

МИНИСТЕРСТВО РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ПО ДЕЛАМ ГРАЖДАНСКОЙ ОБОРОНЫ,
ЧРЕЗВЫЧАЙНЫМ СИТУАЦИЯМ И ЛИКВИДАЦИИ ПОСЛЕДСТВИЙ
СТИХИЙНЫХ БЕДСТВИЙ

ФГБОУ ВПО Ивановский институт государственной
противопожарной службы МЧС России

Кафедра химии, теории горения и взрыва

Химия: Задания для выполнения контрольной работы №1

Учебное пособие для слушателей ФЗО

Составители:	д.х.н., профессор	Н.Ш. Лебедева
	ст. преподаватель, майор вн. службы, к.х.н.	Л.Н. Чеснокова
	начальник кафедры химии, теории горения и взрыва	А.В. Петров
	подполковник вн.службы, к.х.н.	В.В. Кузнецов
	д.х.н., профессор	
заместитель начальника ФГБОУ ВПО Ивановского института государственной противопожарной службы МЧС России по учебной работе		
майор вн. службы, к.х.н.		О.В. Потёмкина

Иваново
2013

УДК 54.01
ББК 24.2
Т41

Лебедева Н.Ш., Чеснокова Л.Н., А.В. Петров, В.В. Кузнецов, О.В. Потемкина. Химия: Задания для выполнения контрольной работы №1. Учебное пособие для слушателей ФЗО. – Иваново: ООНИ ИВИ ГПС МЧС России, 2013. – 130 с.

В учебном пособии в краткой форме рассмотрены основные теории, законы, правила и положения разделов «Введение в общую химию», «Элементы физической химии» дисциплины «Химия». Пособие содержит методические рекомендации по выполнению контрольной работы №1 для слушателей ФЗО (специальность 280705.65 «Пожарная безопасность»), задания для выполнения контрольной работы. Рассмотрены примеры решения типовых задач по дисциплине, приведены некоторые справочные данные, необходимые для иллюстрации изложенного учебного материала пособия и для решения задач контрольной работы.

Рекомендуется слушателям ФЗО, курсантам и студентам ОО, обучающимся по специальности 280705.75 «Пожарная безопасность», направлениям подготовки бакалавра 280700 «Техносферная безопасность», профилям 280706.62 «Пожарная безопасность», 280707.62 «Защита в чрезвычайных ситуациях».

Учебное пособие рассмотрено и рекомендовано к публикации кафедрой химии, ТГ и В, протокол № 19 от «26» июня 2013 г.

*Печатается по решению Редакционно-издательского совета
(Протокол РИС № от июля 2013 г.)*

Рецензенты:

Старший научный сотрудник ФГБ УН ИХР РАН им. Г.А. Крестова
д.х.н., профессор
М.Б. Березин

Старший преподаватель кафедры пожарной тактики
(в составе УНК «Пожаротушение») ФГБОУ ВПО Ивановского института
ГПС МЧС России майор внутренней службы, к.х.н.
И.В. Багажков

© ИВИ ГПС МЧС России, 2013

ВВЕДЕНИЕ

Материал учебного пособия представлен в соответствии с программой дисциплины «Химия» специальности 280705.75 «Пожарная безопасность», направления подготовки бакалавра «Техносферная безопасность» (профилей 280707.62 «Защита в чрезвычайных ситуациях», 280706.62 – «Пожарная безопасность»), для высших учебных заведений Государственной противопожарной службы Министерства Российской Федерации по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий. Среди дисциплин, составляющих базовую подготовку инженеров в области техносферной безопасности, важное место занимает химия. Химия, являясь одной из фундаментальных естественнонаучных дисциплин, изучает материальный мир, законы его развития, химическую форму движения материи. С успехами химии и смежных ей наук связано появление новых источников энергии. Создание синтетических материалов, расширение сырьевой базы ставит большие задачи перед специалистами Государственной противопожарной службы. Решение возникающих вопросов требует высокой квалификации специалистов Государственной противопожарной службы, основу которой составляет общехимическая подготовка. Логическим этапом такой подготовки является краткий курс разделов – «Введение в общую химию», «Элементы физической химии», читаемый в курсе дисциплины «Химия» слушателям ФЗО, курсантам, студентам ОО.

Знания, приобретенные по дисциплине «Химия», позволяют получить современное представление о материи, формах ее движения, веществе как одном из видов движущейся материи, механизме превращения химических соединений, свойствах технических материалов и применении химических процессов в современной технике. При этом краткий курс разделов «Введение в общую химию», «Элементы физической химии» является одним из основных компонентов, составляющих методологическую базу подготовки специалистов в области пожарной безопасности, защиты в чрезвычайных ситуациях.

Слушателю-заочнику приходится изучать большую часть курса дисциплины «Химия» самостоятельно. Учитывая сложность данных разделов, целесообразность постоянного совершенствования методического обеспечения работы слушателей-заочников, возникла необходимость разработки предлагаемого издания. Издание рекомендуется слушателям факультета заочного обучения специальности 280705.65 – «Пожарная безопасность», курсантам и студентам ОО, обучающимся по специальности 280705.65 – «Пожарная безопасность», направлению подготовки 280700 «Техносферная безопасность», профилям 280706.62 «Пожарная безопасность», 280707.62 «Защита в чрезвычайных ситуациях» и представляет собой методические рекомендации по выполнению контрольной работы №1 по разделам «Введение в общую химию», «Элементы физической химии».

ОБЩИЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

Основной составляющей учебного процесса для слушателей-заочников является самостоятельная работа над материалом. В курсе химии она складывается из следующих элементов: изучения дисциплины по учебникам, посещения лекций, выполнения контрольной работы по разделам «Введение в общую химию», «Элементы физической химии», курсовой работы по разделам «Элементы органической химии», «Элементы коллоидной химии», а также лабораторного практикума по курсу «Химия»; индивидуальных и групповых консультаций, зачёта по разделам «Введение в общую химию», «Элементы физической химии», экзамена по разделам «Элементы органической химии», «Химические системы: полимеры», «Элементы коллоидной химии» дисциплины «Химия».

Работа с учебником и методической литературой. Учебники и методическую литературу слушатель-заочник получает в библиотеке Ивановского института ГПС МЧС России. Курс химии изучают в соответствии с разделами программы.

Лекции для слушателей-заочников читают по важнейшим разделам курса, на которых излагаются не все вопросы, представленные в программе, а глубоко и детально рассматриваются принципиальные, но недостаточно полно освещенные в учебной литературе понятия и закономерности, составляющие теоретический фундамент курса химии. На лекциях даются также методические рекомендации по самостоятельному изучению остальной части курса и рекомендации по выполнению первой контрольной работы.

Контрольные задания. При изучении разделов «Введение в общую химию», «Элементы физической химии» читаемых в курсе дисциплины «Химия», слушатель-заочник выполняет первую контрольную работу. После проработки главы учебника и усвоения теоретического материала приступает к выполнению задач по этой теме из контрольного задания. Каждый слушатель-заочник выполняет вариант контрольной работы, обозначенный двумя последними цифрами номера зачетной книжки (шифра). Например, номер зачетной книжки 11354 (две последние цифры 54) – им соответствует вариант контрольной работы 54. Каждый вариант включает в себя 9 задач. При необходимости преподаватель, ведущий данную дисциплину, может изменить вариант контрольной работы слушателю-заочнику с учетом специфики его работы. При затруднении в самостоятельном решении какой-либо задачи слушатель-заочник может обратиться за консультацией к практическим работникам Государственной противопожарной службы или преподавателям института. Представленное решение задач должно содержать весь ход решения и математического преобразования.

Контрольная работа выполняется в отдельной тетради с полями 25 мм. В завершении работы приводится список использованной литературы, которой воспользовался слушатель при выполнении КР №1. Работа подписывается слушателем-заочником с указанием даты и представляется на факультет заочного обучения для рецензирования. Работа оценивается с учетом глубины

изложенного материала, самостоятельности выполнения, умения соотносить теоретические вопросы с практической деятельностью пожарной охраны.

Получив рецензию на контрольную работу, слушатель-заочник должен внимательно ознакомиться с замечаниями рецензента, восполнить пробелы в своих знаниях, внести в работу необходимые исправления, дополнения. Неверно решенные задачи исправляются слушателем-заочником в этой же тетради на чистых листах, а не в рецензируемом тексте, согласно требованиям, предъявляемым к оформлению контрольных задач. Контрольная работа, выполненная не по своему варианту, не рецензируется и не зачитывается. Слушатель-заочник, не представивший в срок контрольную работу без уважительной причины, на экзаменационную сессию не вызывается.

Лабораторные занятия (лабораторный практикум) слушателю-заочнику необходимо выполнить по основным разделам дисциплины «Химия». Перед выполнением лабораторного практикума слушатель-заочник проходит инструктаж по технике безопасности и предъявляет преподавателю выполненную контрольную работу. Слушатель-заочник, не подготовленный к лабораторному практикуму, к работе в лаборатории не допускается. Для выполнения лабораторных работ слушателю-заочнику необходимо иметь лабораторный журнал (тетрадь для лабораторного практикума). Оформление лабораторных работ проводится по методическим указаниям, где по каждой работе даны соответствующие пояснения.

Слушатели-заочники, пропустившие отдельные темы занятий, отрабатывают их на кафедре по согласованию с преподавателем.

Зачет, экзамен. К сдаче зачета допускаются слушатели, успешно выполнившие контрольную работу по дисциплине, лабораторный практикум для слушателей ФЗО первого года обучения. До экзамена допускаются слушатели второго года обучения, которые выполнили курсовую работу по разделам «Элементы органической химии», «Элементы коллоидной химии», лабораторный практикум по соответствующим разделам дисциплины, а также имеющие направление на экзамен и зачетную книжку. Слушатели-заочники, не имеющие зачетной книжки, лабораторного журнала с пометкой преподавателя о выполнении лабораторного практикума, курсовой работы к сдаче экзамена не допускаются.

ТЕМА 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ХИМИИ

Нас окружают различные предметы, или тела, состоящие из различных химических веществ. Мы сталкиваемся в жизни с различными химическими процессами (горение, образование ржавчины, прокисание молока, почернение металлических изделий, обменные реакции в организме человека и т.д.). Многие необходимые для жизни человека вещества (бензин, различные лекарства, нержавеющие сплавы, различные полимеры, краски и т.д.) получают с помощью различных химических реакций. Глубокое знание химии совершенно необходимо специалистам всех отраслей народного хозяйства. Наряду с физикой и математикой она составляет основу подготовки специалистов высокой квалификации.

Химия – наука о веществах, их строении, свойствах и законах, по которым происходят превращения одних веществ в другие. Вещество и поле – две формы существования материи.

Вещество – форма материи, которая обладает собственной массой, т.е. массой покоя. Состоит из молекул, атомов, ионов и др. структурных единиц. Атомы и молекулы из электронов, протонов, нейтронов.

Химия изучает главным образом вещество, организованное в атомы, молекулы, ионы и радикалы.

Поле – форма существования материи, которая тесно связана с энергией. Посредством поля осуществляется взаимодействие между частицами вещества. Неотъемлемым свойством материи является движение.

Мерой движения материи, т.е. его количественной характеристикой, является энергия, мерой инерции материи является её масса, поэтому энергия и масса являются важнейшими свойствами материи, неразрывно связанными между собой.

Важнейший закон природы – закон сохранения массы и энергии был сформулирован в 1748 г. М.В. Ломоносовым.

Закон сохранения массы и энергии

В современной формулировке этот закон звучит так:

В изолированной системе общее количество массы и энергии сохраняется во времени постоянным.

Согласно закону сохранения массы и энергии любой химический процесс сопровождается изменением массы вещества. Современная формулировка закона сохранения массы такова:

Масса веществ, вступивших в реакцию, равна массе веществ, образовавшихся в результате её.

Закон сохранения массы в химии имеет первоочередное значение, так как на его основе ведутся все количественные расчеты по уравнениям химических реакций. Стехиометрические¹ законы, о которых пойдёт речь далее,

¹Стехиометрия (от греч. «стехион» - элементный состав, «метрейн» - измерять) – раздел химии,

справедливы только для соединений постоянного состава. Введём понятия, которыми нам придётся оперировать в стехиометрических расчётах².

Единицей количества вещества в международной системе единиц (СИ) является моль. **Моль** – это химическое количество вещества ($n(B)$), которое содержит столько же структурных единиц (N) этого вещества (атомов, молекул, формульных единиц, ионов и т.д.), сколько атомов содержится в углероде ^{12}C массой 12 г (или 0,012 кг).

Атомная единица массы (а.е.м.) – относительная единица массы, равная $1/12$ массы изотопа углерода ^{12}C .

Относительная атомная (элементная) масса (A_r) химического элемента – безразмерная величина, показывающая среднее значение массы атома химического элемента, выраженное в а.е.м. A_r химического элемента – одна из главных характеристик химического элемента и приводится в любой форме Периодической системы под символом элемента.

Относительная молекулярная масса (M_r) вещества – отношение массы его молекулы к $1/12$ массы атома углерода ^{12}C . M_r вещества вычисляется путём сложения относительных атомных масс химических элементов, входящих в состав вещества с учётом числа их атомов в формуле вещества, независимо от того, какую структуру имеет вещество (молекулярную или немолекулярную).

Молярная масса (M) – масса одного моль вещества, выраженная в граммах (или килограммах в СИ). Молярная масса связана с количеством вещества следующим соотношением: $n(B) = m(B)/M(B)$, где $n(B)$ – количество вещества B (моль), $m(B)$ – масса вещества B (кг), $M(B)$ – молярная массы вещества B (кг/моль).

Молярная масса атомов данного химического элемента (веществ с атомной структурой), выраженная в граммах, численно совпадает с относительной атомной массой этого элемента (A_r). Молярная масса вещества, выраженная в граммах совпадает по величине с относительной молекулярной массой этого вещества (M_r).

Закон постоянства состава вещества

Всякое чистое вещество, независимо от способа его получения, имеет постоянный количественный и качественный состав.

Качественный состав вещества показывает, из атомов каких элементов построены его молекулы. Количественный состав показывает, сколько атомов каждого элемента входит в состав молекулы (формульной единицы) вещества или массовую долю элемента в веществе. Например, молекулы аммиака (NH_3) состоят из атомов химических элементов азота (N) и водорода (H). Это качественный состав. Причем, одна молекула состоит из трех атомов H и одного атома N . Это количественный состав. Аммиак мы можем получить многими способами:

занимающийся количественными характеристиками химических соединений и химических реакций.

² Стехиометрические расчёты широко применяются на практике: в количественном анализе, при расчётах выходов продуктов реакции (например, горения).

1. $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$;
2. $NH_4NO_3 + NaOH = NaNO_3 + H_2O + NH_3$;
3. $NH_4Cl \xrightarrow{t} NH_3 + HCl$.

Однако, согласно закону постоянства состава, независимо от способа получения, молекула NH_3 всегда будет состоять из одного атома N и трех атомов H.

Закон постоянства состава вещества всегда выполняется лишь для веществ молекулярной структуры, т.е. для всех жидкостей, газов и твердых веществ, имеющих молекулярную кристаллическую решетку.

Для твердых веществ, имеющих атомную, ионную или металлическую кристаллическую решетку закон постоянства состава вещества часто не выполняется. Это обусловлено двумя причинами:

1. Наличием в узлах кристаллической решетки чужеродных атомов или ионов в виде примесей.
2. Наличием в кристаллической решетке различных дефектов, например, вакансий или пустот.

Количество таких дефектов, число и вид чужеродных примесных включений в кристаллической решетке вещества в этом случае будет зависеть от способа его получения. А, значит, от способа получения вещества будет зависеть и его состав.

Из закона постоянства состава вытекает важный вывод:

Соотношения между массами элементов, входящих в состав данного соединения, а также соотношения между их химическим количеством постоянны и не зависят от способа получения этого соединения и от его имеющегося количества.

В связи с этим становится возможным определять эмпирические или простейшие формулы веществ на основании значений массовых долей химических элементов, входящих в их состав. Для веществ немолекулярного строения в роли эмпирических формул выступают их формульные единицы.

Закон кратных отношений

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

Пример 1. Найдем эмпирическую формулу вещества, состоящего из атомов натрия, фосфора и кислорода, массовые доли, которых в нем составляют, соответственно: 42,073%; 18,903% и 39,024%.

Дано:

$\omega, \%(Na) = 42,073$; $\omega, \%(P) = 18,903$; $\omega, \%(O) = 39,024$.

Найти: Эмпирическую формулу $Na_xP_yO_z - ?$

Решение:

Массовые доли элементов (Э), выраженные в %, численно соответствуют массе атомов этих элементов $m(Э)$ в 100 граммах вещества. Следовательно, если у нас имеется 100 г вещества, то массы содержащихся в нём элементов Na, P и O

будут соответственно равны 42,073 г; 18,903 г и 39,024 г. Воспользуемся отношением

$$n(\text{Э}), \text{ моль} = \frac{m(\text{Э}), \text{ г}}{M(\text{Э}), \text{ г/моль}}, \text{ где}$$

$n(\text{Э})$ – количество вещества; число моль атомов элемента Э, моль;

$m(\text{Э})$ – масса атомов химического элемента, г;

$M(\text{Э})$ – масса одного моль атомов химического элемента Э, г/моль.

$$n(\text{Na}) = \frac{m(\text{Na})}{M(\text{Na})} = \frac{42,073 \text{ г}}{23 \text{ г/моль}} \approx 1,8 \text{ моль} ; n(\text{P}) = \frac{m(\text{P})}{M(\text{P})} = \frac{18,903 \text{ г}}{31 \text{ г/моль}} \approx 0,6 \text{ моль} ;$$

$$n(\text{O}) = \frac{m(\text{O})}{M(\text{O})} = \frac{36,024 \text{ г}}{16 \text{ г/моль}} \approx 2,4 \text{ моль} .$$

В одном моль вещества число моль атомов каждого элемента ($n(\text{Na})$, $n(\text{P})$, $n(\text{O})$) будет целым числом, но соотношение между ними будет такое же, как и в 100 граммах вещества. Представим в связи с этим соотношение между $n(\text{Na})$, $n(\text{P})$ и $n(\text{O})$ как соотношение простых целых чисел, наблюдающееся в одном моль вещества.

$$n(\text{Na}) : n(\text{P}) : n(\text{O}) = 1,8 : 0,6 : 2,4$$

Разделим каждый член этого соотношения на 0,6.

$$n(\text{Na}) : n(\text{P}) : n(\text{O}) = 1,8/0,6 : 0,6/0,6 : 2,4/0,6 = 3 : 1 : 4.$$

В таком же количественном соотношении атомы Na, P и O находятся в веществе: $x = 3$, $y = 1$, $z = 4$.

Простейшая его формула Na_3PO_4 .

Ответ: Эмпирическая формула вещества: Na_3PO_4 .

