряжение кислорода η_{O_2} при его образовании на аноде заключается в смещении его потенциала в сторону положительных значений от равновесного потенциала кислородного электрода при соответствующем pH (табл. 10 приложения). Водород на катоде выделяется при потенциале более отрицательном, чем равновесный потенциал, отвечающий pH данного раствора. Перенапряжение водорода η_{H_2} очень сильно зависит от природы катода, состояния его поверхности и плотности тока (табл. 11 приложения).

Электродный потенциал окисления или восстановления молекул воды, в случае электролиза водных растворов электролитов, с учетом перенапряжения выделения кислорода и водорода обозначим через φ^i .

При рассмотрении процессов на аноде и катоде следует использовать справочные данные (табл. 10, 11, 12 приложения).

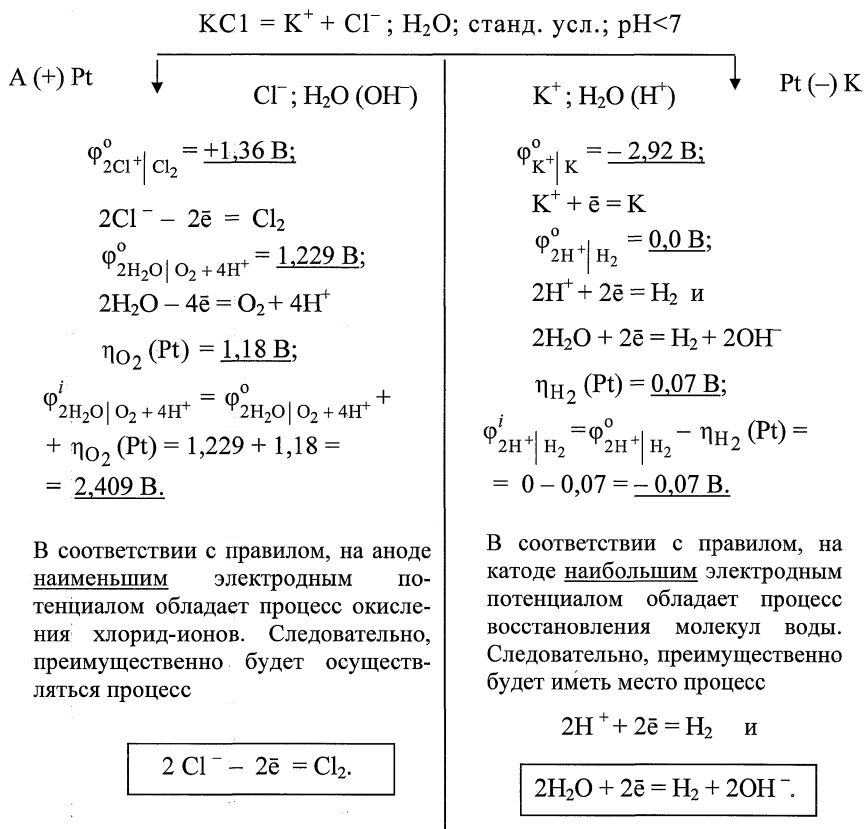
Прохождение электрического тока через электрохимическую ванну создает некоторую разность потенциалов между электродами, направленную против внешней ЭДС:

$$U_T = -\varepsilon = -(\varphi_K - \varphi_A) = \varphi_A - \varphi_K.$$

Возникновение обратной ЭДС при электролизе составляет сущность поляризации при электролизе. Причина её – поляризация каждого электрода, которая заключается в сдвиге потенциала электрода от исходного равновесного значения, отвечающего определенной плотности тока.

Соль хлорид калия в водном растворе диссоциирует на ионы, которые переходят соответственно в анодное и катодное пространства.

Схема процесса электролиза водного раствора хлорида калия:



Пример 4. Составьте схему и напишите уравнения электродных процессов, протекающих на железных электродах (с учетом перенапряжения) при электролизе водного раствора сульфата алюминия в атмосфере воздуха, при активности ионов $a_{\text{Al}^{3+}} = 1$ моль/л (среда нейтральная $\text{pH} = 7$), температуре 298 К плотности тока $i = 10 \text{ А/м}^2$.

Решение. Если водный раствор электролита содержит анионы кислородных кислот (SO_4^{2-} ; NO_3^- ; CO_3^{2-} ; PO_4^{3-} ; ClO_4^- ; MnO_4^- ; $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и др.), то на аноде окисляются не эти ионы, а молекулы воды в случае использования инертных электродов.

Схема процесса электролиза:



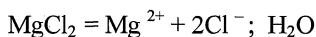
Атмосф. возд. ; pH < 7

<p>A (+) Fe</p> <p style="text-align: center;">Fe; SO_4^{2-}; H_2O; (H^+)</p> <p>$\varphi_{\text{Fe}^{2+} \text{Fe}}^{\circ} = -0,44 \text{ В};$</p> <p>$\text{Fe} - 2\bar{e} = \text{Fe}^{2+}$</p> <p>$\varphi_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-} \text{2SO}_4^{2-}}^{\circ} = 2,01 \text{ В};$</p> <p>$2\text{SO}_4^{2-} - 2\bar{e} = \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$</p> <p>$\varphi_{2\text{H}_2\text{O} \text{O}_2+4\text{H}^+}^{\circ} = 0,805 \text{ В};$</p> <p>$2\text{H}_2\text{O} - 4\bar{e} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$</p> <p>$\eta_{\text{O}_2}(\text{Fe}) = 0,30 \text{ В};$</p> <p>$\varphi_{2\text{H}_2\text{O} \text{O}_2+4\text{H}^+}^i = \varphi_{2\text{H}_2\text{O} \text{O}_2+4\text{H}^+}^{\circ} + \eta_{\text{O}_2}(\text{Fe}) = 0,805 + 0,30 = 1,105 \text{ В}.$</p> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; width: fit-content; margin: 10px auto;"> $\text{Fe} - 2\bar{e} = \text{Fe}^{2+}.$ </div>	<p style="text-align: right;">Fe (-) K</p> <p style="text-align: center;">Fe^{2+}; Al^{3+}; H_2O; (OH^-)</p> <p>$\varphi_{\text{Fe}^{2+} \text{Fe}}^{\circ} = -0,44 \text{ В};$</p> <p>$\text{Fe}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Fe}$</p> <p>$\varphi_{\text{Al}^{3+} \text{Al}}^{\circ} = -1,66 \text{ В};$</p> <p>$\text{Al}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Al}$</p> <p>$\varphi_{2\text{H}_2\text{O} \text{H}_2+2\text{OH}^-}^{\circ} = -0,228 \text{ В};$</p> <p>$2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$</p> <p>$\eta_{\text{H}_2}(\text{Fe}) = 0,36 \text{ В};$</p> <p>$\varphi_{2\text{H}^+ \text{H}_2}^i = \varphi_{2\text{H}_2\text{O} \text{H}_2+2\text{OH}^-}^{\circ} - \eta_{\text{H}_2}(\text{Fe}) = -0,228 - 0,36 = -0,558 \text{ В}.$</p> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; width: fit-content; margin: 10px auto;"> $\text{Fe}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Fe}.$ </div>
--	--

В данном примере происходит окисление железного анода и ионы Fe^{2+} «переходят» в катодное пространство и восстанавливаются на катоде.

Пример 5. Какие вещества и в каком количестве будут выделяться на графитовых (инертных) электродах и образовываться в растворе при электролизе 1 М водного раствора MgCl_2 (условия стандартные и pH = 7), если пропускать ток силой $I = 10 \text{ А}$ в течение $\tau = 6$ часов, $a_{\text{Mg}^{2+}} = 1 \text{ моль/л}$?