Для большинства веществ немолекулярной структуры такие эмпирические формулы совпадают с формульными единицами этих веществ. У веществ молекулярной структуры их истинная, т.е. молекулярная формула не всегда совпадает с установленной таким образом эмпирической формулой. В этом случае для нахождения истиной (молекулярной) формулы вещества необходимо знать его молярную или молекулярную массу.

Пример 2. Найдем молекулярную формулу углеводорода, массовые доли углерода и водорода в котором, соответственно, равны 85,72% и 14,28%, а его относительная молекулярная масса равна 28.

Дано:

$$\omega, \%(\text{C}) = 85,72; \omega, \%(\text{H}) = 14,28; M_r(\text{углеводорода}) = 28.$$

Найти: Молекулярную формулу углеводорода, C_xH_y – ?

Решение:

Найдем число моль атомов C и H, содержащихся в 100 граммах углеводорода.

$$n(\text{C}) = \frac{m(\text{C})}{M(\text{C})} = \frac{85,71 \text{ г}}{12 \text{ г/моль}} = 7,14 \text{ моль} , n(\text{H}) = \frac{m(\text{H})}{M(\text{H})} = \frac{14,28 \text{ г}}{1 \text{ г/моль}} = 14,28 \text{ моль} .$$

Представим соотношение между $n(\text{C})$ и $n(\text{H})$ как соотношение простых целых чисел:

$$n(\text{C}) : n(\text{H}) = 7,14 : 14,28 = 7,14/7,14 : 14,28/7,14 = 1 : 2; \quad x = 1, y = 2.$$

Значит, эмпирическая формула вещества $\text{C}_x\text{H}_y - \text{CH}_2$.

Найдем относительную молекулярную массу CH_2 : сложив относительные атомные массы всех атомов, входящих в состав молекулы.

$$M_r(\text{CH}_2) = A_r(\text{C}) + 2 \cdot A_r(\text{H}) = 12 + 1 \cdot 2 = 14.$$

Определим соотношение между $M_r(\text{углеводорода})$ и $M_r(\text{CH}_2)$:

$$\frac{M_r(\text{углеводорода})}{M_r(\text{CH}_2)} = \frac{28}{14} = 2.$$

Это значит, что численное значение индексов x и y в молекулярной формуле в 2 раза больше, чем в эмпирической. Таким образом, молекулярная формула вещества равна C_2H_4 .

Ответ: Молекулярная формула углеводорода C_2H_4 .

Пример 3. При взаимодействии азота с кислородом образуются пять оксидов. На 1 грамм азота в образующихся молекулах приходится 0,57, 1,14, 1,71, 2,28, 2,85 грамма кислорода. Выведите молекулярные формулы образующихся оксидов.

Дано:

1 г (N) : 0,57 г (O); 1 г (N) : 1,14 г (O); 1 г (N) : 1,71 г (O); 1 г (N) : 2,28 г (O); 1 г (N) : 2,85 г (O).

Найти: N_xO_y образующихся оксидов – ?

Решение:

По закону кратных отношений, на 1 г N в оксидах приходится O: 0,57 г, 1,14 г, 1,71 г, 2,28 г, 2,85 г. Эти массы кислорода относятся как простые целые числа:

$$0,57 : 1,14 : 1,71 : 2,28 : 2,85 = \frac{0,57}{0,57} : \frac{1,14}{0,57} : \frac{1,71}{0,57} : \frac{2,28}{0,57} : \frac{2,85}{0,57} = 1 : 2 : 3 : 4 : 5.$$

Для установления формулы, например, для первого оксида берут не массы, а количества веществ. Так в первом оксиде N_xO_y $x : y =$

$$n(\text{N}) : n(\text{O}) = \frac{m(\text{N})}{M(\text{N})} : \frac{m(\text{O})}{M(\text{O})} = \frac{1}{14} : \frac{0,57}{16} = 0,0714 : 0,0356 = \frac{0,0714}{0,0356} : \frac{0,0356}{0,0356} = 2 : 1.$$

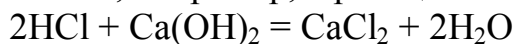
Полученному отношению 2:1 соответствует оксид состава: N_2O . Формулы для остальных оксидов установите самостоятельно*.

Ответ: N_2O , (NO, N_2O_3 , NO_2 , N_2O_5) *.

Эквивалент. Закон эквивалентов

Эквивалент элемента – это реальная или условная частица вещества, которая может замещать, присоединять или выделять один ион водорода в кислотно-основных или ионообменных реакциях, или принять (отдать) 1 моль электронов в окислительно-восстановительных реакциях. Эквивалент – безразмерная величина, состав которой выражают с помощью химических формул и символов.

Реальная частица – молекула, атом, ион (KOH, H₂SO₄). Условная частица – определённая часть (половина, треть и т.д., например, ½H₂SO₄, 1/5KMnO₄) молекулы, атома или иона. Так, например, в реакции



одному иону водорода эквивалентна условная частица-половина молекулы Ca(OH)₂.

В общем случае эквивалент любого вещества В обозначается следующим образом: $\left[\frac{1}{z^*} (B) \right]$, где z* – число эквивалентности.

Число эквивалентности (z*) – число ионов H⁺ в кислотно-основной реакции или число электронов в окислительно-восстановительной реакции, которое эквивалентно (химически равноценно) одной частице вещества В.

Число, обозначающее, какая доля (часть) от реальной частицы вещества эквивалентна одному иону водорода H⁺ в кислотно-основной реакции или одному электрону в окислительно-восстановительной реакции, называют **фактором эквивалентности** (f_{экр}), f_{экр} = 1/z*. В приведённой реакции f_{экр}(Ca(OH)₂) = 1/2. В реакции 3NaOH + H₃PO₄ = Na₃PO₄ + 3H₂O f_{экр}(NaOH) = 1, f_{экр}(H₃PO₄) = f_{экр}(Na₃PO₄) = 1/3.

Для окислительно-восстановительных реакций:

f_{экр}(окислителя) = 1/число принятых электронов, например, для процесса Zn²⁺ + 2ē → Zn⁰ f_{экр}(Zn²⁺) = 1/2;

f_{экр}(восстановителя) = 1/число отданных электронов, например, для процесса Al⁰ – 3ē → Al³⁺ f_{экр}(Al) = 1/3.

Моль эквивалентов – химическое количество вещества, содержащего 6,02·10²³ эквивалентов. Массу одного моль эквивалента называют **молярной массой эквивалента вещества (M_э)**.

$$M_э(B) = M(B)/z^* = f_{экр}(B) \cdot M(B),$$

где M_э(B) – молярная масса эквивалента вещества В (кг/моль или г/моль); f_{экр}(B) – фактор эквивалентности вещества В, M(B) – молярная масса вещества В (кг/моль или г/моль).

Количество вещества эквивалента равно массе вещества В, делённой на молярную массу эквивалента вещества В: n_э(B) = m(B)/ M_э(B).

В таблице 1 приведены формулы для расчёта фактора эквивалентности f_{экр}(B) и молярной массы эквивалента вещества M_э(B).

Для вычисления **объёма моль эквивалента (V_э)** газа необходимо знать число моль эквивалентов в одном моль газа. Так, M_э(H₂) = 1 г/моль, что в два раза меньше массы 1 моль H₂, следовательно, объём моль эквивалента водорода в два раза меньше объёма моль (при н.у. 1 моль газообразного вещества занимает 22,4 л, что называют молярным объёмом, V_м) и составит V_э(H₂) = V_м : z* = V_м · f_{экр} = V_м · 1/2 = 11,2 л. Аналогично, M_э(O₂) = 1/4 M(O₂) = 32 : 4 = 8 г/моль, отсюда объём одного моль эквивалентов кислорода в четыре раза меньше его молярного объёма и составляет 5,6 л. Единица измерения V_э(B) – л или м³ в системе СИ.

Таблица 1

Формулы для расчёта фактора эквивалентности $f_{\text{экв}}(B)$ и молярной массы эквивалента вещества $M_3(B)$

Фактор эквивалентности $f_{\text{экв}}(B)$	Молярная масса эквивалента вещества $M_3(B)$	Примеры
1	2	3
Химический элемент, Э		
$f_{\text{экв}}(Э) = \frac{1}{B}$ B – валентность элемента	$M_3(Э) = \frac{M(Э)}{B}$	$M_3(Ca) = 40/2 = 20$ г/моль
$f_{\text{экв}}(Э)_{Э_n N_m} = \frac{1}{n \cdot B}$ n – количество атомов Э	$M_3(Э) = \frac{M(Э_n N_m)}{n \cdot B}$	$M_3(N)_{NH_3} = 17/3$ г/моль
Простое вещество, X_n		
$f_{\text{экв}}(X_n) = \frac{1}{n \cdot B}$ n – количество атомов в молекуле X_n	$M_3(X_n) = \frac{M(X_n)}{B \cdot n}$	$M_3(O_2) = 32/(2 \cdot 2) = 8$ г/моль
Оксид, $Э_n O_m$		
$f_{\text{экв}}(Э_n O_m) = \frac{1}{n(Э) \cdot B(Э)}$	$M_3(Э_n O_m) = \frac{M(Э_n O_m)}{B(Э) \cdot n(Э)}$	$M_3(P_2O_5) = 145/(5 \cdot 2) = 14,2$ г/моль
Кислота, $H_n A_n$ (A_n – анион)		
$f_{\text{экв}}(H_n A_n) = \frac{1}{n}$ n – основность кислоты	$M_3(H_n A_n) = \frac{M(H_n A_n)}{n}$	$M_3(H_3PO_4) = 98/3 = 32,7$ г/моль
Основание, $Me(OH)_n$		
$f_{\text{экв}}(Me(OH)_n) = \frac{1}{n}$ n – кислотность основания	$M_3(Me(OH)_n) = \frac{M(H_n A_n)}{n}$	$M_3(Fe(OH)_2) = 90/2 = 45$ г/моль
Соль, $Me_n A_n_m$		
$f_{\text{экв}}(Me_n A_n_m) = \frac{1}{n(Me) \cdot B(Me)}$ n – количество атомов Me	$M_3(Me_n A_n_m) = \frac{M(Me_n A_n_m)}{n(Me) \cdot B(Me)}$	$M_3(Al_2(SO_4)_3) = 342/(2 \cdot 3) = 57$ г/моль

Пример 4. Найти молярную массу эквивалентов серы в $MgSO_3$ и $MgSO_4$.

Дано: $MgSO_3$ и $MgSO_4$.

Найти: $M_3(S)_{MgSO_3}$, $M_3(S)_{MgSO_4}$.

Решение:

$$f_{\text{экв}}(S)_{MgSO_3} = \frac{1}{4};$$

$$f_{\text{экв}}(S)_{MgSO_4} = \frac{1}{6};$$

$$M_3(S)_{MgSO_3} = f_{\text{экв}}(S)_{MgSO_3} \cdot M(S) = \frac{1}{4} \cdot 32 = 8 \text{ (г/моль)};$$

$$M_3(S)_{MgSO_4} = f_{\text{экв}}(S)_{MgSO_4} \cdot M(S) = \frac{1}{6} \cdot 32 = 5,33 \text{ (г/моль)}.$$

Ответ: Для $M_3(S)_{MgSO_3} = 8$ (г/моль), $M_3(S)_{MgSO_4} = 5,33$ (г/моль).

Закон эквивалентов

Вещества взаимодействуют между собой в количествах, пропорциональных их эквивалентам.

или

Вещества взаимодействуют в равных эквивалентных количествах вещества эквивалентов.

Какой бы сложной не была реакция, число эквивалентов одного вещества равно числу эквивалентов другого. $n_э(1) = n_э(2)$:

$$m(1)/M_э(1) = m(2)/M_э(2).$$

Пример 5. Определите молярную массу эквивалента металла, если для полного растворения 8,16 г этого металла потребовалось 20 г H_2SO_4 , молярная масса эквивалента которой равна 49 г/моль.

Дано:

$m(Me) = 8,16$ г; $m(H_2SO_4) = 20$ г; $M_э(H_2SO_4) = 49$ г/моль.

Найти: молярную массу эквивалента металла, $M_э(Me)$ – ?

Решение:

1. Записываем закон эквивалентов:

$$m(Me)/M_э(Me) = m(H_2SO_4)/M_э(H_2SO_4)$$

$$M_э(Me) = (m(Me) \cdot M_э(H_2SO_4)) / m(H_2SO_4) = 8,16 \cdot 49 / 20 = 20 \text{ (г/моль)}$$

Ответ: Молярная масса эквивалента металла 20 г/моль.

Газовые законы

Закон Бойля – Мариотта:

при постоянной температуре абсолютное давление, произведенное данной массой газа, обратно пропорционально объему газа:

$$P_2/P_1 = V_1/V_2 \text{ или } P \cdot V = \text{const}$$

Закон Гей – Люссака:

при постоянном давлении объем газа изменяется прямо пропорционально абсолютной температуре (T):

$$V_1/T_1 = V_2/T_2 \text{ или } V/T = \text{const}$$

Закон Шарля:

при постоянном объеме абсолютное давление газа изменяется прямо пропорционально абсолютной температуре:

$$P_1/T_1 = P_2/T_2 \text{ или } P/T = \text{const}$$

Зависимость между объемом газа, давлением и температурой можно выразить общим уравнением, объединяющим законы Бойля – Мариотта и Гей-Люссака (**объединённый газовый закон**):

$$PV/T = P_0V_0/T_0,$$

где P и V – давление и объем газа при данной температуре; P_0 , V_0 , T_0 – давление и объем газа при нормальных условиях.

Приведенное уравнение позволяет находить любую из указанных величин, если известны остальные.

Пример 6. При некоторой температуре давление газа, занимающего объем 5 м^3 , равно $101,3\text{ кПа}$ (760 мм рт. ст.). Каким станет давление, если, не изменяя температуры, уменьшить объем газа до 2 м^3 ?

Дано:

$$V_1 = 5\text{ м}^3, V_2 = 2\text{ м}^3, P_1 = 101,3\text{ кПа}, T = \text{const.}$$

Найти: $P_2 - ?$

Решение:

Согласно закону Бойля–Мариотта при постоянной температуре давление, производимое данной массой газа, обратно пропорционально объему газа:

$$P_2/P_1 = V_1/V_2 \quad \text{или} \quad P \cdot V = \text{const.}$$

Выражаем P_2 :

$$P_2 = P_1 V_1 / V_2 = (101,3 \cdot 5) / 2 = 253,3\text{ кПа}$$

Ответ: Давление газа будет составлять $253,3\text{ кПа}$.

Пример 7. При 15°C и давлении $99,3\text{ кПа}$ (745 мм рт. ст.) некоторое количество газа занимает объем 100 м^3 . Найти, какой объем займет это же количество газа при 0°C и давлении $101,33\text{ кПа}$.

Дано:

$$P = 99,3\text{ кПа}, P_0 = 101,3\text{ кПа}, T = 15^\circ\text{C} = 273 + 15 = 288\text{ К},$$

$$T_0 = 0^\circ\text{C} = 273 + 0 = 273\text{ К}, V = 100\text{ м}^3.$$

Найти: $V_0 - ?$

Решение:

Используя зависимость между объемом газа, давлением и температурой, объединяющим законы Бойля–Мариотта и Гей-Люссака:

$$PV/T = P_0V_0/T_0,$$

Выражаем из уравнения V_0 :

$$V_0 = PVT_0 / P_0T = (99,3 \cdot 100 \cdot 273) / (101,3 \cdot 288) = 94,56(\text{м}^3)$$

Ответ: Это же количество газа займет объем $94,56\text{ м}^3$ при 0°C и давлении $101,33\text{ кПа}$.

Закон объемных отношений

При одинаковых внешних условиях (P, T) объемы газов, вступающих в химические реакции, и объемы газов, образующихся в результате реакции, относятся между собой как небольшие «целые числа».

Например, $4\text{NH}_{3(\text{г})} + 5\text{O}_{2(\text{г})} = 4\text{NO}_{(\text{г})} + 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$

$$V(\text{NH}_3) : V(\text{O}_2) : V(\text{NO}) : V(\text{H}_2\text{O}) = 4 : 5 : 4 : 6.$$

Небольшие целые числа оказались равными стехиометрическим коэффициентам уравнения реакции. Это подтвердилось после открытия закона Авогадро.

Закон Авогадро. Молярный объем газа

Закон Авогадро:

При одинаковых условиях (температуре, давлении) в равных объемах любых газов содержится одинаковое число молекул.

Иными словами, одно и то же число молекул любого газа занимает при одинаковых условиях один и тот же объем. Вместе с тем 1 моль любого газа содержит одинаковое число молекул. Закон справедлив только для газообразных веществ.

Следствия:

1. Один моль любого газа при одинаковых условиях занимает один и тот же объём.

При нормальных условиях ($0^{\circ}\text{C} = 273\text{ K}$, $1\text{ атм} = 101,3\text{ кПа}$) 1 моль любого газа занимает объем 22,4 л. Этот объем называется молярным объемом газа ($V_m = 22,4\text{ л/моль}$).

2. В молярном объеме газообразного вещества 22,4 л/моль (нормальные условия), как и в любой другой системе количеством вещества в 1 моль, число структурных единиц равно числу Авогадро ($N_a = 6,022 \cdot 10^{23}$ частиц/моль).

Зная молярный объем газа, можно рассчитать объем газа, по формуле:

$$V_{(\text{газа})} = V_m \cdot n_{\text{газа}}$$

Пример 8. Выразить в граммах массу одной молекулы CH_4 .

Дано:

Молекула метана – CH_4 .

Найти:

$m(\text{молекулы } \text{CH}_4) - ?$

Решение:

1) Находим относительную молекулярную массу CH_4

$$M_r(\text{CH}_4) = 1 \cdot 12 + 4 \cdot 1 = 16$$

Следовательно, молярная масса $M(\text{CH}_4) = 1 \cdot 12 + 4 \cdot 1 = 16\text{ г/моль}$.

2) В 1 моль CH_4 содержится $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул. Отсюда находим массу одной молекулы:

$$m(\text{молекулы } \text{CH}_4) = 16 / (6,02 \cdot 10^{23}) = 2,66 \cdot 10^{-23}\text{ г.}$$

Ответ: Масса одной молекулы метана равна $2,66 \cdot 10^{-23}$ грамм.

Объемным содержанием газа в газовой смеси называется часть объема газовой смеси, которую занимало бы содержащееся в ней количество данного газа при той же температуре и парциальном давлении, равном общему давлению газовой смеси. Эта величина может быть выражена в долях общего объема (объемная доля φ) или в процентах от общего объема (процент по объему).

$$\varphi_{\text{газа}} = \frac{V_{\text{газа}}}{V_{\text{газ смеси}}} \cdot 100\%$$

Например, утверждение «содержание диоксида углерода в воздухе составляет 0,03% (об.)» означает, что при парциальном давлении CO_2 , равном давлению воздуха, и при той же температуре оксид углерода (IV), содержащийся в воздухе, займет 0,03% общего объема, занимаемого воздухом.

Пример 9. Сколько моль (n) кислорода находится в 1 л воздуха (условия нормальные), если объемное содержание его составляет 21%?

Дано:

V (воздуха) = 1 л (н.у.), φ (O_2) = 21% .

Найти:

n (O_2) – ?

Решение:

1) Рассчитываем объем кислород, который он будет занимать при нормальных условиях, в 1 л воздуха:

$V(O_2) = 1 \cdot 21/100 = 0,21$ (л)

2) Используя первое следствие из закона Авогадро, находим, сколько моль O_2 будет составлять 0,21 л O_2 :

1 моль O_2 занимает объем — 22,4 л,

n молей O_2 занимает объем — 0,21 л, $n(O_2) = 0,21/22,4 = 0,093$ (моль)

Ответ: 0,093 моль кислорода находится в 1 л воздуха (нормальные условия), если объемное содержание его составляет 21%.

Уравнение состояния идеального газа – уравнение Клапейрона-Менделеева

Если записать объединенный газовый закон для любой массы любого газа, то получается уравнение Клапейрона-Менделеева:

$$P \cdot V = (m / M) \cdot RT,$$

где m – масса газа (г, кг); M – молярная масса газа (г/моль, кг/моль); P – давление (Па); V – объем (m^3); T – абсолютная температура (К); R –

универсальная газовая постоянная, которая равна $8,314 \frac{\text{Па} \cdot \text{м}^3}{\text{моль} \cdot \text{К}}$.

Пример 10. Вычислить молярную массу бензола, зная, что масса 600 мл его паров при 87°C и давлении 83,2 кПа равна 1,30 г.

Дано:

$T = 87^\circ\text{C} = 273 + 87 = 360$ (К); $P = 83,2$ (кПа); $V(C_6H_6) = 600$ мл = $6 \cdot 10^{-4}$ (m^3);

$m(C_6H_6) = 1,3$ (г).

Найти:

$M(C_6H_6)$ – ?

Решение:

1) из уравнения Клапейрона-Менделеева

$$pV = (m / M) RT$$

выражаем молярную массу бензола

$$M(C_6H_6) = (m \cdot RT) / pV = 1,3 \cdot 8,31 \cdot 360 / (83,2 \cdot 10^3 \cdot 6 \cdot 10^{-4}) = 78,0 \text{ (г/моль)}$$

Ответ: Молярная масса бензола составила 78,0 г/моль.

Комплексная задача №1

Сгорает 25 m^3 газообразного горючего вещества (*вещество определяется вариантом задания*). Процесс горения происходит при температуре 1050 К и давлении 101325 Па.

Задания:

1. Используя уравнение Менделеева-Клапейрона определить массу исходного газообразного вещества;
2. Определить объём O_2 , который расходуется при горении заданного газообразного вещества (горение полное);
3. Рассчитать количество молекул сгораемого газообразного горючего вещества;
4. Рассчитать плотность исходного газообразного вещества по воздуху;
5. Оценить пожароопасные свойства вещества, поступающего в зону горения и выбрать средства тушения, используя справочник [4].

Таблица 2

Варианты заданий³

№п/п	Газообразное вещество		№п/п	Газообразное вещество	
1	2		1	2	
1.	CH_4	метан	16.	C_3H_6	циклопропан
2.	C_2H_6	этан	17.	C_2H_4O	1,2-эпоксидэтан
3.	C_3H_8	пропан	18.	C_4H_8	бутен-2
4.	C_4H_{10}	бутан	19.	C_4H_4	1-бутен-3-ин
5.	C_2H_4	этен	20.	C_5H_{12}	2,2-диметилпропен
6.	C_3H_6	пропен	21.	C_4H_{10}	изобутан
7.	C_4H_8	бутен-1	22.	C_4H_6	бутадиен-1,3
8.	C_2H_2	этин	23.	CH_2O	формальдегид
9.	C_3H_4	пропин	24.	C_3H_8O	метилэтиловый эфир
10.	C_4H_6	бутин-1	25.	CH_4	метан
11.	C_4H_8	изобутилен	26.	C_2H_6	этан
12.	C_2H_6O	диметилловый эфир	27.	C_3H_8	пропан
13.	C_4H_2	бутадиин-1,3	28.	C_4H_{10}	бутан
14.	C_2H_2O	кетен	29.	C_2H_4	этен
15.	C_4H_8	циклобутан	30.	C_3H_6	пропен

Комплексная задача №2

В настоящее время в системах противопожарной безопасности небольших объектов, подлежащих защите системами автоматического пожаротушения, все большее распространение получают автоматические установки газового пожаротушения. Газовые огнетушащие составы в таких установках – вещества хладонного ряда. Используемые хладоны обладают низким озоноразрушающим потенциалом и невысоким потенциалом парникового эффекта. Составной частью установок (модулей) пожаротушения является стальной баллон.

В баллоне емкостью V_1 дм³ находится m_1 кг хладона (*определяется вариантом задания*) под давлением p_1 атм.

Задания:

1. Когда часть газа была взята для работы, давление в баллоне понизилось до p_2 атм. Какое количество хладона m_2 кг осталось в баллоне, если температура во время отбора не изменилась?

2. Какой объем V_2 м³ займет m_2 кг хладона при н.у.?

³ Названия веществ приведены согласно [4].

3. Во сколько раз уменьшилось количество молекул хладона в баллоне после его использования (см. п. 1)?

4. Рассчитать плотность хладона по воздуху.

Таблица 3

Варианты заданий

№ варианта	Хладон	V_1 , дм ³ хладона	m_1 , кг хладона	p_1 , атм	p_2 , атм
1.	трифторметан, CHF ₃	40	11,07	96,7	40,8
2.	октафторциклобутан, C ₄ F ₈	32	37,96	145,1	102,1
3.	дифторхлорметан, CHF ₂ Cl	50	17,76	100,5	32,5
4.	декафторбутан, C ₄ F ₁₀	80	75,73	97,3	12,2
5.	1,1,1-трифторэтан, C ₂ H ₃ F ₃	100	35,51	103,4	67,3
6.	пентафторэтан, C ₂ HF ₅	32	15,48	98,6	24,9
7.	октафторпропан, C ₃ F ₈	40	32,34	105,2	36,2
8.	1,1-дифторэтан, CH ₃ CHF ₂	50	13,40	99,3	47,7
9.	гептафторпропан, C ₃ HF ₇	80	56,60	101,8	99,6
10.	гептафторйодпропан, C ₃ F ₇ I	100	135,14	111,7	16,7
11.	трифторйодметан, CF ₃ I	40	32,71	102,1	11,1
12.	трифторметан, CHF ₃	32	8,89	97,1	9,9
13.	октафторциклобутан, C ₄ F ₈	100	80,86	98,9	36,5
14.	дифторхлорметан, CHF ₂ Cl	80	28,25	99,9	8,8
15.	декафторбутан, C ₄ F ₁₀	50	70,15	144,2	79,7
16.	1,1,1-трифторэтан, C ₂ H ₃ F ₃	40	19,63	142,9	112,3
17.	пентафторэтан, C ₂ HF ₅	100	69,32	141,3	100,1
18.	октафторпропан, C ₃ F ₈	32	34,38	139,8	87,5
19.	1,1-дифторэтан, CH ₃ CHF ₂	40	14,95	138,5	38,5
20.	гептафторпропан, C ₃ HF ₇	50	47,64	137,1	17,4
21.	гептафторйодпропан, C ₃ F ₇ I	80	132,21	136,6	69,5
22.	трифторйодметан, CF ₃ I	100	108,70	135,7	78,8
23.	трифторметан, CHF ₃	50	19,20	134,2	56,7
24.	октафторциклобутан, C ₄ F ₈	40	43,30	132,4	57,3
25.	дифторхлорметан, CHF ₂ Cl	32	14,69	129,9	27,1
26.	декафторбутан, C ₄ F ₁₀	100	125,61	129,1	34,2
27.	1,1,1-трифторэтан, C ₂ H ₃ F ₃	80	35,28	128,4	39,9
28.	пентафторэтан, C ₂ HF ₅	50	31,20	127,2	27,6
29.	октафторпропан, C ₃ F ₈	80	77,28	125,7	73,3
30.	1,1-дифторэтан, CH ₃ CHF ₂	32	10,34	119,8	4,8

ТЕМА 2. СТРОЕНИЕ АТОМА. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Строение атома

Атом состоит из положительно заряженного ядра и движущихся вокруг него отрицательных частиц – электронов. Ядро состоит из протонов и нейтронов.

Количество протонов (N_p) определяет заряд ядра атома (Z) и равно порядковому номеру элемента в таблице Менделеева (Z):

$$N_p = Z$$

Атом заряда не имеет. Число электронов в нейтральном атоме равно

числу протонов и равно порядковому номеру:

$$N_{\bar{e}} = N_p = Z$$

Суммарное число протонов и нейтронов (N_n) определяет значение массы ядра и является атомной массой A :

$$A = N_p + N_n$$

Число протонов соответствует порядковому номеру элемента. Тогда число нейтронов в ядре может быть найдено по разности между массовым числом и порядковым номером элемента:

$$N_n = A - Z$$

Пример 11. Сколько протонов, нейтронов, электронов содержится в атоме ^{238}U ?
Дано: ^{238}U

Найти: $N_p, N_n, N_{\bar{e}} - ?$

Решение: Порядковый номер урана по таблице Д.И. Менделеева равен 92, а массовое число изотопа равно 238. Следовательно, он содержит 92 протона, 92 электрона и $238 - 92 = 146$ нейтронов.

Ответ: ^{238}U содержит 92 протона, 92 электрона и 146 нейтронов.

В ходе развития теории строения атома было открыто явление корпускулярно-волнового дуализма, при котором электрон проявляет свойства как частицы, так и волны.

Принцип неопределенности Гейзенберга:

Невозможно одновременно точно определить координаты элементарной частицы (электрона) и её скорость.

Можно рассчитать, например, вероятность нахождения электрона в определенной области пространства. Области пространства с максимальной вероятностью нахождения в них электрона ($> 90\%$) называются электронными облаками или орбиталям.

Английский ученый Шредингер вывел уравнение для расчета вероятности нахождения электрона в той или иной точке пространства. В уравнении Шредингера необходимо задать 4 коэффициента для полного описания состояния электрона в атоме, которые называются квантовыми числами.

Квантовые числа

1. Главное квантовое число (n) определяет наиболее вероятное расстояние электрона от ядра, т.е. средние размеры электронного облака и энергию электрона. Совокупность электронов, характеризующихся определенным главным квантовым числом, образует в атоме энергетический уровень или слой. Главное квантовое число может принимать все целые значения от 1 до ∞ , то есть 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, ... Числовым значениям уровней соответствуют буквенные:

K	L	M	N	O	P	Q
1	2	3	4	5	6	7

Чем больше n , тем больше энергия электрона.

2. Орбитальное квантовое число (l), называемое также побочным или азимутальным, определяет форму электронного облака и отклонение энергетического состояния от среднего значения, характеризующегося главным

квантовым числом, т.е. характеризует энергию электрона на энергетическом подуровне.

Орбитальное квантовое число может принимать целочисленные значения от 0 до $(n - 1)$. Т. е. для первого энергетического уровня ($n = 1$) может иметь только одно значение: 0, для второго ($n = 2$) может иметь два значения: 0 и 1, для третьего – три значения: 0, 1 и 2 и т.д. Совокупность электронов данного уровня, характеризуемых определенным орбитальным квантовым числом, образует подуровень. Численным обозначениям подуровней соответствуют буквенные:

0 1 2 3 4 5
s p d f g h

3. Магнитное квантовое число, обозначаемое (m), определяет ориентацию электронного облака в пространстве; оно связано с орбитальным квантовым числом l и может принимать целочисленные значения от $-l$, 0, $+l$. Т.е. для s -подуровня ($l = 0$) m может иметь только одно значение 0, для p -подуровня ($l = 1$), m может иметь три значения: -1, 0 и $+1$ и т.д. Таким образом, число значений m для данного подуровня составляет $(2l+1)$.

Состояние электрона в атоме, характеризующееся определенными значениями главного, орбитального и магнитного квантовых чисел (другими словами – размером, формой и ориентацией в пространстве электронного облака), называется **атомной орбиталью**. Формы и ориентации в пространстве электронных облаков, соответствующих $1s$ -, $2s$ -, $2p$ - и $3d$ -орбиталям, изображены на рис. 1.

Таблица 4

Состояние электронов в атоме

Подуровень	l	m	Кол-во электронных облаков
1	2	3	4
<i>s</i>	0	0	1
<i>p</i>	1	-1,0,+1	3
<i>d</i>	2	-2,-1,0,+1,+2	5
<i>f</i>	3	-3,-2,-1,0,+1,+2,+3	7

4. Спиновое квантовое число, обозначаемое (m_s), не связано с характеристикой атомной орбитали, а условно характеризует собственное вращение электрона вокруг своей оси; оно может принимать только два значения: $+1/2$ и $-1/2$, отличающихся друг от друга, так же как и значения других квантовых чисел, на единицу.

Первые три квантовых числа характеризуют орбиталь, на которой находится данный электрон; четвертое квантовое число характеризует поведение электрона на данной орбитали.

Общая характеристика состояния электрона в многоэлектронном атоме регулируется принципом, который был сформулирован в 1925 г. Вольфгангом Паули (1900-1958).

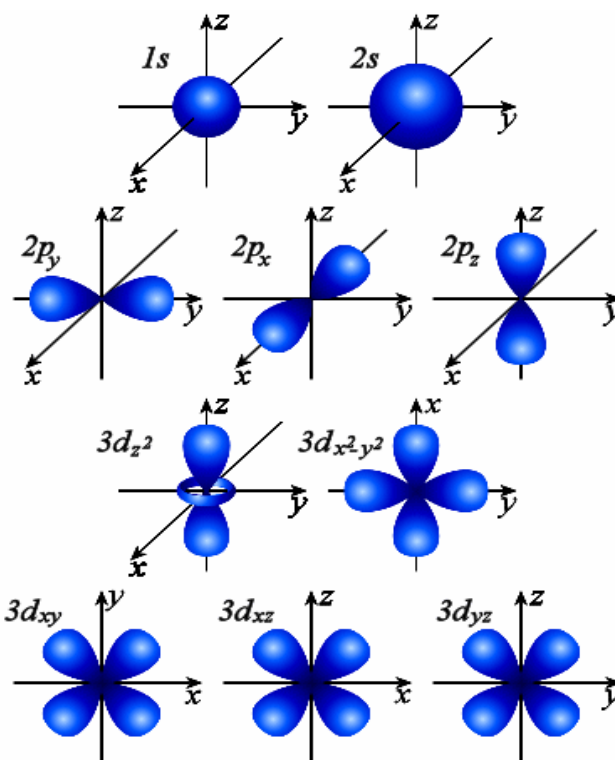


Рис. 1. Формы и ориентация в пространстве электронных облаков $1s$ -, $2s$ -, $2p$ - и $3d$ – орбиталей

Принцип Паули (запрет Паули):

в атоме не может быть двух электронов с одинаковыми квантовыми числами.

Это значит, что на орбитали, характеризуемой тремя квантовыми числами, не может быть более двух электронов. Два электрона, находящиеся на одной орбитали, отличаются друг от друга значениями спинового квантового числа, т.е. характеризуются противоположными, или антипараллельными, спинами и называются спаренными. Такая электронная пара, находящаяся на одной орбитали, схематически изображается противоположно направленными стрелками, тогда как одиночный, т.е. неспаренный электрон на какой-либо орбитали изображается одной стрелкой.

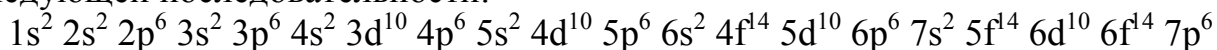
Принцип наименьшей энергии:

Электрон в атоме стремится занять место с наименьшим запасом энергии.

Определить энергетическую выгодность места в атоме позволяет **правило Клечковского:**

энергетическая выгодность места определяется наименьшей суммой главного и побочного квантовых чисел ($n+l$), в случае, если эта сумма одинакова, электроны заполняют подуровни с меньшим числом n .

Исходя из правила Клечковского, электроны будут заполнять подуровни в следующей последовательности:



Пример 12. Записать электронную формулу атома ${}_{18}\text{Ar}$. Определить

количество уровней, подуровней, валентных электронов.

Дано: ${}_{18}\text{Ar}$

Записать: электронную формулу атома ${}_{18}\text{Ar}$

Решение:

1. Исходя из правила Клечковского электроны будут заполнять подуровни в следующей последовательности: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ (электронная формула атома Ar).

2. Количество уровней в атоме Ar – 3.

3. Подуровни атома Ar – (s, p).

число электронов ${}_{18}\text{Ar}$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$, валентные электроны: $3s^2 3p^6$.

Ответ: Электронная формула ${}_{18}\text{Ar}$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$, количество уровней в атоме Ar – 3; s-, p-подуровни, валентные электроны: $3s^2 3p^6$.

Заполнение орбиталей электронами в пределах одного подуровня происходит согласно правилам Гунда.

Правила Гунда:

1-ое правило Гунда: в данном подуровне электроны стремятся заполнять энергетические состояния таким образом, чтобы суммарный спин был максимальным.

2-ое правило Гунда: минимальной энергией обладает состояние с максимальной суммой магнитных квантовых чисел.

Химическая связь

Под химической связью понимаются различные виды взаимодействий, обуславливающие устойчивое существование двух- и многоатомных соединений: молекул, ионов, кристаллических и иных веществ.

Химическая связь, образованная путем обобществления пары электронов двумя атомами, называется **ковалентной связью**.

Для описания химических связей в настоящее время наибольшее распространение получили упрощенные подэмпирические методы – метод валентных связей (МВС) и метод молекулярных орбиталей (ММО). В основе этих методов лежат представления квантовой механики.

МВС предполагает, что взаимодействие между атомами осуществляется только за счет неспаренных электронов.

Основные положения МВС:

- химическая связь между двумя атомами возникает как результат перекрывания АО с образованием электронных пар;
- атомы, вступающие в химическую связь, обмениваются между собой электронами, которые образуют связывающие пары. Энергия обмена электронами между атомами (энергия притяжения атомов) вносит основной вклад в энергию химической связи. Дополнительный вклад в энергию связи дают кулоновские силы взаимодействия частиц;
- в соответствии с принципом Паули химическая связь образуется лишь при взаимодействии электронов с антипараллельными спинами;

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

Общие электронные пары могут быть образованы:

- а) по обменному механизму;
- б) по донорно-акцепторному механизму.

Обменный механизм – общая электронная пара образуется из неспаренных электронов обоих взаимодействующих атомов.

Так, образование молекул H_2 , Cl_2 можно представить следующим образом:

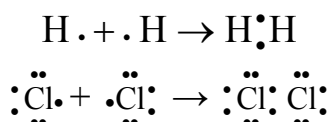


Схема 1. Электронные схемы молекул H_2 , Cl_2

При образовании электронных пар количество электронов на внешнем слое увеличивается у обоих атомов.