Решение. Составим схему электролиза:



A (+) графит	станд. усл.; pH=7	(-) К графит
$\text{Cl}^-; \text{H}_2\text{O} (\text{H}^+)$		$\text{Mg}^{2+}; \text{H}_2\text{O} (\text{OH}^-)$
$\varphi_{2\text{Cl}^- \text{Cl}_2}^{\circ} = +1,36 \text{ В};$		$\varphi_{\text{Mg}^{2+} \text{Mg}}^{\circ} = -2,36 \text{ В};$
$2\text{Cl}^- - 2\bar{e} = \text{Cl}_2$		$\text{Mg}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Mg}$
$\varphi_{2\text{H}_2\text{O} \text{O}_2 + 4\text{H}^+}^{\circ} = +0,815 \text{ В};$		$\varphi_{2\text{H}_2\text{O} \text{H}_2 + 2\text{OH}^-}^{\circ} = -0,414 \text{ В};$
$2\text{H}_2\text{O} - 4\bar{e} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$		$2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$
$\eta_{\text{O}_2} (\text{графит}) = 1,1 \text{ В};$		$\eta_{\text{H}_2} (\text{графит}) = 0,65 \text{ В};$
$\varphi_{2\text{H}_2\text{O} \text{O}_2 + 4\text{H}^+}^i = \varphi_{2\text{H}_2\text{O} \text{O}_2 + 4\text{H}^+}^{\circ} +$		$\varphi_{2\text{H}_2\text{O} \text{H}_2 + 2\text{OH}^-}^i = \varphi_{2\text{H}_2\text{O} \text{H}_2 + 2\text{OH}^-}^{\circ} -$
$+ \eta_{\text{O}_2} (\text{графит}) = 0,815 + 1,1 =$		$-\eta_{\text{O}_2} (\text{графит}) = -0,414 - 0,65 =$
$= 1,915 \text{ В}.$		$= -1,064 \text{ В}.$
$2 \text{Cl}^- - 2\bar{e} = \text{Cl}_2.$		$2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-.$

На аноде выделяется хлор, а на катоде – водород, а в растворе образуется гидроксид магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Количество образовавшихся веществ можно рассчитать по данным задачи, используя законы электролиза, открытые М. Фарадеем. Смысл этих законов следующий:

1. Количество вещества, выделенного при электролизе, прямо пропорционально количеству электричества, прошедшему через раствор.

2. Количество различных веществ, выделенных одним и тем же количеством электричества, прямо пропорционально их молярным массам электрохимических эквивалентов.

Оба закона Фарадея можно выразить общей формулой:

$$m_{\text{в}} = M_{\text{эк(В)}} \cdot I \cdot \tau = M_{\text{эк(В)}} \cdot Q = \frac{M_{\text{эк(В)}} \cdot I \cdot \tau}{96500}, \quad (4)$$

где: $m_{\text{в}}$ – масса окисленного или восстановленного вещества В, г;

$M_{\text{эк(В)}}$ – молярная масса электрохимических эквивалентов вещества В, г/Кл;

I – сила тока, А; τ – время, с; $Q = I \cdot \tau$ – количество электричества, Кл;

$M_{\text{эк(В)}}$ – молярная масса эквивалентов вещества В, г/моль.

Количество образовавшихся веществ можно рассчитать, используя законы электролиза по формуле (4):

а) масса выделившегося водорода

$$m_{\text{H}_2} = \frac{M_{\text{эк}}(\text{H}_2) \cdot I \cdot \tau}{F} = \frac{1,0 \cdot 10 \cdot 6 \cdot 3600}{96\,500} = 2,238 \text{ г}; \quad M_{\text{эк}}(\text{H}_2) = 1,0 \text{ г/моль};$$

б) масса выделившегося хлора

$$m_{\text{Cl}_2} = \frac{M_{\text{эк}}(\text{Cl}_2) \cdot I \cdot \tau}{F} = \frac{1,0 \cdot 10 \cdot 6 \cdot 3600}{96\,500} = 79,46 \text{ г}; \quad M_{\text{эк}}(\text{Cl}_2) = 35,5 \text{ г/моль};$$

в) масса образовавшегося в растворе гидроксида магния

$$m_{\text{Mg}(\text{OH})_2} = \frac{M_{\text{экMg}(\text{OH})_2} \cdot I \cdot \tau}{F} = \frac{29,15 \cdot 10 \cdot 6 \cdot 3600}{96\,500} = 62,24 \text{ г};$$

$$M_{\text{экMg}(\text{OH})_2} = 35,5 \text{ г/моль};$$

Пример 6. Какое количество кислорода выделяется на аноде при электролизе водного раствора сульфата меди, если на катоде выделяется 35 г меди?

Решение. В соответствии с законом М. Фарадея на электродах окисляется или восстанавливается эквивалентное количество веществ.

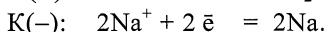
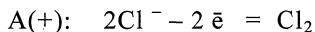
Определяем эквивалентное количество меди, выделившейся на катоде:

$$n_{\text{Cu}} = \frac{m_{\text{Cu}}}{M_{\text{эк}}(\text{Cu})} = \frac{35,0}{31,77} = 1,101 \text{ моль}; \quad M_{\text{эк}}(\text{Cu}) = \frac{M_{\text{Cu}}}{2} = \frac{63,54}{2} = 31,77 \text{ г/моль};$$

Если на катоде выделилось 1,101 моль меди, то на аноде выделится 1,101 моль кислорода ($M_{\text{эк}}(\text{O}_2) = 8 \text{ г/моль}$), тогда $m_{\text{O}_2} = n_{\text{O}_2} \cdot M_{\text{эк}}(\text{O}_2) = 1,101 \cdot 8 = 8,808 \text{ г}$.

Пример 7. Определите время, необходимое для получения 150 г металлического натрия при электролизе расплава хлорида натрия, если сила тока 2000 А, а выход по току $\mu = 55\%$. Сколько литров хлора при этом образуется? Условия считать нормальными.

Решение. При электролизе расплава хлорида натрия NaCl на электродах протекают процессы:



При электролизе количество восстановленного или окисленного вещества всегда меньше, чем должно получиться согласно законам Фарадея. Это объясняется тем, что наряду с основными электродными процессами окисления и восстановления протекают побочные процессы, например, реакция взаимодействия образовавшегося вещества с электродом или электролитом или выделение, наряду

с металлом, водорода и др. Поэтому для учета той части прошедшего через электролит электричества, которая расходуется на получение желаемого продукта, введено понятие «выход по току». Выход по току μ – отношение массы полученного вещества в данных условиях электролиза к массе, теоретически вычисленной на основании закона Фарадея:

$$\mu = \frac{m_B \cdot 96500}{M_{\text{эк(В)}} \cdot I \cdot \tau} \cdot 100\% \quad (5)$$

Время, необходимое для получения 150 г металлического натрия, определяем по формуле (5):

$$\tau = \frac{m_{\text{Na}} \cdot 96500}{M_{\text{эк(Na)}} \cdot I \cdot \mu} \cdot 100\% = \frac{150 \cdot 96500}{23 \cdot 2000 \cdot 55} = 572,13 \text{ с}; \quad M_{\text{эк(Na)}} = 23,0 \text{ г/моль};$$

$$\text{Объем хлора: } V_{\text{Cl}_2} = \frac{V_{\text{эк(Cl}_2)} \cdot I \cdot \mu \cdot \tau}{F} = \frac{11,2 \cdot 2000 \cdot 572,13 \cdot 0,55}{96500} = 73,043 \text{ л.}$$

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

241. Составьте схему и напишите уравнения электродных процессов, протекающих на кобальтовых электродах (с учетом перенапряжения) при электролизе водного раствора соли NiSO_4 в стандартных условиях, при активности ионов никеля $a_{\text{Ni}^{2+}} = 1$ моль/л (среда кислая, $\text{pH} < 7$), температуре 298 К, плотности тока $i = 10 \text{ А/м}^2$, $\varphi_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-} | 2\text{SO}_4^{2-}}^{\circ} = +2,01 \text{ В}$.

242. Один из способов промышленного получения кальция – электролиз расплава CaCl_2 . Какая масса металла будет получена, если известно, что в результате электролиза выделился хлор объемом 896 л при нормальных условиях?

Ответ: 1,6 кг.

243. Составьте схему и напишите уравнения электродных процессов, протекающих на электродах из золота (с учетом перенапряжения) при электролизе водного раствора соли NaBr в атмосфере воздуха, при активности ионов натрия $a_{\text{Na}^+} = 1$ моль/л (среда нейтральная, $\text{pH} = 7$), температуре 298 К, плотности тока $i = 10 \text{ А/м}^2$.

244. Составьте схему, напишите уравнения электродных процессов и рассчитайте теоретический потенциал разложения водного раствора NiSO_4 при электролизе на платиновых электродах при стандартных условиях (среда кислая, $\text{pH} < 7$), $\varphi_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-} | 2\text{SO}_4^{2-}}^{\circ} = +2,01 \text{ В}$.

Ответ: $U_T = 1,479 \text{ В}$.

245. Составьте схему и напишите уравнения электродных процессов, протекающих на кобальтовых электродах (с учетом перенапряжения) при электролизе водного раствора соли в стандартных условиях, при активности ионов кальция $a_{\text{Ca}^{2+}} = 1$ моль/л (среда кислая, $\text{pH} < 7$), температуре 298 К, плотности тока $i = 10 \text{ A/M}^2$.

246. Какой промежуток времени (мин) следует пропускать ток силой 0,5 А через раствор AgNO_3 до выделения 0,27 г серебра?

Ответ: 8 мин.

247. Составьте схему и напишите уравнения электродных процессов, протекающих на кадмиевых электродах (с учетом перенапряжения) при электролизе водного раствора соли CuSO_4 в стандартных условиях, при активности ионов меди $a_{\text{Cu}^{2+}} = 1$ моль/л (среда кислая, $\text{pH} < 7$), температуре 298 К, плотности тока $i = 10 \text{ A/M}^2$, $\Phi_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-} | 2\text{SO}_4^{2-}} = + 2,01 \text{ В}$.

248. При электролизе расплава KCl на катоде выделился калий массой 7,8 г. Определите объем хлора, который выделился на аноде при нормальных условиях.

Ответ: 2,24 л.

249. Составьте схему и напишите уравнения электродных процессов, протекающих на графитовых электродах (с учетом перенапряжения) при электролизе водного раствора соли NaF в атмосфере воздуха, при активности ионов натрия $a_{\text{Na}^+} = 1$ моль/л (среда нейтральная, $\text{pH} = 7$), температуре 298 К и плотности тока $i = 10 \text{ A/M}^2$.

250. При электролизе водного раствора AgNO_3 в течение 50 мин и силе тока 3А на катоде выделилось 9,6 г серебра. Определите выход по току.

Ответ: 95,4%.

251. Составьте схему и напишите уравнения электродных процессов, протекающих на медных электродах (с учетом перенапряжения) при электролизе водного раствора соли NiCl_2 в атмосфере воздуха, при активности ионов никеля $a_{\text{Ni}^{2+}} = 1$ моль/л (среда кислая, $\text{pH} < 7$), температуре 298 К, плотности тока $i = 10 \text{ A/M}^2$.

252. При электролизе раствора AgNO_3 с инертными электродами (условия стандартные) на аноде выделился кислород массой 12 г. Какая масса серебра образовалась при этом?

Ответ: 162 г.

253. Составьте схему и напишите уравнения электродных процессов, протекающих на железных электродах (с учетом перенапряжения) при элек-

тролизе водного раствора соли CdSO_4 в атмосфере воздуха, при активности ионов кадмия $a_{\text{Cd}^{2+}} = 1$ моль/л (среда кислая, $\text{pH} < 7$), температуре 298 К и плотности тока $i = 10 \text{ А/м}^2$.

254. Вычислите массу серебра, выделившегося на катоде при пропускании тока силой 6 А через раствор AgNO_3 в течение 30 мин.

Ответ: 12 г.

255. Составьте схему и напишите уравнения электродных процессов, протекающих на медных электродах (с учетом перенапряжения) при электролизе водного раствора соли KI в атмосфере воздуха, при активности ионов калия $a_{\text{K}^+} = 1$ моль/л (среда кислая, $\text{pH} < 7$), температуре 298 К, плотности тока $i = 10 \text{ А/м}^2$.

256. При электролизе водного раствора $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ током силой 2 А масса катода увеличилась на 8 г. Определите промежуток времени, в течение которого проводили электролиз.

Ответ: 6,19 ч.

257. Составьте схему и напишите уравнения электродных процессов, протекающих на кобальтовых электродах (с учетом перенапряжения) при электролизе водного раствора щелочи KOH в атмосфере воздуха, при активности ионов калия $a_{\text{K}^+} = 1$ моль/л (среда щелочная, $\text{pH} > 7$), температуре 298 К, плотности тока $i = 10 \text{ А/м}^2$.

258. Через раствор соли $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ в течение 2,45 часов пропускали ток силой 3,5 А. Определите, на сколько граммов за это время уменьшилась масса никелевого анода.

Ответ: 9,39 г.

259. Составьте схему и напишите уравнения электродных процессов, протекающих на никелевых электродах (с учетом перенапряжения) при электролизе водного раствора соли $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ в атмосфере воздуха, при активности ионов хрома $a_{\text{Cr}^{3+}} = 1$ моль/л (среда щелочная, $\text{pH} > 7$), температуре 298 К, плотности тока $i = 10 \text{ А/м}^2$, $\varphi_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-} | 2\text{SO}_4^{2-}}^{\circ} = + 2,01 \text{ В}$.

260. При рафинировании меди током 25А за 4 часа выделяется 112 г меди. Рассчитайте выход по току.

Ответ: 94,4 %.

14. ЖЁСТКОСТЬ ВОДЫ И МЕТОДЫ ЕЁ УСТРАНЕНИЯ

14.1. Жёсткость воды

Жёсткость воды — совокупность химических и физических свойств воды, связанных с содержанием в ней растворённых солей металлов, главным образом, кальция Ca^{2+} и магния Mg^{2+} (так называемых «солей жёсткости»). Различают временную (карбонатную) жёсткость, обусловленную гидрокарбонатами кальция и магния ($\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$; $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$), и постоянную (некарбонатную) жёсткость, вызванную присутствием других солей, не выделяющихся при кипячении воды: в основном, сульфатов и хлоридов Ca и Mg (CaSO_4 , CaCl_2 , MgSO_4 , MgCl_2). Общая жёсткость воды равна сумме временной (карбонатной) и постоянной (некарбонатной) жёсткости.

В системе СИ жёсткость измеряется в моль/м³. На практике пользуются градусами жёсткости, выражают жёсткость в миллиграммах эквивалентов на литр, а также в миллимоль эквивалентов на литр. 1°Ж соответствует концентрации щелочноземельного элемента, численно равной 1/2 его моля на литр (1°Ж = 1 мг-экв/л = 1/2 ммоль-экв/л). По величине общей жёсткости различают воду мягкую (до 2°Ж), средней жёсткости (2-10°Ж) и жёсткую (более 10°Ж).

В данном пособии за размерность жёсткости воды принят 1°Ж, который выражают суммой миллиграммов (мг) эквивалентов ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} содержащихся в 1 литре воды. 1°Ж жёсткости отвечает содержанию 20,04 мг/л Ca^{2+} и 12,16 мг/л Mg^{2+} .

Жёсткость воды может быть рассчитана по формуле, представленной в общем виде:

$$Ж = \sum \frac{m_i}{M_{\text{эк}i} \cdot V}, \quad (1)$$

где Ж – жёсткость воды, °Ж; m_i – масса катионов (или соответствующих солей), мг; $M_{\text{эк}i}$ – молярная масса эквивалентов катионов (или соответствующих им солей), мг/ммоль; V – объём воды, л.

14.1.1. Определение жёсткости воды по массе содержащихся в ней солей

Пример 1. Рассчитайте общую жёсткость воды (ммоль/л), если в 0,20 л воды содержится 32,42 мг гидрокарбоната кальция $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$; 1,46 мг гидрокарбоната магния $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$; 22,20 мг хлорида кальция CaCl_2 и 4,75 мг хлорида магния MgCl_2 .

Решение. Общая жёсткость воды может быть рассчитана по формуле (1)

$$\begin{aligned}
 \text{Ж}_{\text{общ}} &= \sum \frac{m_i}{M_{\text{эк } i} \cdot V} = \\
 &= \frac{m_{\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2}}{M_{\text{эк Ca}(\text{HCO}_3)_2} \cdot V} + \frac{m_{\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2}}{M_{\text{эк Mg}(\text{HCO}_3)_2} \cdot V} + \frac{m_{\text{CaCl}_2}}{M_{\text{эк CaCl}_2} \cdot V} + \frac{m_{\text{MgCl}_2}}{M_{\text{эк MgCl}_2} \cdot V}.
 \end{aligned}$$

Массы солей и объём воды известны по условию задачи. Находим молярные массы эквивалентов солей. Молярная масса эквивалентов соли равна молярной массе соли, деленной на эквивалентное число Z . Для всех солей Z равно 2.