Для упрощенной и более наглядной записи используют валентные схемы, в которых каждая общая электронная пара обозначается черточкой.

Например: H_2 — H—H; Cl_2 — Cl—Cl; CO_2 — O=C=O

Если при образовании молекулы использован только обменный механизм образования связи, то валентная схема по виду совпадает со структурной формулой соединения.

Донорно-акцепторный механизм – связь образуется за счет электронной пары одного из атомов и свободной орбитали другого.

Таким образом, суммарная валентность элемента равна числу неспаренных электронов (обменный механизм) и числу связей, образованных по донорно-акцепторному механизму.

В зависимости от характера перекрывания электронных облаков различают σ - (сигма-) π - (пи-) и δ - (дельта-) связи (рис. 2).

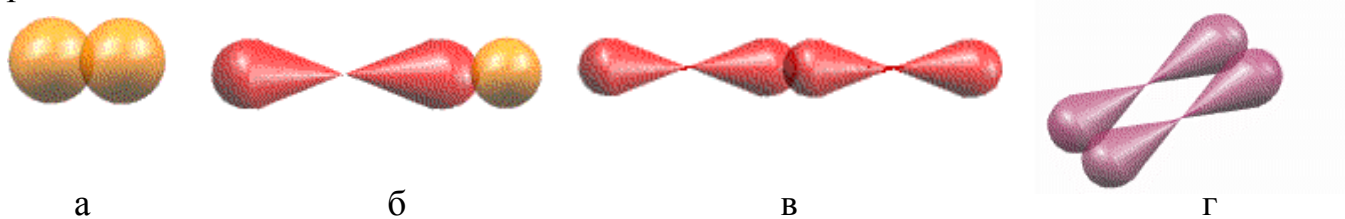


Рисунок 2. Образование σ - (сигма-) (а, б, в), π - (пи-) (г) связи

Сигма-связь (σ)-связь, образованная перекрыванием АО по линии, соединяющей ядра взаимодействующих атомов (рис.3).

σ -связь может возникать при перекрывании s -орбиталей, s - и p -орбиталей, p -орбиталей, d -орбиталей, d - и s -орбиталей, d - и p -орбиталей и f -орбиталей друг другом, а также при перекрывании гибридных орбиталей.

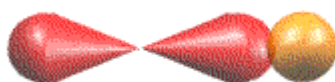


Рисунок 3. Перекрытие атомных орбиталей при образовании σ -связей

Пи-связь (π)-связь. Связь, образованная перекрытием АО по обе стороны линии, соединяющей ядра атомов (боковые перекрытия).

π -связь может образовываться при перекрытии p -орбиталей, p - и d -орбиталей, $d-d$ -орбиталей, а также f - и p -; $f-d$ - и $f-f$ -орбиталей (рис.4).

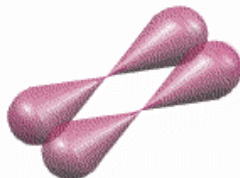


Рисунок 4. Перекрытие атомных орбиталей при образовании π -связей

Связь, образованная перекрытием d -орбиталей всеми четырьмя лепестками, называется δ -связью (рис. 5).

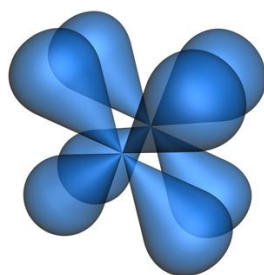


Рисунок 5. Направления перекрытия атомных d -орбиталей, при образовании δ -связей

Свойства ковалентной связи

1. Направленность ковалентной связи. Направленность связи определяется типом гибридизации АО. В образовании ковалентных связей предполагается участие не только «чистых» атомных орбиталей (АО), но и «смешанных», так называемых гибридных, АО. При гибридизации первоначальная форма и энергия орбиталей (электронных облаков) взаимно изменяются и образуются орбитали (облака) новой одинаковой формы и одинаковой энергии. Число гибридных орбиталей (q) равно числу исходных. Строение молекул типа АВ в зависимости от типа гибридизации показано в табл. 6.

Если в гибридизации участвуют одна s - и одна p -орбитали (sp -гибридизация), то образуются две равноценные sp -орбитали; из одной s - и двух p -орбиталей (sp^2 -гибридизация) образуются три sp^2 -орбитали и т.д.

Гибридные облака, соответствующие данному типу гибридизации, располагаются в атоме так, чтобы взаимодействие между электронами было минимальным, т.е. как можно дальше друг от друга. Поэтому при sp -гибридизации электронные облака ориентируются в противоположных направлениях. При sp^2 -гибридизации – в направлениях, лежащих в одной плоскости и составляющих друг с другом углы в 120° (т.е. в направлениях к вершинам правильного треугольника), при sp^3 -гибридизации - к вершинам тетраэдра (угол между этими направлениями составляет $109^\circ 28'$), при sp^3d^2 -

гибридизации – к вершинам октаэдра (т.е. по взаимно перпендикулярным направлениям).

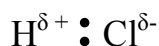
Количественно направленность выражается в виде валентных углов между направлениями химической связи в молекулах и твердых телах.

2.Насыщаемость ковалентной связи вызывается ограничением числа электронов, находящихся на внешних оболочках, которые могут участвовать в образовании ковалентной связи. Например, у водорода 1 электрон, следовательно, одна связь. Поэтому возможно H_2 , но не H_3 .

3.Полярность ковалентной связи. Если ковалентная связь образована одинаковыми атомами, например $H-H$, $O=O$, $Cl-Cl$, $N\equiv N$, то обобществленные электроны равномерно распределены между ними.

Такая связь называется ковалентной неполярной связью. Если же один из атомов сильнее притягивает электроны, то электронная пара смещается в сторону этого атома. В этом случае возникает **полярная ковалентная связь**.

Вследствие смещения электронной пары к одному из ядер, повышается плотность отрицательного заряда у данного атома и соответственно атом получает заряд, называемый эффективным зарядом атома δ^- . У второго атома повышается плотность положительного заряда δ^+ .



Смещение электронов и полярность связи тем больше, чем больше разница в электроотрицательности взаимодействующих элементов.

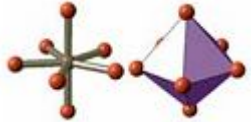

Таблица 5

Тип гибридизации и пространственная конфигурация молекул

Тип молекулы, иона	Валентные орбитали	Пространственная конфигурация	Пространственное изображение	Примеры	Число гибридных орбиталей
1	2	3	4	5	6
AB_2	p^2 чистые	угловая		H_2S	2
	sp	линейная		BeF_2 C_2H_2	
AB_3	p^3 чистые	пирамидальная		PH_3	3
	sp^2	треугольная		BF_3 CO_3^{2-}	
AB_4	sp^3	тетраэдр		CH_4 CCl_4	4
	dsp^2	квадратная		$[PdCl_4]^{2-}$	
AB_5	sp^3d	тригональная бипирамида		PCl_5 PF_5	5

AB ₆	sp ³ d ²	октаэдр		SF ₆	6
-----------------	--------------------------------	---------	--	-----------------	---

Окончание таблицы 5

1	2	3	4	5	6
AB ₇	sp ³ d ³	пентагональная бипирамида		IF ₇	7
AB ₈	sp ³ d ⁴	куб		[PdF ₈] ⁴⁻	8

Ионная связь образуется между элементами, резко различающимися по значениям их электроотрицательности.

Так, например, в молекуле NaCl ионная связь образуется не за счет общих электронных пар, а за счет передачи электрона более электроотрицательному атому и электростатического притяжения образующихся противоположно заряженных ионов, например, NaF:

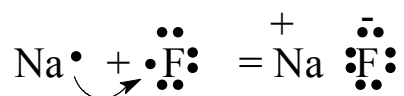


Схема 2. Схематическое изображение образования NaF

Свойства ионной связи

1. Ненаправленность.

Электрическое поле иона имеет сферический характер, следовательно, для ионной химической связи не характерна направленность.

2. Ненасыщаемость.

Ион способен взаимодействовать со многими соседними ионами противоположного знака, число которых зависит от зарядов ионов и соотношений геометрических размеров.

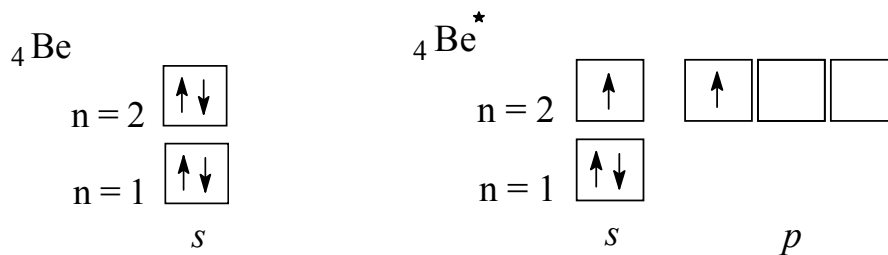
Ионная химическая связь проявляется в твердых веществах с ионной кристаллической решеткой.

Пример 13. Какой тип гибридизации атомных орбиталей бериллия (Be) осуществляется в молекуле фторида бериллия (BeF₂)?

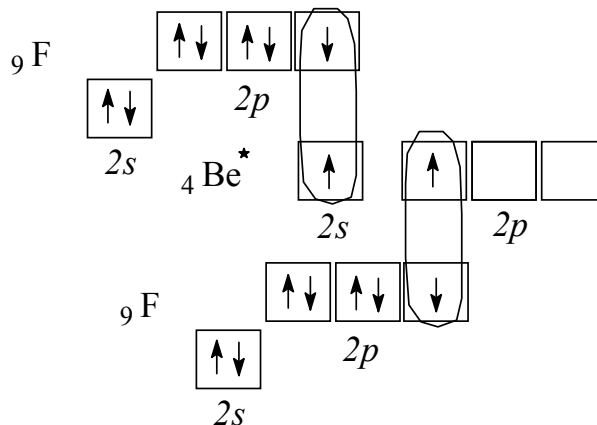
Дано: BeF₂.

Найти: тип гибридизации в молекуле BeF₂.

Решение: Электронная конфигурация атома бериллия в основном состоянии записывается как 1s²2s², то есть у атома отсутствуют неспаренные (валентные) орбитали:



Химические связи может образовывать лишь атом, находящийся в возбужденном состоянии (Be^*) с конфигурацией $1s^2 2s^1 2p^1$ и имеющий по одному неспаренному электрону на $2s$ - и на $2p$ - орбиталях:



Электроны на этих двух орбиталях подвергаются гибридизации по sp -типу. Этот тип гибридизации дает линейную конфигурацию молекулы BeF_2 (валентный угол 180°).

Ответ: Атомные орбитали Be, участвующие в образовании молекулы находятся в состоянии sp -гибридизации.

Пример 14. Сера образует химические связи с калием, водородом, бромом и углеродом. Какие из связей наиболее и наименее полярны? Укажите, в сторону какого атома смещается общая электронная пара?

Дано: S, K, H, Br, C.

Найти: $\Delta\chi(\text{S} - \text{K})$, $\Delta\chi(\text{S} - \text{H})$, $\Delta\chi(\text{S} - \text{Br})$, $\Delta\chi(\text{S} - \text{C})$ – ?

Решение: Используя значения относительных электроотрицательностей атомов (Приложение 3 табл. 1), находим разность относительных электроотрицательностей ($\Delta\chi$) серы и элемента, образующего с ней химическую связь:

а) $\Delta\chi(\text{S} - \text{K}) = 2,6 - 0,91 = 1,69$, электронная пара смещена в сторону атома серы;

б) $\Delta\chi(\text{S} - \text{H}) = 2,6 - 2,1 = 0,5$, электронная пара смещена в сторону атома серы;

в) $\Delta\chi(\text{S} - \text{Br}) = 2,6 - 2,74 = -0,14$, электронная пара смещена в сторону атома брома;

г) $\Delta\chi(\text{S} - \text{C}) = 2,6 - 2,5 = 0,1$, электронная пара смещена в сторону атома серы.

Чем больше по абсолютной величине разность относительных электроотрицательностей, тем более полярна связь. В данном примере наиболее полярной является связь сера – калий, наименее полярной – связь сера – углерод.

Ответ: Наиболее полярной является связь сера – калий, наименее полярной – связь сера – углерод. $\Delta\chi(\text{S} - \text{K}) = 1,69$ (электронная пара смещена в сторону атома серы); $\Delta\chi(\text{S} - \text{H}) = 0,5$ (электронная пара смещена в сторону атома серы); $\Delta\chi(\text{S} - \text{Br}) = -0,14$ (электронная пара смещена в сторону атома брома); $\Delta\chi(\text{S} - \text{C}) = 0,1$ (электронная пара смещена в сторону атома серы).

Пример 15. Длина диполя молекулы HCl равна $0,22 \cdot 10^{-8}$ см. Вычислите электрический момент диполя.

Дано: молекула HCl; $l(\text{H}-\text{Cl}) = 0,22 \cdot 10^{-8}$ см = $2,2 \cdot 10^{-11}$ м; $q = 1,60 \cdot 10^{-19}$ Кл.

Найти: μ молекулы HCl – ?

Решение: Электрический момент диполя рассчитывается по формуле:

$$\mu = q \cdot l$$

$$\mu = 1,60 \cdot 10^{-19} \cdot 2,2 \cdot 10^{-11} = 3,52 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м} = = 3,52 \cdot 10^{-30} / (3,33 \cdot 10^{-30}) = 1,06 \text{ D.}$$

Ответ: Электрический момент диполя молекулы HCl равен 1,06 D.

ТЕМА 3. ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА. ОКИСЛЕНИЕ И ВОССТАНОВЛЕНИЕ

Периодический закон – один из важнейших законов природы – был открыт Дмитрием Ивановичем Менделеевым в 1869 году. Его современная формулировка:

Свойства элементов, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от величин зарядов ядер их атомов.

Физической основой периодического изменения свойств элементов является повторение электронной конфигурации внешнего энергетического уровня атомов.

Периодическая система элементов в учебной литературе представлена в виде короткопериодного (8 столбцов элементов) и полудлиннопериодного вариантов (18 столбцов) таблиц, который в последнее время используется чаще, нумерация групп в нем сплошная (1, 2, 3, . . . , 18). В любом варианте элементы располагаются в порядке возрастания заряда их ядер.

Горизонтальные ряды элементов в периодической таблице называются **периодами**. Все элементы одного периода имеют одинаковую внутреннюю электронную конфигурацию благородного газа, который завершает предыдущий период, и отличаются заполнением внешних электронных подуровней. Химические свойства элемента определяются электронами, находящимися на внешних и предвнешних подуровнях, по заполнению которых все элементы подразделяются на семейства s-, p-, d-, f – элементов. В периодах происходит периодическое повторение строения энергетических подуровней, которое объясняет периодическое изменение физических и химических свойств элементов и их соединений.

В вертикальных рядах, называемых **группами**, расположены элементы – электронные аналоги, имеющие одинаковую конфигурацию внешних

энергетических подуровней, что определяет близость физических и химических свойств элементов и их соединений.

Периодичность - это повторяемость свойств химических и некоторых физических свойств у простых веществ и их соединений при изменении порядкового номера элементов. Она связана, в первую очередь, с повторяемостью электронного строения атомов по мере увеличения порядкового номера (а, следовательно, заряда ядра и числа электронов в атоме).

Химическая периодичность проявляется в аналогии химического поведения, однотипности химических реакций. При этом число валентных электронов, характерные степени окисления, формулы соединений могут быть разными. Периодически повторяются не только сходные черты, но и существенные различия химических свойств элементов по мере роста их порядкового номера.

Некоторые физико-химические свойства атомов (потенциал ионизации, атомный радиус), простых и сложных веществ могут быть не только качественно, но и количественно представлены в виде зависимостей от порядкового номера элемента, причем для них периодически проявляются четко выраженные максимумы и минимумы.

Химические свойства элементов определяются структурой электронных оболочек, а именно, – количеством неспаренных электронов. В зависимости от положения валентных электронов различают *s*-, *p*-, *d*-, и *f*-элементы.

s-элементы находятся в I и II группах, главных подгруппах и содержат валентные электроны на *s*-подуровне внешнего слоя;

p-элементы находятся в главных подгруппах с третьей по восьмую группы. У них валентными являются *s*- и *p*-электроны внешнего слоя;

d-элементы составляют побочные подгруппы каждой группы и имеют валентные электроны на *s*-подуровне последнего и *d*-подуровне предпоследнего слоев;

f-элементы относятся к VI и VII периодам, имеют валентные электроны на *s*-подуровне последнего уровня и *f*-подуровне 3-го снаружи электронного слоя (лантаноиды и актиноиды).

Элементы, находящиеся в одном периоде, имеют одинаковое количество энергетических уровней, число которых соответствует номеру периода.

Элементы, находящиеся в одной группе имеют одинаковое количество валентных электронов, число которых равно номеру группы.

Алюминий Al $3s^2 3p^1$

Скандий Sc $4s^2 3d^1$

Галлий Ga $4s^2 4p^1$

Иттрий Y $5s^2 4d^1$

Индий In $5s^2 5p^1$

Элементы, находящиеся в одной подгруппе, имеют одинаковую конфигурацию валентных электронов.

Литий Li $2s^1$

Натрий Na $3s^1$

Калий K $4s^1$

Рубидий Rb $5s^1$
 Цезий Cs $6s^1$

Пример 16. На основании периодической таблицы охарактеризуйте химические элементы с порядковыми номерами 21 и 34.

Дано: элементы с порядковыми номерами 21 и 34.

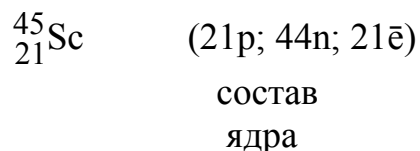
Охарактеризовать: химические элементы с порядковыми номерами 21 и 34 – ?

Решение: Для характеристики химического элемента по периодической системе Д.И.Менделеева следует рассмотреть:

1. Положение в периодической таблице (порядковый номер; период, ряд; группа, подгруппа; атомная масса).
2. Строение атома (заряд ядра; состав ядра – количество протонов N_p , нейтронов N_n и электронов N_e ; число энергетических уровней и подуровней; написать формулу электронной конфигурации; квантовые ячейки; по числу и характеру валентных электронов определить тип элемента).
3. Формулы и химический характер соединений (высшего оксида и гидроксида; водородных соединений).
4. Сравнить с соседними элементами (по периоду, по группе).

а) Порядковый номер элемента $Z = 21$ обозначает: заряд ядра атома элемента (скандия): ${}_{21}^{65}\text{Sc} - +21$; число протонов N_p : ${}_{21}^{65}\text{Sc} - 21$; число электронов N_e : ${}_{21}^{65}\text{Sc} - 21$; число нейтронов $N_n = A_r - Z = 65 - 21 = 44$.