Поэтому:

$$M_{\text{эк Ca}(\text{HCO}_3)_2} = M_{\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2} / 2 = 162,11 / 2 = 81,05 \text{ мг/ммоль};$$

$$M_{\text{эк Mg}(\text{HCO}_3)_2} = M_{\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2} / 2 = 146,34 / 2 = 73,17 \text{ мг/ммоль};$$

$$M_{\text{эк CaCl}_2} = M_{\text{CaCl}_2} / 2 = 110,99 / 2 = 55,49 \text{ мг/ммоль};$$

$$M_{\text{эк MgCl}_2} = M_{\text{MgCl}_2} / 2 = 95,21 / 2 = 47,60 \text{ мг/ммоль}.$$

Подставляя в формулу массы, молярные массы эквивалентов солей и объём воды, рассчитываем общую жёсткость воды:

$$\begin{aligned}
 \text{Ж}_{\text{общ}} &= \frac{32,42}{81,05 \cdot 0,2} + \frac{1,46}{73,17 \cdot 0,2} + \frac{22,2}{55,49 \cdot 0,2} + \frac{4,75}{47,60 \cdot 0,2} = \\
 &= 2,0 + 0,1 + 2,0 + 0,5 = 4,6 \text{ ммоль/л}.
 \end{aligned}$$

Пример 2. Вычислите временную жёсткость воды, зная, что в 500 л её содержится 162,1 г $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$.

Решение. Временную жёсткость воды можно найти по формуле (1), подставив в неё массу, молярную массу эквивалентов $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и объём воды. Молярная масса эквивалентов $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ равна 81,05 мг/ммоль (см. пример 1), масса этой соли равна 162100 мг, объём воды 500 л. Следовательно,

$$\text{Ж}_{\text{вр}} = \frac{m_{\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2}}{M_{\text{эк Ca}(\text{HCO}_3)_2} \cdot V} = \frac{162100}{81,05 \cdot 500} = 4 \text{ ммоль/л}.$$

14.1.2. Определение содержания солей в воде по жёсткости воды

Пример 3. Сколько граммов CaCl_2 содержится в 100 л воды, если жесткость воды, вызванная этой солью, равна 2,5 ммоль/л?

Решение. Массу соли CaCl_2 можно найти по формуле (1). А именно:

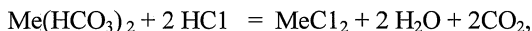
$$m_{\text{CaCl}_2} = \text{Ж} \cdot M_{\text{эк CaCl}_2} \cdot V.$$

Подставляя в формулу жёсткость воды, молярную массу эквивалентов CaCl_2 (см. пример 1) и объём воды, получаем:

$$m_{\text{CaCl}_2} = 2,5 \cdot 55,49 \cdot 100 = 13872,5 \text{ мг или } 13,8725 \text{ г.}$$

14.1.3. Определение временной (карбонатной) жёсткости воды по объёму соляной кислоты, пошедшей на её титрование

Самым простым методом определения жёсткости воды является метод титрования. Для определения временной жёсткости воды используют стандартный раствор соляной кислоты. При этом происходит следующая реакция:



где $\text{Me} - \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+}$.

Согласно закону эквивалентов, количество эквивалентов всех участвующих в химической реакции веществ должно быть одинаково. Отсюда:

$$C_{\text{эк}1} \cdot V_1 = C_{\text{эк}2} \cdot V_2, \quad (2)$$

где $C_{\text{эк}1}$ и V_1 – соответственно молярная концентрация эквивалентов вещества (моль/л) и объём (л) первого раствора; $C_{\text{эк}2}$ и V_2 – молярная концентрация эквивалентов вещества (моль/л) и объём (л) второго раствора.

Пример 4. Определите временную жёсткость воды, если на титрование $5 \cdot 10^{-2}$ л воды, содержащей гидрокарбонат кальция, израсходовано $1,44 \cdot 10^{-3}$ л 0,15н раствора HCl .

Решение. По условию задачи молярная концентрация эквивалентов $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ неизвестна. Обозначим её через x . Подставляя значения в формулу (2), получаем:

$$x \cdot 5 \cdot 10^{-2} = 1,44 \cdot 10^{-3} \cdot 0,15.$$

Отсюда:

$$x = \frac{1,44 \cdot 10^{-3} \cdot 0,15}{5 \cdot 10^{-2}} = 0,004 \text{ н.}$$

Таким образом, молярная концентрация эквивалентов $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ равна 0,004н, что соответствует содержанию $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 0,004 моль/л или 4 ммоль/л. Следовательно, временная жёсткость воды составляет 4 ммоль/л.

Пример 5. Чему равна временная жесткость воды, если на титрование 100 мл этой воды, содержащей гидрокарбонат железа (II), израсходовано 5,75 мл 0,07 н раствора HCl.

Решение. Данная задача решается аналогично тому, как это показано в примере 5, предварительно переведя объёмы растворов в литры, т.е. $V_1 = 0,1$ л H_2O ; $V_2 = 5,75 \cdot 10^{-3}$ л HCl. Подставляя значения в формулу (2), получаем:

$$x \cdot 0,1 = 5,75 \cdot 10^{-3} \cdot 0,07.$$

Отсюда:

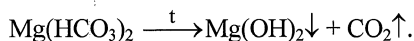
$$x = \frac{5,75 \cdot 10^{-3} \cdot 0,07}{0,1} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ н.}$$

Молярной концентрации эквивалентов $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ соответствует содержание этой соли, равное $4 \cdot 10^{-3}$ моль/л или 4 ммоль/л.

Следовательно, жёсткость воды 4 ммоль/л.

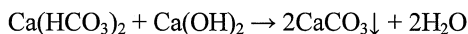
14.2. Методы умягчения воды

Для умягчения воды применяют методы осаждения и ионного обмена. Путем осаждения катионы Ca^{2+} и Mg^{2+} переводят в малорастворимые соединения выпадающие в осадок. Это можно достичь кипячением или химическим путем – введением в воду, например, соды Na_2CO_3 , гашёной извести $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и т.д. При кипячении устраняется только временная (карбонатная) жёсткость по реакции:

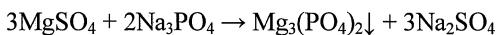
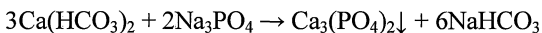


При разложении $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ образуется $\text{Mg}(\text{OH})_2$, а не MgCO_3 , так как $\text{ПР}_{\text{Mg}(\text{OH})_2} < \text{ПР}_{\text{MgCO}_3}$.

Метод химического умягчения основан на добавлении в воду кальцинированной соды Na_2CO_3 или гашёной извести $\text{Ca}(\text{OH})_2$. При этом соли кальция и магния переходят в нерастворимые соединения и, как следствие, выпадают в осадок. Например, добавление гашёной извести приводит к переводу солей кальция в нерастворимый карбонат:



Лучшим реагентом для устранения общей жёсткости воды является ортофосфат натрия Na_3PO_4 :



Ортофосфаты кальция и магния очень плохо растворимы в воде, поэтому легко отделяются механическим фильтрованием.

Метод ионного обмена основан на использовании ионообменной гранулированной смолы, которая поглощает катионы солей жёсткости (кальций и магний, железо и марганец). Взамен, в зависимости от ионной формы, смола отдаёт ионы натрия или водорода. Эти методы соответственно называются Na-катионирование и H-катионирование.

14.2.1. Определение массы реагента, необходимого для устранения жёсткости воды.

Пример 6. Сколько граммов соды Na_2CO_3 надо прибавить к 150 л воды, чтобы устранить жёсткость, равную 5 ммоль/л?

Решение. В 150 л воды содержится $150 \cdot 5 = 750$ ммоль/л солей, вызывающих жёсткость воды. По закону эквивалентов для устранения этой жёсткости необходимо добавить такое же количество вещества эквивалентов, умягчающих воду, т.е. 750 ммоль Na_2CO_3 .

Для нахождения вещества в граммах количество вещества эквивалентов умножают на молярную массу эквивалентов этого вещества. В данном случае эквивалентное число Na_2CO_3 равно двум, и молярная масса эквивалентов Na_2CO_3 будет

$$M_{\text{эк Na}_2\text{CO}_3} = M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} / 2 = 106 / 2 = 53 \text{ мг/ммоль}.$$

$$\begin{aligned} \text{Находим массу Na}_2\text{CO}_3: m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} &= M_{\text{эк Na}_2\text{CO}_3} \cdot n_{\text{эк Na}_2\text{CO}_3} = \\ &= 750 \cdot 53 = 39750 \text{ мг или } 39,75 \text{ г}. \end{aligned}$$

Эту же задачу можно решить, используя формулу (1). Для этого необходимо помнить, что по закону эквивалентов массы реагирующих веществ пропорциональны их молярным массам эквивалентов. Поэтому в формулу (1) вместо молярной массы эквивалентов солей, вызывающих жёсткость, можно подставить молярную массу эквивалентов веществ, необходимых для устранения этой жёсткости, чтобы найти их массу. В данном случае:

$$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \text{Ж} \cdot M_{\text{эк Na}_2\text{CO}_3} \cdot V.$$

Подставляя значения Ж, $M_{\text{эк Na}_2\text{CO}_3}$ и V, получаем:

$$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 5 \cdot 53 \cdot 150 = 39750 \text{ мг или } 39,75 \text{ г}.$$

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

261. Что понимается под жёсткостью воды? В чём измеряется жёсткость воды? Вода объемом 1 л содержит 38,0 мг гидрокарбоната кальция и 19,6 мг сульфата магния. Чему равна общая жёсткость воды? К какой группе жёсткости относится такая вода?

Ответ: 0,8 ммоль/л.

262. Почему необходимо устранять избыточную жёсткость воды? Чем опасна такая вода? Приведите примеры. Чему равна жёсткость воды, содержащая 0,01 моль/л хлорида кальция? К какой группе жёсткости относится такая вода?

Ответ: 20 ммоль/л.

263. Чем обусловлена постоянная жёсткость воды? Какие существуют химические способы устранения постоянной жёсткости воды? Напишите уравнения соответствующих реакций. Чему равна постоянная жёсткость воды, если в 2,5 л ее содержится 40 мг сульфата кальция? К какой группе жёсткости относится такая вода?

Ответ: 0,23 ммоль/л.

264. Из чего складывается общая жёсткость воды? Ответ поясните. Чему равна общая жёсткость воды, если в 3,4 л ее находится 57 мг гидрокарбоната магния и 33 мг сульфата кальция? К какой группе жёсткости относится такая вода?

Ответ: 0,37 ммоль/л.

265. Чем обусловлена временная жёсткость воды? Какими методами можно устранить избыточную временную жёсткость воды? Напишите необходимые уравнения химических реакций. При кипячении 0,25 л воды, содержащей только гидрокарбонат кальция, в осадок выпадает 4 мг карбоната кальция. Чему равна временная жёсткость воды? К какой группе жёсткости относится такая вода?

Ответ: 0,32 ммоль/л.

266. Чем обусловлена постоянная жёсткость воды? Какие существуют химические способы устранения постоянной жёсткости воды? Напишите уравнения соответствующих реакций. Сколько граммов сульфата магния содержится в 150 л воды, если жёсткость воды, вызванная этой солью равна 4,7 ммоль/л? К какой группе жёсткости относится такая вода?

Ответ: 42,441 г.

267. Чем обусловлена временная жёсткость воды? Какими методами можно устранить избыточную временную жёсткость воды? Напишите необходимые уравнения химических реакций. При кипячении 0,5 л воды, содержащей только гидрокарбонат железа (II). В осадок выпадает 8 мг карбоната железа (II). Чему равна временная жёсткость воды? К какой группе жёсткости относится такая вода?

Ответ: 0,28 ммоль/л.

268. Что такое титрование? На каком законе основан метод титрования? Дайте формулировку этого закона. На титрование 25 мг воды израсходовано 2,4 мл 0,1н раствора НС1. Чему равна карбонатная жёсткость воды? К какой группе жёсткости относится такая вода? К какой группе жёсткости относится такая вода?

Ответ: 9,6 ммоль/л.

269. Из чего складывается общая жёсткость воды? Ответ поясните. Какими методами можно устранить избыточную общую жёсткость воды? Напишите соответствующие уравнения реакций. Для умягчения 200 л воды потребовалось 12,72 г карбоната натрия. Чему равна жёсткость воды? К какой группе жёсткости относится такая вода?

Ответ: 1,2 ммоль/л.

270. Чем обусловлена временная жёсткость воды? Какими методами можно устранить избыточную временную жёсткость воды? Напишите необходимые уравнения химических реакций. Временная жёсткость воды равна 6,64 ммоль/л. Какую массу гидроксида кальция необходимо взять, чтобы устранить жёсткость 10 л воды.

Ответ: 2,459г.

271. Какие химические методы существуют для устранения избыточной жёсткости воды? Напишите соответствующие уравнения реакций, протекающих при умягчении воды. Сколько граммов ортофосфата натрия надо прибавить к 250 л воды, чтобы устранить ее карбонатную жёсткость, равную 2,5 ммоль/л? К какой группе жёсткости относится такая вода?

Ответ: 34,162 г.

272. Что такое титрование? На каком законе основан метод титрования? Дайте формулировку этого закона. На титрование 40 мл воды израсходовано 5,7 мл 0,12н. раствора НС1. Чему равна карбонатная жёсткость воды? К какой группе жёсткости относится такая вода?

Ответ: 20 ммоль/л.

273. Чем обусловлена постоянная жёсткость воды? Какие существуют химические способы устранения постоянной жёсткости воды? Напишите уравнения соответствующих реакций. В 500 л воды содержится 70 г сульфата кальция. Чему равна постоянная жёсткость этой воды? К какой группе жёсткости относится такая вода?

Ответ: 2,1 ммоль/л.

274. Из чего складывается общая жёсткость воды? Ответ поясните. Какими методами можно устранить избыточную общую жёсткость воды? Напишите соответствующие уравнения реакций. Чему равна общая жёсткость воды, если в 300 л

ее содержится 32,85 г гидрокарбоната кальция и 30,6 г сульфата магния? К какой группе жёсткости относится такая вода?

Ответ: 3,1 ммоль/л.

275. Чем обусловлена временная жёсткость воды? Какими методами можно устранить избыточную временную жёсткость воды? Напишите необходимые уравнения химических реакций. Вода, содержащая только гидрокарбонат кальция, имеет жёсткость 4,2 ммоль/л. К какой группе жёсткости относится такая вода? Сколько граммов гидрокарбоната кальция содержится в 250 л воды?

Ответ: 85,102 г.

276. Почему необходимо устранять избыточную жёсткость воды? Чем опасна такая вода? Приведите примеры. К 280 л жесткой воды прибавили 62,5 г карбоната натрия. Напишите уравнения возможных при этом реакций. Рассчитайте на сколько ммоль/л понизилась жесткость воды?

Ответ: 4 ммоль/л.

277. Чем обусловлена временная жёсткость воды? Какими методами можно устранить избыточную временную жёсткость воды? Напишите необходимые уравнения химических реакций. Вода, содержащая только гидрокарбонат магния, имеет жёсткость 7,8 ммоль/л. К какой группе жёсткости относится такая вода? Какая масса гидрокарбоната магния содержится в 350 л воды?

Ответ: 221,266 г.

278. Что понимается под жёсткостью воды? В чём измеряется жёсткость воды? Какую массу гидроксида кальция надо прибавить к 150 л воды, чтобы устранить временную жёсткость воды, равную 2,5 ммоль/л? К какой группе жёсткости относится такая вода?

Ответ: 13,89 г.

279. Что такое титрование? На каком законе основан метод титрования? Дайте формулировку этого закона. На титрование 40 мл воды потребовалось 3,85 мл 0,15 к раствора НС1. Чему равна карбонатная жёсткость воды? К какой группе жёсткости относится такая вода?

Ответ: 14,4 ммоль/л.