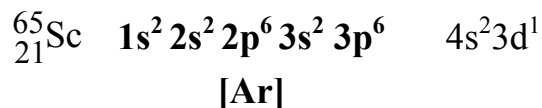
Формула состава атома



Скандий находится в IV периоде; номер периода показывает число энергетических уровней – 4.

Скандий расположен в побочной подгруппе. Следовательно, его валентные электроны будут находиться на 4s- и 3d-подуровнях.

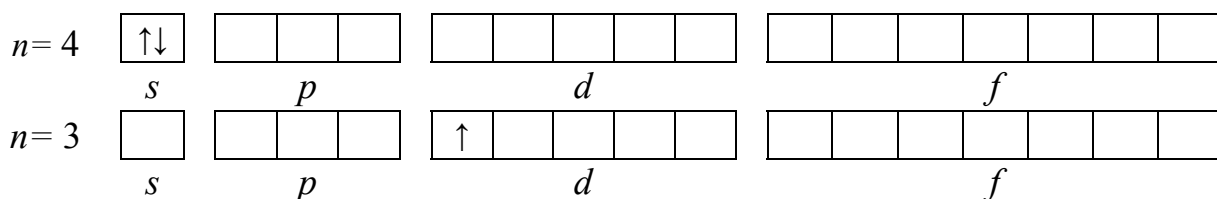
Электронная формула скандия



или в виде сокращенной записи: $[\text{Ar}] 4s^2 3d^1$.

Электронно - графическая формула в виде квантовых ячеек:

${}_{21}\text{Sc} [\text{Ar}]$

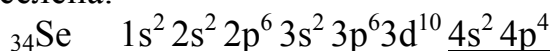


Скандий – d-элемент, т.к. в электронной формуле последнего заполняется

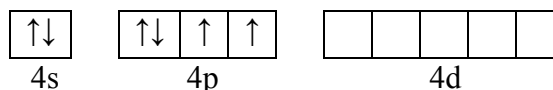
d-подуровень ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 \underline{3d^1}$). На последнем уровне два электрона ($4s^2$), поэтому у Sc более проявляются металлические свойства. Валентные электроны Sc $\underline{4s^2 3d^1}$, отдавая их, он проявляет высшую степень окисления +3. Отсюда формула высшего оксида Sc_2O_3 , а гидроксида $Sc(OH)_3$. Основные свойства оксида и гидроксида чуть сильнее, чем у Al, стоящего выше в этой же группе, но слабее, чем у Ca ($CaO, Ca(OH)_2$) находящегося в IV периоде левее. Т.к. у Sc на последнем уровне 2 электрона, присоединять электроны он не может, отрицательной степени окисления не проявляет и соединения с водородом не образует.

б) Порядковый номер 34 имеет селен Se. Элемент находится в IV периоде, значит, в атоме имеется 4 энергетических уровня. Селен Se находится в главной подгруппе VI группы; его валентные электроны распределены на 4s и 4p-подуровнях.

Электронная формула селена:



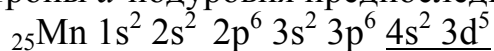
Внешний валентный уровень в виде квантовых ячеек имеет вид:



Атом селена имеет 6 валентных электронов при $n=4$, поэтому высшая валентность равна 6, что соответствует номеру группы.

Селен – *p*-элемент, поэтому будет проявлять свойства неметалла (Al тоже *p*-элемент, но проявляет свойства металла). Формула высшего оксида – Se_2O_3 , гидроксида – $Se(OH)_3$.

Для элементов главных подгрупп валентными являются электроны последнего (внешнего) энергетического уровня, а для элементов побочных подгрупп - также и электроны *d*-подуровня предпоследнего уровня:



При написании электронных формул следует учитывать так называемый «провал» электрона из подуровня *ns* в $(n-1)$ *d*-подуровень. Так, электронная формула хрома должна быть $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \underline{4s^2 3d^4}$. Однако, на внешнем уровне у атома хрома не два электрона, а один – второй электрон «провалился» на *d*-подуровень второго снаружи уровня, т.е. $(n-1)$ *d*-подуровень. В таком случае, расположение электронов у атома хрома таково: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$. То же имеет место у Cu, Nb, Mo, Ru, Rh, Ag, Pt, Au. У Pd электроны по уровням располагаются так: 2, 8, 18, 18, 0 (здесь пятый энергетический уровень вообще отсутствует. Оба электрона «провалились» на соседний уровень).

«Провал» электронов энергетически выгоден, так как образуются более устойчивые электронные конфигурации, например, у хрома – наполовину заполненный *d*-подуровень ($3d$), а у палладия – полностью заполненный подуровень ($4d$).

Пример 17. Какой энергетический подуровень будет заполняться раньше $3d$ - или $4s$ – ?

Дано: энергетические подуровени $3d$ - и $4s$ -

Определить: какой из предложенных энергетических подуровней будет заполняться раньше – ?

Решение: В соответствии с правилом Клечковского энергетическому подуровню $3d$ соответствует сумма $(n + l) = 3 + 2 = 5$, а $4s$ - соответствует сумма $4 + 0 = 4$. Следовательно, сначала заполнится подуровень $4s$, а затем $3d$.

Ответ: В соответствии с принципом наименьшей энергии сначала заполнится подуровень $4s$ -, а затем $3d$ -.

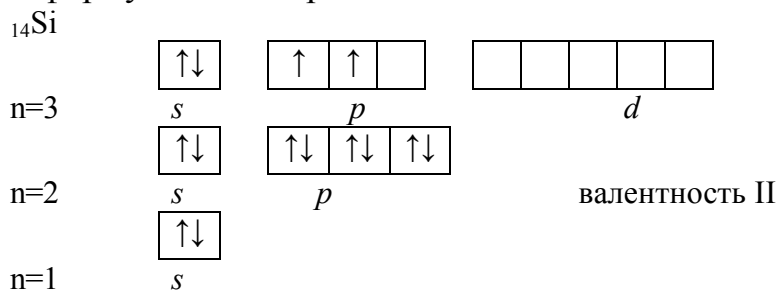
Пример 18. Составьте электронную и электронно-графическую формулы атома кремния в нормальном и возбужденном состояниях, и определить возможные валентности Si.

Дано: Si

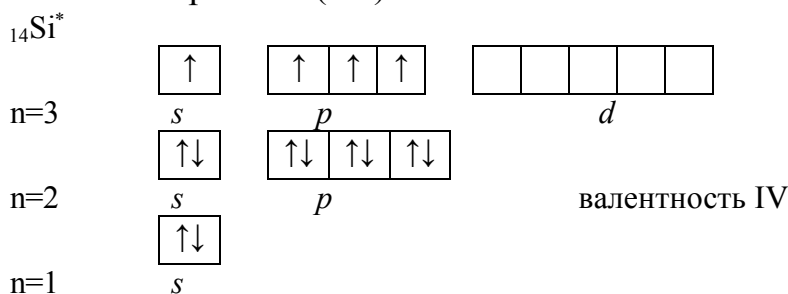
Составить: электронную и электронно-графическую формулы Si и Si*, определить возможные валентности Si и Si* – ?

Решение: Для Si число электронов равно 14, электронная формула имеет вид: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$.

Электронно-графическая формула атома кремния:

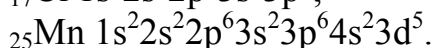
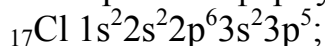


При затрате некоторой энергии ($h\nu$) один из $3s$ -электронов атома кремния может быть переведен на вакантную $3p$ -орбиталь; при этом энергия атома возрастает, так как возникающая электронная конфигурация ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^3$) соответствует возбужденному состоянию атома кремния (Si*):



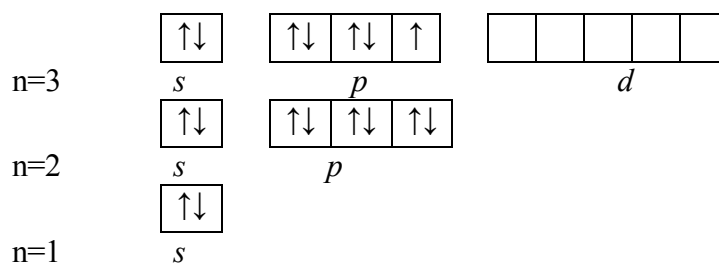
Пример 19. На каком основании хлор и марганец помещают в одной группе периодической системы элементов Д.И. Менделеева? Почему их помещают в разных подгруппах?

Решение: Так как число электронов в атоме элемента равно его порядковому номеру в таблице Д.И. Менделеева, то для хлора $Z = 17$, марганца $Z = 25$. Электронные формулы имеют вид:

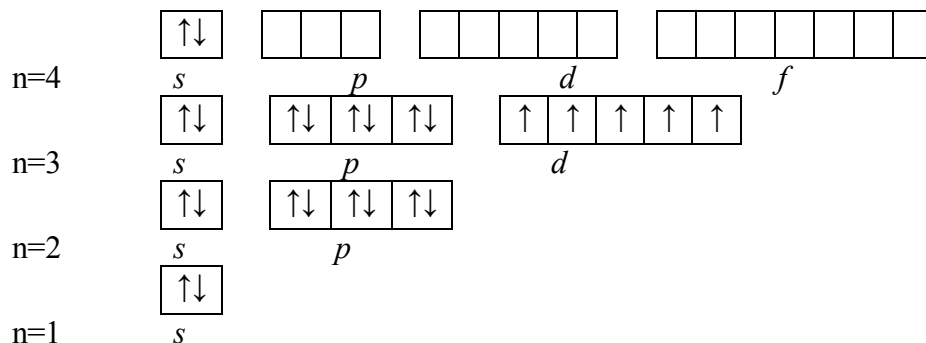


Электронно-графические формулы этих атомов:

${}_{17}\text{Cl}$



${}_{25}\text{Mn}$



Валентные электроны для химического элемента хлора – $3s^23p^5$, а для химического элемента марганца – $4s^23d^5$.

Ответ: В вертикальных рядах, называемых группами, расположены элементы – электронные аналоги, имеющие одинаковое количество электронов на внешних энергетических подуровнях. Химические элементы, составляющие одну подгруппу (главную или побочную) являются полными электронными аналогами, вследствие одинаковых конфигураций внешних энергетических подуровней, что определяет близость физических и химических свойств элементов и их соединений. Валентные электроны хлора – $3s^23p^5$, а марганца – $4s^23d^5$ – эти элементы не являются полными электронными аналогами, т.к. у них разная конфигурация внешних энергетических подуровней, поэтому они не должны размещаться в одной и той же подгруппе. Но на валентных орбиталях атомов этих элементов находится одинаковое число электронов – 7. Поэтому оба элемента помещают в одну и ту же группу периодической системы Д.И. Менделеева. У Cl и Mn валентные электроны ($3s^23p^5$ и $4s^23d^5$) находятся на разных подуровнях, поэтому они располагаются в разных подгруппах.

Окисление и восстановление

Окислительно-восстановительными реакциями называются реакции, которые протекают с изменением степени окисления атомов элементов, входящих в состав реагирующих веществ.

Условный заряд, который остается на данном атоме, при условии, что он полностью присоединяет или отдает электроны другим атомам в соединении, называется **степенью окисления**.

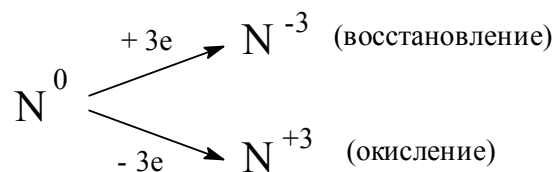
Процесс отдачи электрона называется **окисление**.

Процесс присоединения электрона называется **восстановление**.

Атомы, ионы или молекулы, отдающие электроны, называются **восстановителями**, сами они в процессе реакции окисляются, их степень

окисления возрастает.

Атомы, ионы или молекулы, принимающие электроны, называются **окислителями**, сами они в процессе реакции восстанавливаются, их степень окисления уменьшается.



Атом, отдавший все валентные электроны, имеет высшую степень окисления (**ВСО**).

ВСО как правило определяется номером группы в таблице Д.И. Менделеева.

$\text{N } 1s^2 2s^2 2p^3$ – 5 валентных электронов, следовательно $\text{ВСО} = \text{N}^{+5}$.

Присоединение электронов может происходить только к атомам неметаллов до завершения внешнего электронного слоя (НСО). При этом атом приобретает низшую степень окисления.

Для неметаллов **НСО** = № группы – 8

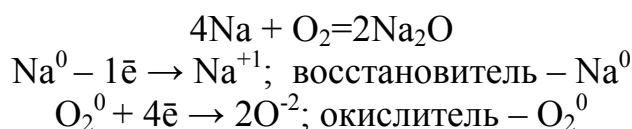
$\text{N } 1s^2 2s^2 2p^3$ – до завершения внешнего слоя (состояние $2s^2 2p^6$) необходимы 3 электрона.

$\text{НСО} = \text{N}^{-3}$

Для металлов **НСО** = 0

Элемент, имеющий ВСО, дальше окисляться (отдавать электроны) не может. Он может только принимать электроны и быть только окислителем.

Когда реагируют два простых вещества, то элемент с большей электроотрицательностью будет окислителем, а элемент с меньшей электроотрицательностью – восстановителем



Для анализа окислительно-восстановительных свойств сложных веществ, кроме химических свойств, необходимо знать все возможные степени окисления входящих в него элементов.

Элемент с низшей степенью окисления может быть только восстановителем.

Элемент, имеющий высшую степень окисления, может быть только окислителем. Элемент с промежуточной степенью окисления может быть как окислителем, так и восстановителем. Соответственно, вещество, содержащее элемент-восстановитель, в химических реакциях проявляет восстановительные свойства, а вещество, содержащее элемент – окислитель, проявляет окислительные свойства.

Например, для серы характерны степени окисления –2, 0, +4, +6. Соответственно этому она образует различные соединения.

Таблица 6

Степени окисления серы в соединениях

Соединения	Степень окисления
H ₂ S, Na ₂ S	-2
S	0
SO ₂ , H ₂ SO ₃ , Na ₂ SO ₃	+4
SO ₃ , H ₂ SO ₄	+6

Согласно изложенному выше правилу:

-сероводород может быть только восстановителем, так как сера со степенью окисления -2 может только отдавать электроны, выступая только как восстановитель;

-серная кислота может проявлять только окислительные свойства, так как сера со степенью окисления $+6$ может только принимать электроны;

-сера, оксид серы (IV), сернистая кислота в зависимости реакции могут быть и окислителями, и восстановителями. Они с сильными окислителями ведут себя как восстановители, а с сильными восстановителями - как окислители.

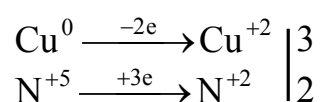
Исключение составляют реакции внутримолекулярного окисления-восстановления в реакциях диспропорционирования, в которых окислитель и восстановитель находятся в одной молекуле.

Сильными окислителями являются вещества, содержащие пероксидную группу $-O-O-$: пероксид водорода H₂O₂, пероксид натрия Na₂O₂ и т.д. Теория окислительно - восстановительных реакций дает лишь общие принципы оценки пожарной опасности веществ. Для более глубокого анализа необходимо знание законов химической кинетики и термодинамики, особенностей химических свойств отдельных веществ и их композиций.

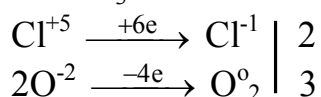
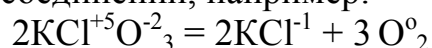
Классификация окислительно-восстановительных реакций

1. Межмолекулярные реакции.

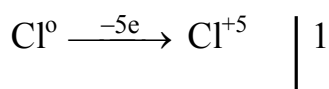
Окислитель и восстановитель находятся в разных веществах.

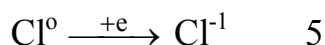


2. **Внутримолекулярные реакции.** Реакции окислительно-восстановительного распада веществ, при которых степени окисления изменяют атомы разных элементов одного и того же вещества. По такому механизму протекают реакции термического разложения соединений, например:

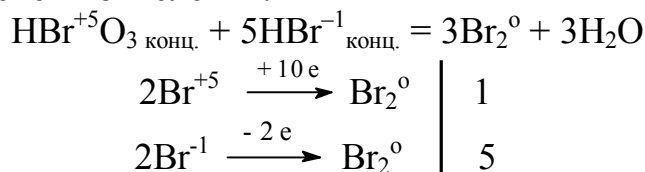


3. **Реакции диспропорционирования.** Реакции самоокисления - самовосстановления, при которых степень окисления одного и того же элемента и повышается, и понижается. В приведенной ниже реакции хлор выступает и окислитель, и восстановитель:





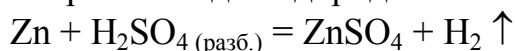
4. **Реакции контрпропорционирования.** Взаимодействие окислителя и восстановителя, в состав которых входит один и тот же элемент в разных степенях окисления. Продуктом реакции является вещество с атомом элемента в промежуточной степени окисления:



Особенности взаимодействия серной и азотной кислот с металлами

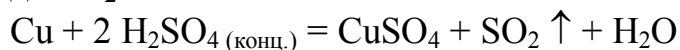
Взаимодействие серной кислоты с металлами.

1. Разбавленная серная кислота взаимодействует с металлами, стоящими в ряду напряжения до водорода.

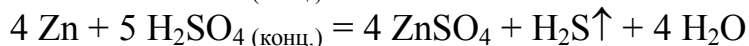
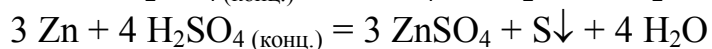
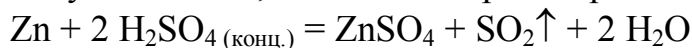


2. Концентрированная серная кислота

а) при взаимодействии с малоактивными металлами кислота восстанавливается до SO_2 .



б) при взаимодействии с активными металлами продуктами восстановления могут быть SO_2 , свободная сера и сероводород.



3. В холодной концентрированной серной кислоте некоторые металлы не растворяются, например, железо и алюминий пассивируются своими оксидами, свинец – плохо растворимым в воде PbSO_4 .

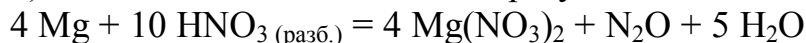
Взаимодействие азотной кислоты с металлами.

1. Разбавленная азотная кислота.

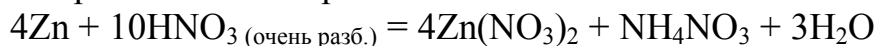
а) с малоактивными металлами выделяется NO .



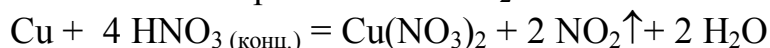
б) с активными металлами – образуется N_2O .



2. Очень разбавленная азотная кислота взаимодействует с активными металлами с образованием нитрата аммония.



3. Концентрированная азотная кислота взаимодействует с малоактивными металлами с образованием NO_2 .



Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций

Существует два способа расстановки стехиометрических коэффициентов окислительно-восстановительных реакций: метод электронного баланса и метод электронно-ионных полуреакций.