280. Чем обусловлена постоянная жёсткость воды? Какие существуют химические способы устранения постоянной жёсткости воды? Напишите уравнения соответствующих реакций. Чему равна жёсткость воды, в 10 л которой содержится 0,025 моль сульфата магния? К какой группе жёсткости относится такая вода?

Ответ: 5 ммоль/л.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Коровин, Н.В. Общая химия: учеб. для вузов / Н.В. Коровин. – М.: Высшая школа, 2007. – 556 с.
2. Глинка, Н.Л. Общая химия: учеб. пособие для вузов / Н.Л. Глинка. – М.: КноРус, 2009. – 746 с.
3. Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия: Учеб. для хим.-технол. специальностей вузов / Н.С. Ахметов.– М.: Высшая школа, 2009. – 742 с.
4. Угай, Я.А. Общая и неорганическая химия: учебник по направлению и специальности «Химия» / Я.А. Угай. – М.: Высшая школа, 2000. – 526 с.
5. Животовская, Г.П. Элементы химической термодинамики в курсе общей химии: учебное пособие / Г.П. Животовская, Л.А. Сидоренкова, О.Н. Груба и др. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2007. – 46 с.
6. Электронные структуры атомов. Периодическая система элементов Д.И. Менделеева: учебное пособие / И.В. Крюкова, Г.П. Животовская, Л.А. Сидоренкова, Ю.С. Дворяшина. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2004. – 68 с.
7. Общая химия: учебное пособие для выполнения лабораторных работ / И.В. Крюкова, Л.А. Сидоренкова, Г.П. Животовская и др. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2007. Ч. I. – 83 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица П1

Стандартные энтальпии образования $\Delta_f H_{298}^{\circ}$, стандартные энтропии S_{298}° и стандартные энергии Гиббса ΔG_{298}° некоторых веществ*

Вещество	$\Delta_f H_{298}^{\circ}$, Дж/моль	S_{298}° , Дж/(моль · К)	ΔG_{298}° , кДж/моль
1	2	3	4
Ag (к)	0	42,55	0
Al (к)	0	28,33	0
C (к)	0	5,74	0
Cl ₂ (г)	0	222,98	0
Fe (к)	0	27,15	0
H ₂ (г)	0	130,52	0
O ₂ (г)	0	205,04	0
S (к)	0	31,92	0
P ₂ (г)	143,85	217,94	103,37
Ag ₂ O (к)	-30,54	121,75	-10,90
Al ₂ O ₃ (к)	-1675,69	50,92	-1582,27
Al(OH) ₃ (к)	-1276,0	83,8	-1143,0
CO (г)	-110,53	197,55	-137,15
CO ₂ (г)	-393,51	213,66	-394,37
CS ₂ (г)	116,70	237,77	66,55
CaO (к)	-635,09	38,07	-603,46
Ca(OH) ₂ (к)	-985,12	83,39	-897,52
CaC ₂ (к)	-59,83	69,96	-64,85
CaCO ₃ (к)	-1206,83	91,71	-1128,35
Ca ₃ (PO ₄) ₂ (к)	-4120,82	235,98	-384,90
Cl ₂ O (г)	75,73	266,23	93,40
Cr ₂ O ₃ (к)	-1140,56	81,17	-1058,97
CuO (к)	-162,0	42,63	-134,26
Cu ₂ S (к)	-79,50	120,92	-86,27
FeO (к)	-264,85	60,75	-244,30
Fe ₂ O ₃ (к)	-822,16	87,45	-740,34
Fe ₃ O ₄ (к)	-1117,13	146,19	-1014,17
FeS ₂ (к)	-177,40	52,93	-166,05
HCl (г)	-92,31	186,79	-95,30
HF (г)	-273,30	173,67	-275,41

*Данные $\Delta_f H_{298}^{\circ}$, S_{298}° и ΔG_{298}° взяты из работы "Краткий справочник физико-химических величин" / Под ред. А.А. Равделя и Пономарёвой. – СПб.: «Иван Федоров», 2003. – 240 с.

Окончание таблицы П1

1	2	3	4
H ₂ O (Г)	-241,81	188,72	-228,61
H ₂ O (Ж)	-285,83	69,95	-237,23
H ₂ O ₂ (Ж)	-187,86	109,60	-120,52
H ₂ S (Г)	-20,60	205,70	-33,50
KCl (К)	-436,68	82,55	-408,93
KClO ₃ (К)	-391,20	142,97	-289,80
KClO ₄ (К)	-430,12	151,04	-300,58
MgO (К)	-601,49	27,07	-596,27
Mg(OH) ₂ (К)	-924,66	63,18	-833,75
MgCO ₃ (К)	-1095,85	65,10	-1012,15
NH ₃ (Г)	-45,94	192,66	-16,48
N ₂ O (Г)	82,01	219,83	104,12
NO (Г)	91,26	210,64	87,58
NO ₂ (Г)	34,19	240,06	52,29
N ₂ O ₄ (Г)	11,11	304,35	99,68
Na ₂ O (К)	-417,98	75,06	-379,26
NaOH (К)	-426,35	64,43	-380,29
P ₂ O ₅ (К)	-1507,20	140,30	-1371,70
PbO (К)	-217,61	68,70	-188,20
SO ₂ (К)	-296,90	248,07	-300,21
SiF ₄ (Г)	-1614,94	282,38	-1572,66
SiO ₂ (Г)	-910,94	41,84	856,67
Органические соединения			
C ₂ H ₂ (Г)	226,75	200,82	209,21
C ₂ H ₄ (Г)	52,30	219,45	68,14
C ₂ H ₆ (Г)	- 84,67	229,49	- 32,93
C ₁₀ H ₈ (К)	78,07	166,90	201,08

Таблица П2

Длина связи (*d*)

Связь	Длина связи (<i>d</i> · 10 ⁻¹⁰), м	Связь	Длина связи (<i>d</i> · 10 ⁻¹⁰), м
H–H	0,74	N≡N	1,09
Cl–Cl	1,99	S=S	1,92
H–Cl	1,70	C–C	1,54
O=O	1,20		

Таблица П3

Энергия связи (ΔH)

Связь	ΔH , кДж/моль	Связь	ΔH , кДж/моль
$N \equiv N$	-942,0	$C \equiv C$	-812,0
H-H	-436,0	C-H	-411,3
N-H	-390,3	H-Se	-85,77
C-C	-331,0	H-Te	-154,39
C=C	-587,0		

Таблица П4

Электроотрицательность элементов ЭО (χ)

I		II		III		IV		V		VI		VII	
$H = 2,1$													
Li 1,0		Be 1,5		B 2,0		C 2,5		N 3,0		O 3,5		F 4,0	
Na 0,9		Mg 1,2		Al 1,5		Si 1,8		P 2,1		S 2,5		Cl 3,0	
K 0,8	Cu 1,9	Ca 1,0	Zn 1,6	Sc 1,3	Ga 1,6	Ge 1,8	Ti 1,5	As 2,0	V 1,6	Se 2,4	Cr 1,6	Br 2,8	Mn 1,5
Rb 0,8	Ag 1,9	Sr 1,0	Cd 1,7	Y 1,2	In 1,7	Sn 1,8	Zr 1,4	Sb 1,9	Nb 1,6	Te 2,1	Mo 1,8	I 2,5	Tc 1,9
Cs 0,7	Au 1,4	Ba 0,9	Hg 1,9	La 1,0	Tl 1,8	Pb 1,9	Hf 1,3	Bi 1,9	Ta 1,5	Po 2,0	W 1,7	At 2,2	Re 1,9

Таблица П5

Электрические моменты диполей молекул
(дипольный момент) μ

Молекула	μ , D	Молекула	μ , D
H ₂ O	1,84	NF ₃	0,20
H ₂ S	0,94	NH ₃	1,48
CS ₂	0,00	PH ₃	0,58
BF ₃	0,00	AsH ₃	0,13