Подбор стехиометрических коэффициентов

методом электронного баланса

Последовательность составления уравнений окислительно-восстановительных реакций:

1. Определить вещество, выполняющее функции среды (кислота, щелочь или вода).

2. Определить элементы, изменяющие степень окисления.

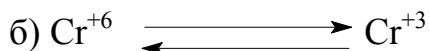
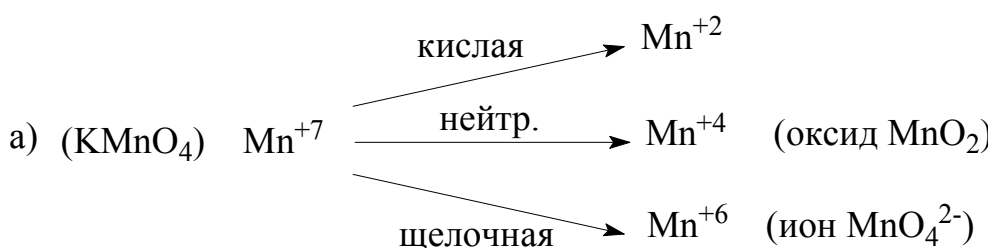
Как правило, не изменяют степени окисления:

а) ионы Me 1-3 групп главных подгрупп (Na^+ , K^+);

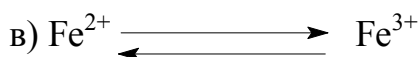
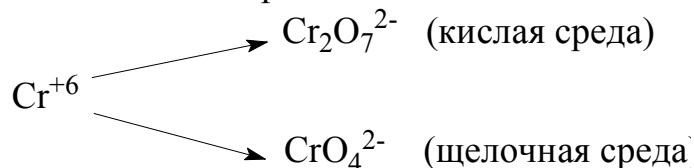
б) H^+ (кроме реакций взаимодействия металлов с кислотами);

в) O^{2-} (кроме H_2O_2 и реакций термического разложения некоторых солей).

3. Записать электронные схемы:



Ион хрома со степенью окисления 6+ существуют в виде хромата- и дихромата-иона. Это равновесие зависит от среды:



г) для галогенов наиболее характерна степень окисления -1;

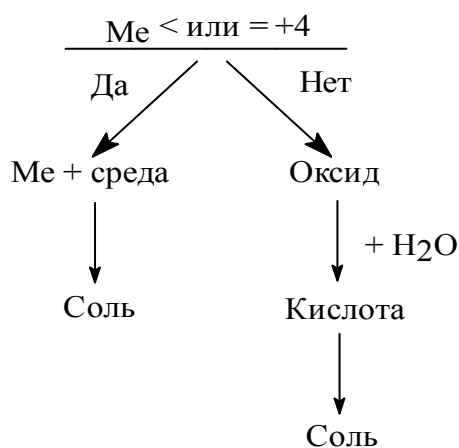
д) из отрицательных степеней окисления процесс окисления, как правило, идет до степени окисления = 0;

е) во всех остальных случаях целесообразно изменять степень окисления на 2 единицы.

4. Баланс электронов. Количество отданных электронов должно быть равно числу принятых электронов.

5. Записать продукты реакции.

Для того чтобы правильно закончить уравнение реакции, надо написать продукт взаимодействия оксида элемента (если степень окисления > 0) или водородного соединения элемента (если степень окисления < 0) со средой. Для этого необходимо знать свойства оксидов (основные, кислотные, амфотерные, несолеобразующие).



- а) элементы, приобретающие в ОВР степень окисления = 0, выделяются в свободном виде;
- б) наиболее часто встречающиеся несолеобразующие оксиды: CO, N₂O, NO;
- в) не изменяющиеся ионы левой части в правой части уравнения ОВР соединяют с ионами среды;
- г) отсутствующий водород записывают в виде H₂O.
6. В соответствии с балансом электронов уравнивать элементы, изменяющие степень окисления.
7. Уравнивать ионы, не входящие в состав среды.
8. Уравнивать ионы, входящие в состав среды.
9. Уравнивать H.
10. Проверить кислород.

Пример 20. Составить уравнение реакции восстановления оксида Fe(III) углем, если реакция протекает по схеме: Fe₂O₃ + C → Fe + CO↑

Дано: схема реакции Fe₂O₃ + C → Fe + CO↑

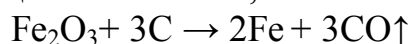
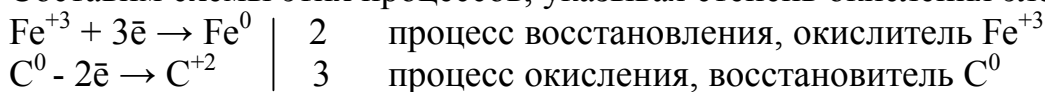
Составить: уравнение заданной реакции.

Решение:

Железо восстанавливается, понижая степень окисления с +3 до 0;

Углерод окисляется, его степень окисления повышается от 0 до +2.

Составим схемы этих процессов, указывая степень окисления элементов:



Пример 21. На основании электронных уравнений расставьте коэффициенты в уравнении реакции, идущей по схеме



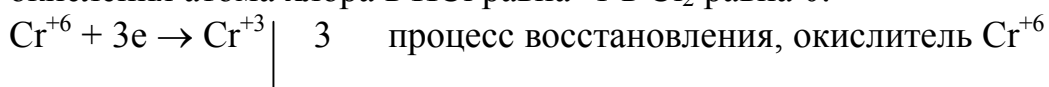
Дано: схема реакции K₂Cr₂O₇ + HCl → KCl + CrCl₃ + H₂O + Cl₂

Составить: уравнение заданной реакции

Решение:



Степень окисления атома хрома в K₂Cr₂O₇ равна +6 в CrCl₃ равна +3, степень окисления атома хлора в HCl равна -1 в Cl₂ равна 0.



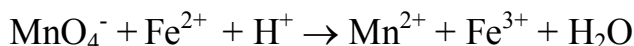
$\text{Cl}^{-1} - 1e \rightarrow \text{Cl}^0$ 1 процесс окисления, восстановитель Cl^{-}

Так как в молекуле дихромата калия два атома хрома, то в электронном уравнении следует взять также два атома хрома (+ 6). Общее кратное для числа электронов равно 6, поэтому для первого уравнения получаем коэффициент 1, а для второго – 6. Переносим полученные коэффициенты в уравнение реакции, находим коэффициенты для других веществ подбором их в соответствии с законом сохранения массы, получаем уравнение:

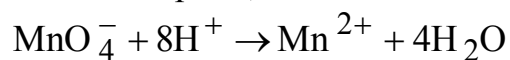


Подбор стехиометрических коэффициентов
методом электронно-ионных полуреакций

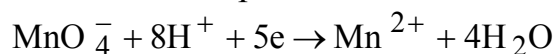
Применяется для ионных окислительно-восстановительных процессов и основан на составлении частных уравнений реакций восстановления ионов (молекул) окислителя и окисления ионов (молекул) восстановителя. Для этого необходимо составить ионную схему реакции. Не изменяющиеся ионы в ионную схему не включаются.



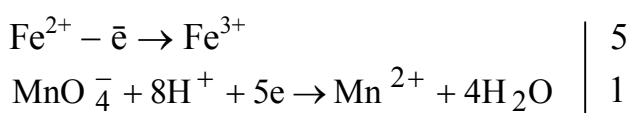
Ионы Fe^{2+} окисляются в ионы Fe^{3+} , а ионы MnO_4^- восстанавливаются до ионов Mn^{2+} . При выводе общего уравнения для баланса атомов необходимо добавить ионы водорода, чтобы связать атомы кислорода в воду:



для баланса зарядов в левой части уравнения нужно добавить 5 электронов



При выводе общего уравнения реакции частные уравнения надо умножить на такие коэффициенты, чтобы число отданных электронов равнялось числу принятых электронов.



Переносим полученные коэффициенты в уравнение реакции, находим коэффициенты для других веществ подбором их в соответствии с законом сохранения массы, получаем уравнение:



Изучение окислительно-восстановительных реакций имеет важное значение для понимания механизма возникновения и протекания реакции горения – сложного физико-химического процесса, в основе которого лежат экзотермические окислительно-восстановительные реакции.

Необходимым условием возникновения горения является одновременное наличие трех факторов: окислителя, восстановителя и источника зажигания. Окислителем, как правило, является кислород воздуха, а восстановителем – горючее вещество. Однако горение может происходить и в среде других

газообразных окислителей, таких, как фтор, хлор, пары серы. При наличии веществ, выделяющих кислород, горение может происходить в инертной среде (например, горение черного пороха за счет кислорода, выделяющегося при разложении KNO_3).

Наличие окислительной среды является необязательным условием и в том случае, когда окислитель и восстановитель находятся в одной молекуле (реакция внутримолекулярного окисления-восстановления, реакции диспропорционирования). К таким примерам относятся взрывы ацетилена, пероксида водорода, перхлората калия. В ряде случаев горение может возникнуть без источника зажигания, например, при тепловом и химическом самовозгорании вещества. Тепловое самовозгорание происходит при достаточно низких температурах ($0\text{...}100\text{ }^\circ\text{C}$) в результате саморазогревания веществ за счет протекающих в нем изотермических окислительно-восстановительных реакций. Примерами являются самовозгорание рубидия, цезия на воздухе, самовозгорание алюминия в раздробленном состоянии. Химическое самовозгорание возникает в месте контакта реагирующих веществ с сильными окислителями, например, самовозгорание щелочных металлов с галогенами, самовозгорание ацетона, некоторых эфиров, глицерина с пероксидом натрия.

При оценке пожарной опасности технологических процессов, хранения и транспортировки веществ нужно располагать сведениями об их окислительно-восстановительных свойствах. Вещества, проявляющие восстановительные свойства, как правило, являются горючими. Горючие газы, пары горючих жидкостей, пыли твердых горючих веществ образуют с воздухом взрывоопасные смеси. Вещества с сильно выраженными окислительными свойствами не горят, но при контакте с горючими веществами могут вызывать их химическое самовозгорание. Ряд окислителей, таких, как пероксиды, кислородные соединения галогенов, являются взрывоопасными. По каким же признакам можно установить, какие свойства проявляет вещество: окислительные или восстановительные?

Для простых веществ таким признаком является строение атома и химические свойства, которые зависят от положения элемента в периодической системе. Атомы элементов, которые находятся в начале периода, имеют малое значение потенциала ионизации и сродства к электрону, они легко отдают электроны при химических реакциях. Поэтому простые вещества, образованные этими элементами, входящими в состав IA и IIA группы, являются сильными восстановителями (H_2 , Li, Na, K, Mg, Ca и т.д.).

В периодах слева направо величина потенциала ионизации и сродства к электрону увеличивается, поэтому в периодах слева направо усиливаются окислительные свойства и ослабевают восстановительные свойства. В конце периода в VIA группе и в VIIA группе находятся сильные окислители (O_2 , F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2). В группах в главных подгруппах сверху вниз усиливаются восстановительные свойства, например, в IA группе у Rb и Cs восстановительные свойства выражены сильнее, чем у Li и Na. Окислительные свойства в группах сверху вниз ослабевают, поэтому в VIIA группе F_2 является

более сильным окислителем, чем у Cl_2 , Br_2 , I_2 . Элементы побочных подгрупп, относящиеся к d -семейству, являются металлами, у которых преобладают восстановительные свойства.

Пример 22. Какую высшую и низшую степень окисления проявляют мышьяк, селен и бром? Составьте формулы соединений данных элементов, отвечающих этим степеням окисления.

Дано:

Химические элементы: As, Se, Br

Найти: ВСО, НСО химических элементов –?

Решение: Высшую степень окисления элемента определяет номер группы периодической системы Д. И. Менделеева, в которой он находится. Низшая степень окисления определяется тем условным зарядом, который приобретает атом при присоединении того количества электронов, которое необходимо для образования устойчивой восьмиэлектронной оболочки (ns^2np^6). Данные элементы находятся соответственно в главных подгруппах V, VI, VII-групп и имеют структуру внешнего энергетического уровня s^2p^3 , s^2p^4 , s^2p^5 . Следовательно, степени окисления мышьяка, селена, брома в соединениях таковы:

Так как ВСО = № группы, НСО = № группы – 8, то для:

ВСО(As) = +5, НСО(As) = -3 (As₂O₅, AsH₃);

ВСО(Se) = +6, НСО(Se) = -2 (SeO₃, Na₂Se);

ВСО(Br) = +7, НСО(Br) = -1 (KBrO₄, KBr).

Ответ: ВСО(As) = +5, НСО(As) = -3 (As₂O₅, AsH₃); ВСО(Se) = +6, НСО(Se) = -2 (SeO₃, Na₂Se); ВСО(Br) = +7, НСО(Br) = -1 (KBrO₄, KBr).

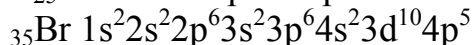
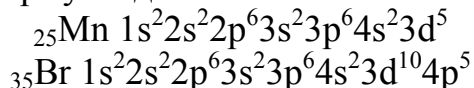
Пример 23. У какого из элементов четвертого периода марганца или брома сильнее выражены металлические свойства?

Дано:

Химические элементы: Mn, Br

Сравнить: химические свойства предложенных элементов исходя из ПСЭ.

Решение: Электронные формулы данных элементов:



Марганец – d -элемент VII-группы побочной подгруппы, а бром – p -элемент VII-группы главной подгруппы. На внешнем энергетическом уровне у атома марганца два электрона, а у атома брома – семь.

Атомы типичных металлов характеризуются наличием небольшого числа электронов на внешнем энергетическом уровне, а, следовательно, тенденцией терять эти электроны (проявляют донорные свойства). Они обладают только восстановительными свойствами и не образуют отрицательных ионов. Элементы, атомы которых на внешнем энергетическом уровне содержат более трех электронов, обладают определенным сродством к электрону, а, следовательно, приобретают отрицательную степень окисления и образуют отрицательные ионы (проявляют акцепторные свойства). Таким образом,

марганец, как и все металлы, обладает только восстановительными свойствами, тогда как для брома, проявляющего слабые восстановительные свойства, более свойственны окислительные функции. Следовательно, металлические свойства более выражены у марганца.

Ответ: Металлические свойства более выражены у марганца.

Комплексная задача №3

При проектировании цеха по производству химического вещества (X) в промышленных масштабах необходимо указать расположение вентиляционных шахт для вывода людей из рабочей зоны, в которой возможно возникновение чрезвычайной ситуации.

Задания (*вещество X определяется вариантом*):

1. Рассчитать молярную массу газообразного вещества (X) по указанной относительной плотности газа;
2. Используя состав вещества (X) в массовых процентах, определить формулу вещества (X);
3. Определите порядковые номера, число нейтронов, число протонов, число электронов, номер периода и номер группы периодической системы химических элементов, в которых находятся атомы элементов, входящих в состав молекулы.
4. Напишите электронную формулу атомов химических элементов, входящих в состав молекулы. Определите электронные семейства, к которым относятся элементы.
5. Определите квантовые числа валентных электронов в наиболее электроотрицательном атоме, входящем в состав молекулы.
6. Используя метод валентных связей, показать образование молекулы (X);
7. Определите степени окисления атомов в молекуле.
6. Сравните окислительно-восстановительные, кислотно-основные свойства атомов химических элементов, входящих в состав молекулы, проанализировав их положение в периодической таблице Д.И. Менделеева.
8. Определите тип химической связи в молекуле (X) на основании разности электроотрицательностей атомов (электроотрицательности приведены в Приложении 2 табл. 1).
9. Оценить пожарную опасность (горючее вещество или окислитель) химического вещества (X), используя справочник [4].

Таблица 7

Варианты заданий

№п/п	Относительная плотность газа (X)	Состав вещества в масс. %	№п/п	Относительная плотность газа (X)	Состав вещества в масс. %
1	2	3	1	2	3
1.	$D_{H_2}(X) = 32,00$	O – 50,00 S – 50,00	21.	$D_{O_2}(X) = 2,11$	Cl – 52,56 O – 47,44
2.	$D_{Cl_2}(X) = 1,127$	O – 60,00 S – 40,00	22.	$D_{Cl_2}(X) = 1,23$	Cl – 81,59 O – 18,41
3.	$D_{O_2}(X) = 0,875$	C – 42,86 O – 57,14	23.	$D_{H_2}(X) = 22,01$	N – 63,65 O – 36,35

4.	$D_{NH_3}(X) = 2,588$	C – 27,273 O – 72,727	24.	$D_{O_2}(X) = 0,53$	N – 82,26 H – 17,74
5.	$D_{H_2}(X) = 18,25$	Cl – 97,26 H – 2,74	25.	$D_{NH_3}(X) = 1,76$	N – 46,68 O – 53,32
6.	$D_{O_2}(X) = 0,625$	F – 95,00 H – 5,00	26.	$D_{H_2}(X) = 23,01$	N – 30,45 O – 69,55
7.	$D_{Cl_2}(X) = 1,803$	I – 99,22 H – 0,78	27.	$D_{CO}(X) = 1,15$	Si – 87,45 H – 12,55
8.	$D_{NH_3}(X) = 4,765$	Br – 98,765 H – 1,235	28.	$D_{N_2}(X) = 1,68$	Be – 19,17 F – 80,83
9.	$D_{H_2}(X) = 8,00$	C – 75,00 H – 25,00	29.	$D_{NH_3}(X) = 1,99$	H – 8,89 P – 91,11
10.	$D_{NH_3}(X) = 5,176$	C – 13,64 F – 86,36	30.	$D_{Cl_2}(X) = 1,09$	As – 96,12 H – 3,88
11.	$D_{O_2}(X) = 2,38$	C – 15,77 S – 84,23	31.	$D_{O_2}(X) = 3,89$	H – 2,42 Sb – 97,58
12.	$D_{H_2}(X) = 43,97$	P – 35,22 F – 64,78	32.	$D_{Cl_2}(X) = 1,52$	F – 70,33 S – 29,67

Окончание таблицы 7

1	2	3	1	2	3
13.	$D_{CO_2}(X) = 2,666$	B – 90,785 Cl – 9,215	33.	$D_{NH_3}(X) = 9,91$	Be – 5,34 Br – 94,66
14.	$D_{O_2}(X) = 2,12$	B – 15,94 F – 84,06	34.	$D_{H_2}(X) = 35,03$	F – 54,23 S – 45,77
15.	$D_{O_2}(X) = 1,06$	H – 5,91 S – 94,09	35.	$D_{Cl_2}(X) = 3,71$	Be – 3,43 I – 96,57
16.	$D_{Cl_2}(X) = 1,14$	H – 2,49 Se – 97,51	36.	$D_{Cl_2}(X) = 0,77$	Cl – 65,11 F – 34,89
17.	$D_{NH_3}(X) = 1,529$	H – 7,69 C – 92,31	37.	$D_{O_2}(X) = 2,89$	Cl – 38,35 F – 61,65
18.	$D_{H_2}(X) = 72,95$	F – 13,02 I – 86,98	38.	$D_{NH_3}(X) = 5,81$	Br – 80,79 F – 19,21
19.	$D_{Cl_2}(X) = 3,29$	Cl – 45,60 I – 54,40	39.	$D_{O_2}(X) = 2,22$	N – 19,73 F – 80,27
20.	$D_{O_2}(X) = 1,34$	H – 2,34 N – 97,66	40.	$D_{Cl_2}(X) = 1,47$	Si – 26,99 F – 73,01

ТЕМА 4. ЭЛЕМЕНТЫ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ. КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Классификация неорганических соединений

Все неорганические вещества по составу делят на две группы: простые и сложные. Простые вещества состоят из атомов одного химического элемента. Таких веществ сравнительно мало: хлор (Cl_2), кислород (O_2), озон (O_3), графит (C), алмаз (C), фосфор (P_4), железо (Fe) и др. В состав сложных веществ входят атомы двух или более химических элементов (CO , HNO_3 , Na_3PO_4 и др.).