**Константы диссоциации некоторых электролитов
в водных растворах при 25 °С**

Электролит	Степень	K_d	Электролит	Степень	K_d
H ₂ O		$1,8 \cdot 10^{-16}$	Основания		
Кислоты			NaOH		5,9
H ₂ CO ₃	I	$4,6 \cdot 10^{-7}$	LiOH		$6,7 \cdot 10^{-1}$
	II	$5,6 \cdot 10^{-11}$	Ni(OH) ₂	II	$2,5 \cdot 10^{-5}$
H ₂ SO ₃	I	$1,6 \cdot 10^{-2}$	Co(OH) ₂	II	$4,0 \cdot 10^{-5}$
	II	$6,3 \cdot 10^{-8}$	Fe(OH) ₂	II	$1,3 \cdot 10^{-4}$
H ₂ S	I	$5,7 \cdot 10^{-8}$	Mg(OH) ₂	II	$2,5 \cdot 10^{-3}$
	II	$1,2 \cdot 10^{-14}$	Mn(OH) ₂	II	$5,0 \cdot 10^{-4}$
H ₃ PO ₄	I	$7,5 \cdot 10^{-3}$	Be(OH) ₂	II	$5,0 \cdot 10^{-11}$
	II	$6,3 \cdot 10^{-8}$	NH ₄ OH		$1,79 \cdot 10^{-5}$
	III	$1,26 \cdot 10^{-12}$	Zn(OH) ₂	II	$4,4 \cdot 10^{-5}$
H ₂ SiO ₃	I	$2,2 \cdot 10^{-10}$	Cu(OH) ₂	II	$3,4 \cdot 10^{-7}$
	II	$1,6 \cdot 10^{-12}$	Pb(OH) ₂	I	$9,0 \cdot 10^{-4}$
CH ₃ COO		$1,85 \cdot 10^{-5}$		II	$2,0 \cdot 10^{-8}$
HNO ₂		$4,6 \cdot 10^{-4}$	Fe(OH) ₃	II	$1,8 \cdot 10^{-11}$
HCN		$7,9 \cdot 10^{-10}$		III	$1,4 \cdot 10^{-12}$
HF		$6,6 \cdot 10^{-4}$	Al(OH) ₃	II	$1,4 \cdot 10^{-9}$
HCl		$1,0 \cdot 10^7$		III	$8,0 \cdot 10^{-10}$
HBr		$1,0 \cdot 10^9$	Cr(OH) ₃	II	$3,4 \cdot 10^{-8}$
HI		$1,0 \cdot 10^{11}$		III	$1,0 \cdot 10^{-10}$
HNO ₃		$4,36 \cdot 10$	Cd(OH) ₂	I	$3,0 \cdot 10^{-5}$
HMnO ₄		$2,0 \cdot 10^2$		II	$5,0 \cdot 10^{-7}$
H ₂ SO ₄	I	$1,0 \cdot 10^3$	Ca(OH) ₂	II	$4,3 \cdot 10^{-2}$
	II	$1,2 \cdot 10^{-2}$	Sn(OH) ₂	I	$3,2 \cdot 10^{-10}$
				II	$1,2 \cdot 10^{-12}$

Растворимость веществ в воде

Анионы Катионы	Катионы															
	OH ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	S ²⁻	(SO ₃) ²⁻	(SO ₄) ²⁻	(NO ₃) ⁻	(PO ₄) ³⁻	(CO ₃) ²⁻	(SiO ₃) ²⁻	(NO ₂) ⁻	CN ⁻	(AsO ₄) ³⁻	SNC ⁻	CH ₃ COO ⁻
H ⁺	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	Н	Р	Р	Р	Р	Р
NH ₄ ⁺	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	-	Р	Р	Р	Р	Р
Na ⁺	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
K ⁺	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
Cu ²⁺	Н	Р	Р	Д	Н	Н	Р	Р	Н	Н	Н	Р	Н	Н	Н	Р
Ag ⁺	М	Н	Н	Н	Н		М	Р	Н	Н	Н	М	Н	Н	Н	М
Mg ²⁺	Н	Р	Р	Р	М	М	Р	Р	Н	М	Н	Р	Г	Н	Р	Р
Ca ²⁺	М	Р	Р	Р	М	Н	М	Р	Н	Н	Н	Р	Р	Р	Р	Р
Ba ²⁺	Р	Р	Р	Р	Р	М	Н	Р	Н	Н	Н	Р	М	М	Р	Р
Zn ²⁺	Н	Р	Р	Р	Н	М	Р	Р	Н	Н	Н	Р	Н	Н	Р	Р
Al ³⁺	Н	Р	Р	Р	-	-	Р	Р	Н	?	?	?	?	Н	Р	М
Sn ²⁺	Н	Р	Р	Р	Н	?	Р	Р	Н	?	?	?	Г	Н	Р	-
Pb ²⁺	Н	М	М	Н	Н	Н	Р	Р	Н	Н	Н	?	М	М	Н	Р
Cr ³⁺	Н	Р	Р	?	-	-	Р	Р	Н	?	?	?	Н	Н	Р	Р
Mn ²⁺	Н	Р	Р	Р	Н	?	Р	Р	Н	Н	Н	?	Н	Р	Р	Р
Fe ²⁺	Н	Р	Р	Р	Н	М	Р	Р	Н	Н	Н	?	Р	Н	Р	Р
Fe ³⁺	Н	Р	Р	?	-	?	Р	Р	Н	?	?	?	Н	Н	Р	Р
Co ²⁺	Н	Р	Р	Р	Н	Н	Р	Р	Н	Н	?	М	Н	Н	Р	Р
Ni ²⁺	Н	Р	Р	Р	Н	Н	Р	Р	Н	Н	?	Р	Н	Н	Р	Р
Sr ²⁺	М	Р	Р	Р	Р	Н	М	Р	Н	Н	Н	Р	Р	М	Р	Р
Li ⁺	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р
Be ²⁺	Н	Р	Р	Р	Г	М	Р	Р	Н	М	Н	Г	Г	Н	Р	М
Sb ³⁺	Н	Р	Р	Р	Н		Р	Р	Н	Г	Г	Р	Г	Н	Р	Г
Sc ³⁺	Н	Р	Р	Р	Г	Р	Р	Р	Н	Н	Н		Г	Н	Р	Р
Bi ²⁺	Н	Р	Р	Р	Н	Н	Р	Р	Н	Н	Г	Г	Г	М	Г	Г
Au ³⁺	Н	Р	М	Д	Р	Р	Р	Р	Н	Г		Г	М		Н	Г

Условные обозначения:

Р – растворимые (более 10г на 1л воды);

М – малорастворимые (от 10 до 0,1л в 1л воды);

Н – нерастворимые (менее 0,1г в 1л воды);

? – вещество не существует;

Г – вещество выделяется в виде газов или разлагается с выделением газа;

прочерк – вещество разлагается водой.

Таблица П8

Произведение растворимости малорастворимых электролитов

Электролит	ПР	Электролит	ПР
AgBr	$4,4 \cdot 10^{-13}$	HgS	$4,0 \cdot 10^{-53}$
AgCl	$1,56 \cdot 10^{-10}$	MnCO ₃	$1,8 \cdot 10^{-11}$
AgI	$9,7 \cdot 10^{-17}$	MnS	$1,4 \cdot 10^{-15}$
Ag ₂ S	$1,6 \cdot 10^{-49}$	NiS	$9,3 \cdot 10^{-22}$
CdS	$1,0 \cdot 10^{-29}$	PbCl ₂	$2,4 \cdot 10^{-4}$
CuCO ₃	$2,5 \cdot 10^{-10}$	PbSO ₄	$2,2 \cdot 10^{-8}$
CuS	$3,2 \cdot 10^{-38}$	SnS	$1,0 \cdot 10^{-28}$
FeS	$5,0 \cdot 10^{-18}$		

Таблица П9

Стандартные электродные потенциалы металлов ($C_{Me^{n+}} = 1$ моль/л, $t = 25$ °C)