По составу и свойствам сложные вещества подразделяют на такие основные классы, как оксиды, гидроксиды, соли. В свою очередь они

подразделяются на группы, в которых соединения наиболее близки по свойствам (схема 3).

Оксиды

Оксидами называются сложные химические соединения, состоящие из атомов двух элементов, один из которых кислород в степени окисления -2 . В оксидах атомы кислорода соединяются только с атомами других элементов и не связаны между собой. Все оксиды по функциональным признакам делятся на солеобразующие и несолеобразующие (безразличные).

Несолеобразующие (индифферентные) оксиды – это оксиды, которые не образуют гидратных соединений и солей. Это CO , SiO , N_2O , NO .

Солеобразующие оксиды – это оксиды, которые образуют соли при взаимодействии с другими оксидами, а также гидратные соединения.

По кислотно-основным свойствам солеобразующие оксиды делятся на основные, кислотные и амфотерные.

Основные оксиды образуют металлы с низкой степенью окисления ($+1$, $+2$), например, Na_2O , CaO , FeO .

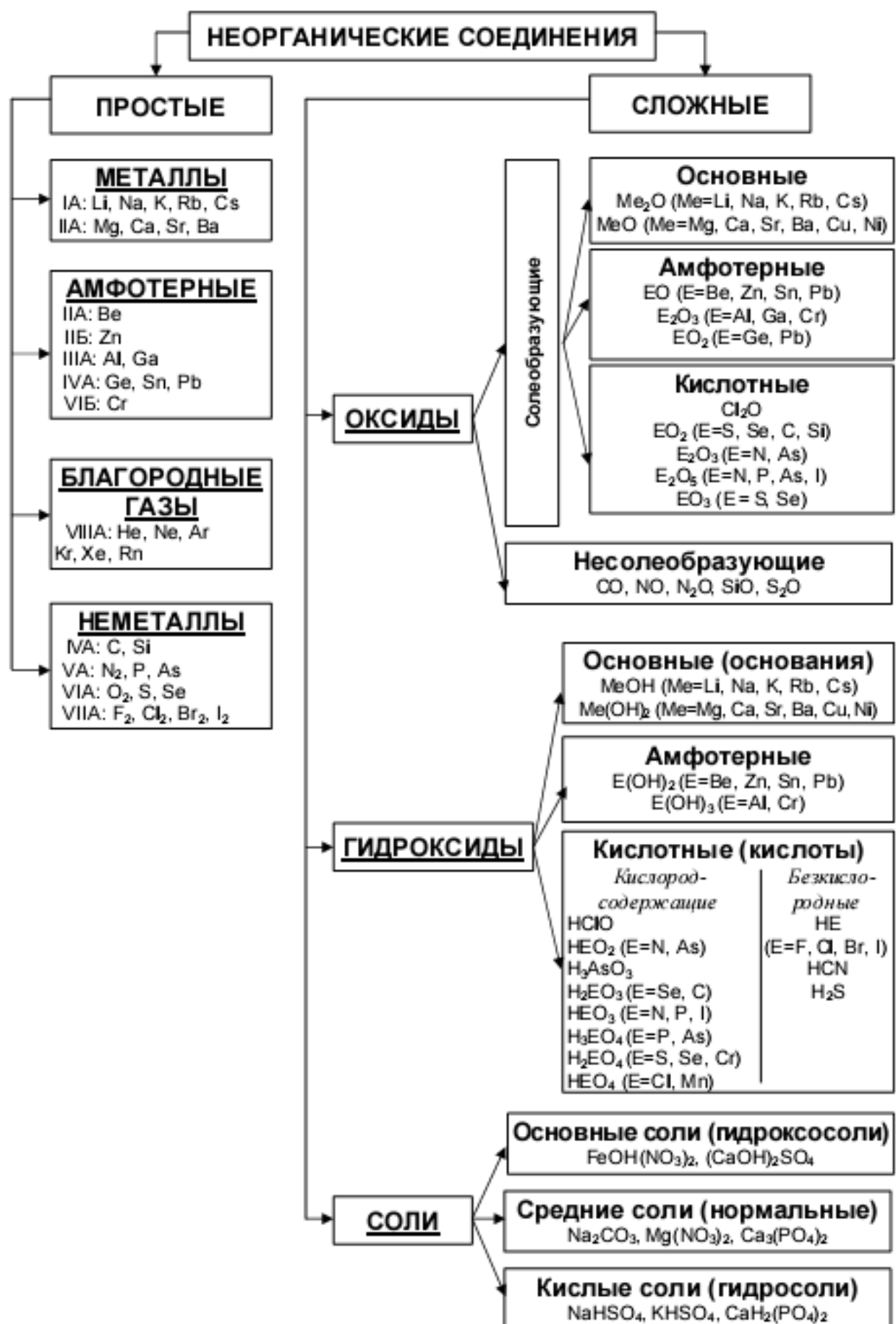


Схема 3. Основные классы неорганических соединений

Кислотные оксиды (ангидриды) образуют все неметаллы (кроме F) и металлы с высокой степенью окисления (+5, +6, +7), например, SO_3 , P_2O_5 , Mn_2O_7 , CrO_3 . Кислотные оксиды – это оксиды, гидраты которых являются кислотами. Например, оксидам SO_3 , P_2O_5 , CO_2 соответствуют кислоты H_2SO_4 , H_3PO_4 , H_2CO_3 . Оксидам CrO_3 , Mn_2O_7 соответствуют кислоты $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, HMnO_4 .

Амфотерные оксиды образуют некоторые металлы в степени окисления +2 (Be, Zn, Sn, Pb) и почти все металлы в степени окисления +3 и +4 (Al, Ga, Sc, Ge, Sn, Pb, Cr, Mn). Амфотерные оксиды – это оксиды, которые в зависимости от условий проявляют основные или кислотные свойства. Эти оксиды образуют элементы, которые в периодической системе расположены на диагонали Be – At или вблизи неё. Примеры амфотерных оксидов: BeO, ZnO, Al_2O_3 , SnO, SnO_2 , PbO, PbO_2 . Важнейшие химические свойства оксидов представлены в таблице 8.

Гидроксиды

Гидроксидами называют химические соединения оксидов с водой. По химическим свойствам различают основные гидроксиды (основания), кислотные гидроксиды (кислоты) и амфотерные гидроксиды (амфолиты). Важнейшие химические свойства гидроксидов приведены в таблице 8.

Таблица 8

Важнейшие химические свойства оксидов

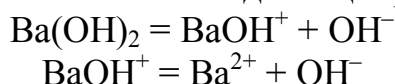
Основные оксиды	Кислотные оксиды
<p>1. Основной оксид + $\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ Основание $\text{Ba} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ba}(\text{OH})_2$</p> <p>2. Основной оксид + Кислотный оксид \rightarrow Соль $\text{Ca} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3$</p> <p>3. Основной оксид + Кислота \rightarrow Соль + H_2O $\text{Ca} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$</p>	<p>1. Кислотный оксид + $\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ Кислота $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$</p> <p>2. Кислотный оксид + Основной оксид \rightarrow Соль $\text{SO}_3 + \text{Na}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4$</p> <p>3. Кислотный оксид + Основание \rightarrow Соль + H_2O $\text{SO}_3 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$</p>
Амфотерные оксиды	
<p>1. Вытеснение летучих оксидов из солей</p> $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{ZnO} \xrightarrow{t} \text{K}_2\text{ZnO}_2 + \text{CO}_2 \uparrow$	
<p>2. Амфотерный оксид + Кислотный оксид \rightarrow Соль $\text{ZnO} + \text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{Zn}(\text{NO}_3)_2$</p> <p>3. Амфотерный оксид + Кислота \rightarrow Соль + H_2O $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} \rightarrow 2\text{CrCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$</p>	<p>2. Амфотерный оксид + Основной оксид \rightarrow Соль $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaAlO}_2$ (при сплавлении)</p> <p>3. Амфотерный оксид + Основание \rightarrow Соль $\text{BeO} + 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2[\text{Be}(\text{OH})_4]$ $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH} \rightarrow 2\text{NaCrO}_2 + \text{H}_2\text{O} \uparrow$ (в расплаве)</p>

Основные гидроксиды – это сложные соединения, состоящие из катиона металла или аммония (NH_4^+) и одной или нескольких гидроксогрупп OH^- .

Основными гидроксидами или **основаниями** называют вещества, которые при электролитической диссоциации в водных растворах образуют отрицательно заряженные гидроксид-ионы OH^- и других анионов не образуют:



Кислотность основания определяется числом ионов OH^- , образующихся при диссоциации. Многокислотные основания диссоциируют ступенчато:



По растворимости оснований в воде их подразделяют на растворимые и нерастворимые.

К растворимым относятся основания щелочных и щёлочноземельных металлов (KOH, CsOH, Ca(OH)₂, Ba(OH)₂, и др.), а также гидроксид аммония NH₄OH. Свойства этих оснований определяются концентрацией в их растворах гидроксид-ионов. Гидроксиды щелочных и щёлочноземельных металлов – сильные электролиты (табл. 9). Их диссоциация в воде протекает практически необратимо, концентрация OH⁻-ионов в растворах велика, поэтому растворы мыльные на ощупь, они разъедают кожу, изменяют окраску индикаторов: красного лакмуса – в синий цвет, бесцветного фенолфталеина – в малиновый и т.д. Гидроксиды щелочных и щёлочноземельных металлов называются щелочами.

Остальные основания практически нерастворимы в воде (ионы OH⁻ в их растворах практически отсутствуют), они являются слабыми электролитами, например, Mn(OH)₂, Co(OH)₂, Al(OH)₃.

Таблица 9

Классификация оснований по силе

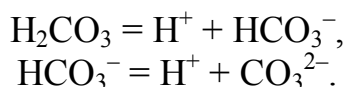
Сильные основания	Слабые основания
1	2
LiOH гидроксид лития NaOH гидроксид натрия (едкий натр) KOH гидроксид калия (едкое кали) CsOH гидроксид цезия Ba(OH) ₂ гидроксид бария Ca(OH) ₂ гидроксид кальция (гашеная известь)	Fe(OH) ₂ гидроксид железа (II) Zn(OH) ₂ гидроксид цинка NH ₃ ·H ₂ O (NH ₄ OH) гидроксид аммония Fe(OH) ₃ гидроксид железа (III) и т.д. (большинство гидроксидов металлов нерастворимых в воде)

Кислоты (кислотные гидроксиды) – это сложные химические соединения, состоящие из ионов водорода, способных замещаться, и анионов кислотных остатков.

Кислотными гидроксидами называют вещества, которые при диссоциации в растворах образуют положительно заряженные ионы водорода H⁺ (ионы гидроксония H₃O⁺) и других катионов не образуют:



Основность кислоты определяется числом катионов водорода, которые образуются при диссоциации. Многоосновные кислоты диссоциируют ступенчато:



Кислоты можно разделить на бескислородные (HCl, HCN, H₂S) и кислородосодержащие (H₂SO₄, HNO₃, H₃PO₄).

Названия и формулы некоторых кислот и кислотных остатков приведены в таблице 10.

Амфотерные гидроксиды (амфолиты) образованы элементами с амфотерными свойствами. Амфолиты проявляют как основные, так и кислотные свойства. К ним относятся, например, Cr(OH)₃, Zn(OH)₂, Be(OH)₂,

Таблица 10

Названия и формулы некоторых кислот и кислотных остатков

Формула кислоты	Название кислоты	Кислотный остаток	Название кислотного остатка
1	2	3	4
Бескислородные кислоты			
HF	фтороводородная	F ⁻	фторид-ион
HCl	хлороводородная (соляная)	Cl ⁻	хлорид - ион
HBr	бромоводородная	Br ⁻	бромид-ион
HI	йодоводородная	I ⁻	йодид-ион
HCN	циановодородная	CN ⁻	цианид-ион
H ₂ S	сероводородная	S ²⁻	сульфид-ион
		HS ⁻	гидросульфид-ион
Кислородсодержащие кислоты			
HClO	хлорноватистая	ClO ⁻	гипохлорит-ион
HClO ₂	хлористая	ClO ₂ ⁻	хлорит-ион
HClO ₃	хлорноватая	ClO ₃ ⁻	хлорат-ион
HClO ₄	хлорная	ClO ₄ ⁻	перхлорат-ион
H ₂ SO ₃	сернистая	HSO ₃ ⁻	гидросульфит-ион
		SO ₃ ²⁻	сульфит-ион
H ₂ SO ₄	серная	HSO ₄ ⁻	гидросульфат-ион
		SO ₄ ²⁻	сульфат-ион
HNO ₂	азотистая	NO ₂ ⁻	нитрит-ион
HNO ₃	азотная	NO ₃ ⁻	нитрат-ион
H ₃ PO ₄	ортофосфорная	H ₂ PO ₃ ⁻	дигидрофосфат-ион
		HPO ₃ ²⁻	гидрофосфат-ион
		PO ₄ ³⁻	ортофосфат-ион
H ₂ CO ₃	угольная	HCO ₃ ⁻	гидрокарбонат-ион
		CO ₃ ²⁻	карбонат-ион
H ₂ SiO ₃	метакремниевая	SiO ₃ ²⁻	силикат-ион
H ₃ BO ₃	борная (ортоборная)	BO ₃ ³⁻	борат-ион
H ₂ CrO ₄	хромовая	CrO ₄ ²⁻	хромат-ион
H ₂ Cr ₂ O ₇	дихромовая	Cr ₂ O ₇ ²⁻	дихромат-ион
HMnO ₄	марганцовая	MnO ₄ ⁻	перманганат-ион
H ₂ MnO ₄	марганцовистая	MnO ₄ ²⁻	манганат-ион

Al(OH)₃, Fe(OH)₃, Sn(OH)₄ и др.

Важнейшие химические свойства гидроксидов (оснований, кислот и амфолитов) представлены в таблице 11.

Соли

Соли – это сложные вещества, молекулы которых состоят из катионов металла (или аммония NH_4^+) и кислотного остатка. Их можно рассматривать как продукты частичного или полного замещения атомов водорода в кислоте на металл (или NH_4^+) или гидроксильных групп в основании на кислотные остатки. Различают средние, кислые основные соли (схема 3).

Средние (нормальные) соли – продукты полного замещения атомов водорода в кислотах на катион металла (или NH_4^+) или гидроксильных групп в основаниях на кислотный остаток. Например, Na_2CO_3 , K_2SO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Средние соли образуют все кислоты: как одно-, так и многоосновные. Уравнения диссоциации средних солей можно записать:

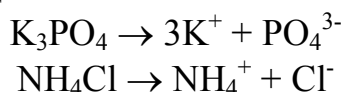


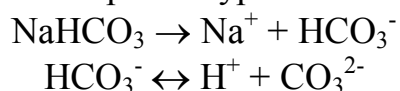
Таблица 11

Важнейшие химические свойства гидроксидов

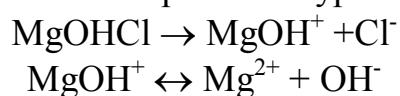
Основные гидроксиды	Кислотные гидроксиды
<p>1. Отношение к нагреванию:</p> <p style="text-align: center;">Основание \xrightarrow{t} Основной оксид + H_2O</p> <p style="text-align: center;">$\text{Ba}(\text{OH})_2 \xrightarrow{t} \text{BaO} + \text{H}_2\text{O}$</p> <p>2. Основание + Кислотный оксид \rightarrow Соль + H_2O:</p> <p style="text-align: center;">$\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{BaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$</p> <p style="text-align: center;">$\text{NaOH}(\text{разб.}) + \text{SO}_2 \rightarrow \text{NaHSO}_3$</p> <p>3. Щёлочь + растворимая соль \rightarrow малодиссоциируемое соединение:</p> <p style="text-align: center;">$3\text{NaOH}(\text{разб.}) + \text{AlCl}_3 \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{NaCl}$</p> <p style="text-align: center;">$2\text{KOH}(\text{разб.}) + 2\text{AgNO}_3 \rightarrow \text{Ag}_2\text{O}\downarrow + \text{H}_2\text{O} + 2\text{KNO}_3$</p> <p>4. Основание + неметалл \rightarrow Соль</p> <p style="text-align: center;">$2\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{хол.}) + 2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Ca}(\text{ClO})_2 + \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$</p> <p style="text-align: center;">суспензия</p> <p style="text-align: center;">$3\text{KOH} + 4\text{P} + 3\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t} \text{PH}_3\uparrow + 3\text{KH}_2\text{PO}_2$</p> <p>5. Щёлочь + Амфотерный металл + $\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ Соль + $\text{H}_2\uparrow$</p> <p style="text-align: center;">$3\text{NaOH}(\text{разб.}) + \text{Zn} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] + \text{H}_2\uparrow$</p> <p>6. Водный раствор щелочи изменяет окраску индикатора:</p> <p style="text-align: center;">лакмуса – в синий</p> <p style="text-align: center;">фенолфталеина – в малиновый</p> <p style="text-align: center;">метилоранжа – в жёлтый</p>	<p>1. Термически неустойчивые кислоты разлагаются при комнатной температуре или при лёгком нагревании:</p> <p style="text-align: center;">$\text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$</p> <p style="text-align: center;">$\text{H}_2\text{SO}_3 \xrightarrow{t} \text{SO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}\uparrow$</p> <p>2. Кислота + Осн. (амф.) оксид \rightarrow Соль + H_2O:</p> <p style="text-align: center;">$2\text{H}_3\text{PO}_4(\text{разб.}) + 3\text{CaO} \rightarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\downarrow + 3\text{H}_2\text{O}$</p> <p style="text-align: center;">$2\text{HNO}_3 + \text{ZnO} \rightarrow \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$</p> <p>3. а) Кислота-окислитель + соль, содержащая анион, проявляющий восстановительные свойства:</p> <p style="text-align: center;">$8\text{NaI} + 5\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) \rightarrow 4\text{I}_2\downarrow + \text{H}_2\text{S}\uparrow + 4\text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$</p> <p>б) Кислота + Соль \rightarrow Соль + Кислота</p> <p style="text-align: center;">$\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$</p> <p style="text-align: center;">$\text{BaCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{BaSO}_4\downarrow + 2\text{HCl}$</p> <p>4. Кислота + неметалл:</p> <p style="text-align: center;">$\text{C} + 2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) \xrightarrow{t} \text{CO}_2\uparrow + 2\text{SO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$</p> <p style="text-align: center;">$\text{S} + 2\text{HNO}_3(\text{конц.}) \xrightarrow{t} \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NO}\uparrow$</p> <p>5. Кислота (не сильный окислитель) + металл (стоящий в электрохимическом ряду напряжений до водорода) \rightarrow Соль + $\text{H}_2\uparrow$:</p> <p style="text-align: center;">$\text{H}_2\text{SO}_4(\text{разб.}) + \text{Zn} \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\uparrow$</p> <p style="text-align: center;">$2\text{HCl} + \text{Mg} \rightarrow \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\uparrow$</p> <p>6. Водный раствор кислоты изменяет окраску индикатора:</p> <p style="text-align: center;">лакмуса – в красный</p> <p style="text-align: center;">фенолфталеина – бесцветный</p> <p style="text-align: center;">метилоранжа – в красный</p>
<p>3. Основание + Кислота \rightarrow Соль + H_2O</p> <p style="text-align: center;">$2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$</p> <p style="text-align: center;">$\text{NaOH}(\text{разб.}) + \text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$</p>	