Электродная система	φ° , В	Электродная система	φ° , В
Li ⁺ Li	-3,05	Ni ²⁺ Ni	-0,25
K ⁺ K	-2,92	Sn ²⁺ Sn	-0,14
Cs ⁺ Cs	-2,92	Pd ²⁺ Pd	-0,13
Ba ²⁺ Ba	-2,91	Fe ³⁺ Fe	-0,04
Ca ²⁺ Ca	-2,87	2H ⁺ H ₂	0,00
Na ⁺ Na	-2,71	Sn ⁴⁺ Sn	+0,01
Mg ²⁺ Mg	-2,36	Bi ³⁺ Bi	+0,22
Be ²⁺ Be	-1,85	Cu ²⁺ Cu	+0,34
Al ³⁺ Al	-1,66	Cu ⁺ Cu	+0,52
Ti ²⁺ Ti	-1,63	Hg ²⁺ Hg	+0,79
Mn ²⁺ Mn	-1,18	Ag ⁺ Ag	+0,80
Zn ²⁺ Zn	-0,76	Hg ²⁺ Hg	+0,85
Cr ³⁺ Cr	-0,74	Pd ²⁺ Pd	+0,99
Fe ²⁺ Fe	-0,44	Pt ²⁺ Pt	+1,19
Cd ²⁺ Cd	-0,40	Au ³⁺ Au	+1,50
Co ²⁺ Co	-0,28	Au ⁺ Au	+1,69

Таблица П10

**Потенциалы водородного и кислородного электродов
при различных условиях ($t = 25\text{ }^\circ\text{C}$)**

Среда концентрация H^+ и OH^-	Парциальные давления			
	водорода		кислорода	
	$101,325\text{ кПа} =$ $= 1\text{ атм}$ (стандартное)	$5 \cdot 10^{-5}\text{ кПа} =$ $= 5 \cdot 10^{-7}\text{ атм}$ (воздух)	$101,325\text{ кПа} =$ $= 1\text{ атм}$ (стандартное)	$5 \cdot 10^{-5}\text{ кПа} =$ $= 5 \cdot 10^{-7}\text{ атм}$ (воздух)
	$\Phi_{2\text{H}^+ \text{H}_2}, \text{В}$		$\Phi_{\text{O}_2 + 4\text{H}^+ 2\text{H}_2\text{O}}, \text{В}$	
Кислая $[\text{H}^+] = 1$ $\text{pH} = 0$	0,000	+0,186	+1,229	+1,180
Нейтральная $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ $\text{pH} = 7$	-0,414	-0,228	+0,815	+0,805
Щелочная $[\text{OH}^-] = 1$ $\text{pH} = 14$	-0,828	-0,641	+0,401	+0,391

Таблица П11

**Перенапряжение выделения водорода η_{H_2} и кислорода η_{O_2}
на различных металлах при $t = 25\text{ }^\circ\text{C}$ и $i = 10\text{ А/м}^2$**

Металл	η_{H_2}	η_{O_2}	Металл	η_{H_2}	η_{O_2}
Pb	1,23	0,69	Cu	0,48	0,40
Hg	1,07	–	Ti	0,40	–
Cd	1,05	0,90	Fe	0,36	0,30
Zn	0,83	–	Ni	0,30	0,70
Al	0,70	–	Co	0,20	0,24
Sb	0,67	–	Pd	0,15	0,94
Ag	0,65	0,50	W	0,13	–
Графит	0,65	1,10	Pt (гладкая)	0,07	1,18
Sn	0,63	–	Au	0,04	1,34
Mn	0,50	–	Pt(платини- рованная)	0,00	0,70
Bi	0,48	–			

**Стандартные электродные потенциалы
некоторых окислительно-восстановительных и газовых
электродов при $t = 25\text{ }^\circ\text{C}$**

Электродная система	$\varphi^\circ, \text{В}$	Электродная система	$\varphi^\circ, \text{В}$
$\text{S} \mid \text{S}^-$	-0,51	$\text{Br}_2 \mid 2\text{Br}^-$	+1,065
$\text{Sn}^{4+} \mid \text{Sn}^{2+}$	+0,15	$(\text{NO}_3)^- \mid \text{N}_2\text{O}$	+1,116
$(\text{SO}_4)^{2-} \mid \text{SO}_2$	+0,17	$(\text{NO}_3)^- \mid \text{N}_2$	+1,246
$(\text{SO}_4)^{2-} \mid \text{H}_2\text{S}$	+0,31	$(\text{Cr}_2\text{O}_7)^{2-} \mid 2\text{Cr}^{3+}$	+1,33
$\text{I}_2 \mid 2\text{I}^-$	+0,53	$\text{Cl}_2 \mid 2\text{Cl}^-$	+1,36
$(\text{NO}_3)^- \mid \text{NO}_2$	+0,755	$(\text{MnO}_4)^- \mid \text{Mn}^{2+}$	+1,51
$\text{Fe}^{3+} \mid \text{Fe}^{2+}$	+0,77	$(\text{S}_2\text{O}_8)^{2-} \mid 2(\text{SO}_4)^{2-}$	+2,01
$(\text{NO}_3)^- \mid (\text{NH}_4)^+$	+0,87	$\text{F}_2 \mid 2\text{F}^-$	+2,87
$(\text{NO}_3)^- \mid \text{NO}$	+0,957		

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Рабочая программа	4
Таблица вариантов контрольных заданий	7
<i>Контрольное задание I</i>	
1. Энергетика химических процессов. Термодинамические расчеты	13
Контрольные задания	16
2. Химическое сродство. Направленность химических реакций	18
Контрольные задания	23
3. Химическая кинетика и химическое равновесие	27
3.1. Понятие о скорости химической реакции	27
3.2. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ. Закон действующих масс	27
3.3. Влияние температуры на скорость химической реакции	29
3.4. Химическое равновесие	30
3.5. Смещение химического равновесия	32
Контрольные задания	33
4. Электронные структуры атомов и периодическая система элементов	36
4.1. Электронные формулы атомов	36
4.2. «Прыжок» электронов	40
4.3. Электронные семейства элементов. Валентные электроны. Ковалентность атомов	40
Контрольные задания	43
5. Периодическое изменение свойств элементов	45
5.1. Атомные радиусы	46
5.2. Энергия ионизации атома	47
5.3. Сродство к электрону	48
5.4. Электроотрицательность	48
Контрольные задания	49
6. Химическая связь. Строение молекул	51
6.1. Основные характеристики химической связи – длина связи, энергия связи	51
6.2. Типы химической связи и квантово-механическое объяснение ковалентной связи. Строение молекул	
6.2.1. Определение типа химической связи по разности	53
электроотрицательностей атомов, образующих связь	53
6.2.2. Нахождение электрического момента диполя связи и молекулы	53
6.2.3. Объяснение строения молекул по методу валентных связей (ВС)	55
6.2.4. Определение типа гибридизации атомных орбиталей пространственной конфигурации молекулы по методу ВС	56
6.2.5. Объяснение образования и свойств двухатомных молекул типа B_2 по методу молекулярных орбиталей (МО)	58
Контрольные задания	61

7. Способы выражения состава растворов	63
7.1. Молярная доля, молярный процент	63
7.2. Массовая доля, массовый процент	65
7.3. Молярная концентрация вещества, молярная концентрация эквивалентов вещества	65
7.4. Моляльность и титр раствора	66
Контрольные задания	71
8. Ионно-обменные реакции	74
Контрольные задания	78
9. Гидролиз солей	81
Контрольные задания	86
<i>Контрольное задание II</i>	
10. Окислительно-восстановительные реакции	88
Контрольные задания	95
11. Гальванические элементы и ЭДС	99
Контрольные задания	104
12. Коррозия и защита металлов	107
Контрольные задания	110
13. Электролиз	112
Контрольные задания	120
14. Жёсткость воды и методы её устранения	
14.1. Жёсткость воды	123
14.1.1. Определение жёсткости воды по массе содержащихся в ней солей	123
14.1.2. Определение содержания солей в воде по жёсткости воды	125
14.1.3. Определение временной (карбонатной) жёсткости воды по объёму соляной кислоты, пошедшей на её титрование	125
14.2. Методы умягчения воды	126
14.2.1. Определение массы реагента, необходимого для устранения жёсткости воды	127
Контрольные задания	128
Библиографический список	131
Приложение	132

Учебное издание

Животовская Г.П., Крюкова И.В., Сидоренкова Л.А.,
Смолко В.А., Качурина О.И., Малютина Е.М., Тихонов С.С.

Х И М И Я

Учебное пособие для самостоятельной
работы студентов

Техн. редактор *А.В. Миних*

Издательский центр Южно-Уральского государственного университета

Подписано в печать 17.12.2014. Формат 60×84 1/16. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 8,37. Тираж 100 экз. Заказ 614/475.

Отпечатано в типографии Издательского центра ЮУрГУ.
454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.