Амфотерные гидроксиды <i>1. Отношение к нагреванию:</i>	
Амфотерный гидроксид \xrightarrow{t} Амфотерный оксид + H ₂ O	
Pb(OH) ₂ \xrightarrow{t} PbO + H ₂ O	
<i>1. Амф. гидроксид + Кисл. оксид → Соль + H₂O</i> 2Be(OH) ₂ + 2CO ₂ → Be ₂ CO ₃ (OH) ₂ ↓ + H ₂ O <i>2. Амф. гидроксид + Кислота → Соль + H₂O</i> Zn(OH) ₂ + 2HCl → ZnCl ₂ + H ₂ O	<i>1. Амф. гидроксид + Осн. оксид → Соль + H₂O</i> Al ₂ O ₃ + 2NaOH(конц.,гор.) + 3H ₂ O → 2Na[Al(OH) ₄] <i>2. Амф. гидроксид + Основание → Соль + H₂O</i> Ga(OH) ₃ + NaOH \xrightarrow{t} NaGaO ₂ + 2H ₂ O Ga(OH) ₃ + NaOH(конц.,гор.) → Na[Ga(OH) ₄]

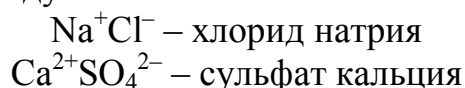
Кислые соли (гидросоли) – продукты неполного замещения атомов водорода в молекулах многоосновных кислот ионами металлов. Их образуют только многоосновные кислоты. Например, NaHCO₃, Ca(H₂PO₄)₂, KHSO₃. Диссоциацию кислой соли можно выразить уравнениями:



Основные соли (гидроксосоли) – продукты неполного замещения гидроксогрупп в основаниях на кислотные остатки. Основные соли образуются только многокислотными основаниями. Например, (CuOH)₂CO₃, AlOH(NO₃)₂, FeOHCl. Диссоциация основной соли выражается уравнениями:



Формула соли строится с учетом валентностей металла и кислотного остатка. Практически все соли – ионные соединения, поэтому можно говорить, что в солях связанных между собой ионы металла и ионы кислотных остатков:



Названия солей составляются из названия кислотного остатка и названия металла. Главным в названии является кислотный остаток. Названия солей в зависимости от кислотного остатка показаны в таблице 12.

Таблица 12

Построение названий солей

Кислота	Кислотный остаток	Валентность остатка	Название солей	Примеры
1	2	3	4	5
Азотная, HNO ₃	NO ₃ ⁻	I	нитраты	Ca(NO ₃) ₂ нитрат кальция
Кремниевая, H ₂ SiO ₃	SiO ₃ ²⁻	II	силикаты	Na ₂ SiO ₃ силикат натрия
Серная, H ₂ SO ₄	SO ₄ ²⁻	II	сульфаты	PbSO ₄ сульфат свинца
Угльная, H ₂ CO ₃	CO ₃ ²⁻	II	карбонаты	Na ₂ CO ₃ карбонат натрия
Фосфорная, H ₃ PO ₄	PO ₄ ³⁻	III	фосфаты	AlPO ₄ фосфат алюминия
Бромоводородная, HBr	Br ⁻	I	бромиды	NaBr бромид натрия
Иодоводородная, HI	I ⁻	I	иодиды	KI иодид калия
Сероводородная, H ₂ S	S ²⁻	II	сульфиды	FeS сульфид железа (II)

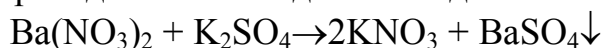
Хлороводородная, HCl	Cl ⁻	I	хлориды	NH ₄ Cl хлорид аммония
Фтороводородная, HF	F ⁻	I	фториды	CaF ₂ фторид кальция

В таблице 13 приведены *международные названия солей*. Однако полезно знать также русские названия и некоторые исторически сложившиеся, традиционные названия солей, имеющих практическое значение.

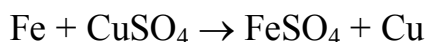
Важнейшие химические свойства солей

1. Соли взаимодействуют с кислотами и щелочами (см. выше).

2. При взаимодействии двух растворимых в воде солей образуются две новые соли, одна из которых должна выпадать в осадок:



3. Реакция металла с солью менее активного металла приводит к образованию соли и металла:



реакции в виде осадка (иногда – в виде газа), то при смешивании растворов образуется только смесь ионов, на которые при растворении распадаются исходная соль и реагент.

Таблица 13

Международные, русские и традиционные названия некоторых важных солей

Соль	Международное название	Русское название	Традиционное название	Применение
1	2	3	4	5
Na ₂ CO ₃	Карбонат натрия	Натрий углекислый	Сода	В быту – как моющее и чистящее средство
NaHCO ₃	Гидрокарбонат натрия	Натрий углекислый кислый	Питьевая сода	Пищевой продукт: выпечка кондитерских изделий
K ₂ CO ₃	Карбонат калия	Калий углекислый	Поташ	Применяется в технике
KClO ₃	Хлорат калия	Калий хлорноватокислый	Бертолетова соль	Применяется в зажигательных смесях

Связь между классами неорганических соединений

Деление веществ на классы достаточно условно. Например, мы знаем, что кислоты подразделяются на одно-, двух- и трехосновные, но их обычно не выделяют в отдельные классы соединений. Точно так же не являются отдельными классами сильные и слабые кислоты. Это же справедливо и для оснований.

Между классами существует важная связь, которую называют *генетической* («генезис» по-гречески обозначает «происхождение»). Эта связь заключается в том, что из веществ одного класса можно получить вещества других классов. Существуют два основных пути генетических связей между веществами: один из них начинается металлами, другой – неметаллами. Например, сульфат кальция CaSO₄ можно получить либо из металла кальция, либо из неметалла серы. С другой стороны, из соли можно опять прийти к металлу и неметаллу. Одновременно существуют и другие способы

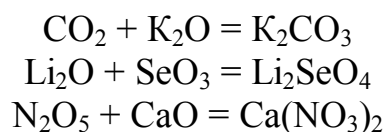
взаимопревращений соединений разных классов. Таким образом, генетические связи между разными классами соединений очень многообразны.

Пример 24. Приведите три примера реакций между оксидом элемента 2-го периода и оксидом элемента 4-го периода.

Дано: Li_2O , CO_2 , N_2O_5 , K_2O , CaO , SeO_3

Составить уравнения реакций.

Решение: Один из оксидов должен быть основным (или амфотерным), а другой – кислотным (или амфотерным). Во II периоде Li_2O – основной оксид, BeO – амфотерный, CO_2 и N_2O_5 – кислотные. В IV периоде K_2O , CaO , FeO – основные оксиды, Cr_2O_3 – амфотерный, As_2O_5 , CrO_3 , SeO_3 – кислотные оксиды. Уравнения реакций:



Пример 25. Приведите примеры образования соли: а) из двух простых веществ; б) из двух сложных веществ; в) из простого и сложного вещества.

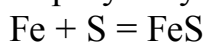
Дано:

Fe , S , AgNO_3 , NaCl , Zn , H_2SO_4 .

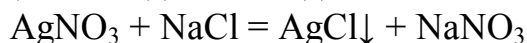
Записать: реакции, которые идут с образованием солей.

Решение:

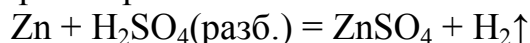
а) Железо при нагревании с серой образует сульфид железа (II):



б) Соли вступают друг с другом в обменные реакции в водном растворе, если один из продуктов реакции выпадает в осадок:



в) Соли образуются при растворении металлов в кислотах:

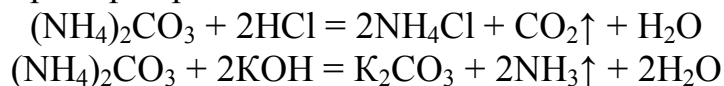


Пример 26. Приведите уравнения реакций одной и той же средней соли: а) с кислотой, б) с основанием.

Дано: $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ – средняя соль, KOH – основание, HCl – кислота.

Составьте уравнения реакций средней соли с кислотой, с основанием.

Решение: Реагировать как с кислотой, так и с основанием могут соли аммония и слабых кислот, например карбонат аммония:



Последняя реакция лучше протекает при нагревании.

Пример 27. Напишите уравнения реакций взаимодействия между следующими веществами:

- железом и соляной кислотой;
- магнием и концентрированной серной кислотой;
- железом и разбавленной азотной кислотой.

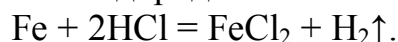
Дано: а) железо и соляная кислота;

б) магний и концентрированная серная кислота;

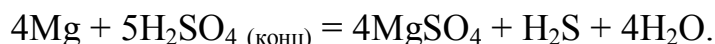
в) железо и разбавленная азотная кислота.

Напишите уравнения реакций взаимодействия между указанными веществами.

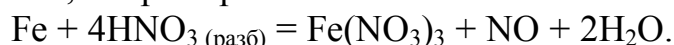
Решение: а) В результате взаимодействия железа с соляной кислотой образуется хлорид железа (II) и выделяется водород:



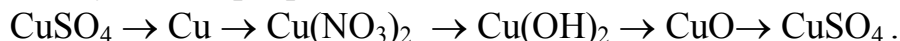
б) При взаимодействии магния с концентрированной серной кислотой образуется сульфат магния, вода и продукт восстановления серной кислоты – сероводород:



в) Железо с разбавленной азотной кислотой образует нитрат железа (III) и продукт восстановления азотной кислоты, состав которого зависит от концентрации кислоты, например:



Пример 28. Записать уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:

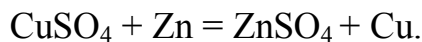


Дано: $\text{CuSO}_4 \rightarrow \text{Cu} \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CuO} \rightarrow \text{CuSO}_4.$

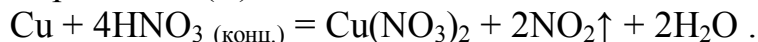
Составьте уравнения реакций предложенных химических превращений.

Решение:

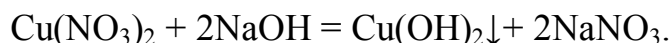
1. Медь образуется при восстановлении сульфата меди (II) более активным металлом, например, цинком:



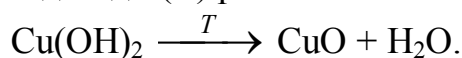
2. При действии концентрированного раствора азотной кислоты медь превращается в нитрат меди (II):



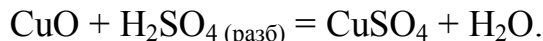
3. При действии на нитрат меди (II) раствора NaOH образуется гидроксид меди (II):



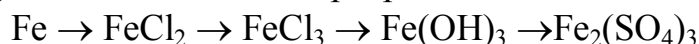
4. При нагревании гидроксид меди (II) разлагается:



5. При действии на оксид меди (II) разбавленного раствора H_2SO_4 образуется сульфат меди (II):



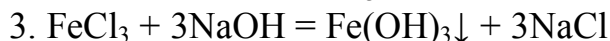
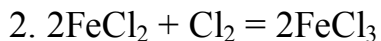
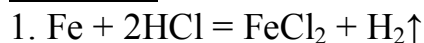
Пример 29. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие химические превращения:

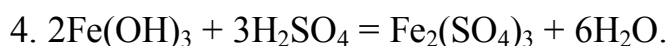


Дано: $\text{Fe} \rightarrow \text{FeCl}_2 \rightarrow \text{FeCl}_3 \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3.$

Составьте уравнения реакций предложенных химических превращений.

Решение:





Комплексная задача № 4

На складе химических реактивов был обнаружен ряд склянок без этикеток.

Задания:

1. К какому классу неорганических соединений по традиционной классификации относятся указанные вещества. Назовите эти вещества.
2. Определите степень окисления атомов элементов, входящих в состав предложенных соединений.
3. Оцените растворимость веществ в воде.
4. Оцените возможность протекания реакций при смешении веществ, если в склянках находятся реактивы, указанные в варианте комплексной задачи. Назовите продукты реакций.
5. Оценить по справочнику [4], какая реакция представляет собой наибольшую пожарную опасность. Сделать вывод, какие вещества несовместимы при хранении друг с другом.

Таблица 14

Варианты заданий

№ п/п	Вещества в склянках	№ п/п	Вещества в склянках
1	2	3	4
1.	CaO, хлороводородная кислота	21.	Ca(OH) ₂ , метакремниевая кислота
2.	KOH, S	22.	угольная кислота, K ₂ O
3.	азотная кислота, Ba(OH) ₂	23.	хлороводородная кислота, Mg(OH) ₂
4.	ортофосфорная кислота, Al(OH) ₃	24.	бромоводородная кислота, CaO
5.	метакремниевая кислота, LiO	25.	йодоводородная кислота, NaOH
6.	CaCl ₂ , серная кислота	26.	NaHS, хлороводородная кислота
7.	угольная кислота, Ba	27.	хлорная кислота, Fe(OH) ₃
8.	Cd(OH) ₂ , P ₂ O ₅	28.	сернистая кислота, Fe(OH) ₃
9.	серная кислота, NaOH	29.	уксусная кислота, KOH
10.	LiOH, N ₂ O ₅	30.	метакремниевая кислота, Ca
11.	NaHCO ₃ , хлороводородная кислота	31.	сероводородная кислота, Al
12.	хлористая кислота, Cu(OH) ₂	32.	плавиковая кислота, Ca(OH) ₂
13.	NaI, бромоводородная кислота	33.	ортофосфорная кислота, Mg(OH) ₂
14.	йодоводородная кислота, KOH	34.	олеум, BaO
15.	хлорноватая кислота, KOH	35.	AgNO ₃ , серная кислота
16.	сернистая кислота, NaOH	36.	азотная кислота, Mg
17.	уксусная кислота, Zn(OH) ₂	37.	Ca(NO ₃) ₂ , K ₂ SO ₄
18.	Ba(NO ₃) ₂ , ортофосфорная кислота	38.	Na ₂ CO ₃ , HCl
19.	BaCl ₂ , угольная кислота	39.	серная кислота, Zn(OH) ₂
20.	BaSO ₄ , азотная кислота	40.	азотная кислота (разб.), Hg

ТЕМА 5. ХИМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ: РАСТВОРЫ

Растворами называют гомогенные фазы, состав и свойства которых может изменяться в определенных, часто весьма широких пределах.

Например, – все газовые смеси, включая воздушную атмосферу, являются

истинными растворами со свойствами, близкими к идеальным.

В жидких растворах частицы растворенного вещества связаны с окружающими их частицами растворителя. Эти комплексы называются **сольватами**, а для водных растворов **гидратами**. Образование раствора не просто механический процесс. При растворении имеет место взаимодействие растворенного вещества и растворителя. Чаще всего в роли растворителя выступает вода. При растворении может выделяться или поглощаться теплота, происходить образование кристаллогидратов и иных процессов.

Растворенными веществами при одинаковом агрегатном состоянии компонентов обычно считаются компоненты, находящиеся в недостатке, в то время как компонент, находящийся в избытке, считается **растворителем**.

При разных агрегатных состояниях компонентов раствора **растворителем** обычно считается компонент, агрегатное состояние которого совпадает с агрегатным состоянием раствора.

В случае жидких растворов твердых и газообразных веществ растворителем всегда считается жидкий компонент, независимо от концентрации растворенных веществ, которая часто превышает 50 масс.%. При образовании раствора его свойства изменяются по сравнению с чистым растворителем.

Существуют следующие изменения:

1. Зависящие от природы растворенного вещества (цвет, вкус и т.п.).
2. Не зависящие от природы растворенного вещества (изменения температуры кипения, температуры замерзания, явление осмоса).

Классификация растворов

1. Идеальные растворы - это совокупность невзаимодействующих частиц, имеющая объем, аддитивно складывающийся из объемов отдельных компонентов.

Идеальные растворы образуются атермально, т.е. без теплового эффекта (из чистых компонентов, находящихся в том же агрегатном состоянии, что и раствор).

Объем идеального раствора аддитивно складывается из объемов отдельных компонентов (образованного из чистых компонентов, находящихся в том же агрегатном состоянии, что и раствор).

Все свойства идеальных растворов, в отличие от реальных, легко рассчитываются, исходя только из их концентрации и свойств отдельных компонентов.

2. Предельно разбавленные растворы. Предельно разбавленным (*n.p.*) раствором называют раствор, в котором свойства растворителя практически остались неизменными по сравнению с чистым растворителем ввиду низкой концентрации растворенного вещества, в то время как свойства растворенного вещества могут очень сильно отличаться от его свойств в чистом виде ввиду попадания в среду растворителя.

3. Реальные растворы. Различные свойства реальных растворов в той или иной степени отклоняются от идеальных (например, термодинамические).

Количественной характеристикой способности вещества растворяться в данном растворителе является концентрация его насыщенного раствора.

Насыщенным при данной температуре называют раствор, в котором растворённое вещество не способно более растворяться.

Растворимость веществ зависит от природы растворённого вещества, природы растворителя и условий протекания процесса растворения (концентрации, температуры, давления, присутствия других растворённых веществ).

Так, в зависимости от природы растворённого вещества, растворимость может быть неограниченной (вода – спирт), ограниченной, или частичной (вода – эфир), близкой к нулю – практическое отсутствие растворимости (вода – керосин). Неограниченная растворимость встречается только в таких системах, в которых растворитель и растворённое вещество находятся в одинаковых фазовых состояниях. Например, при обычных условиях все газы взаимно неограниченно растворимы. Если растворитель и растворённое вещество находятся в разных фазах, то растворимость всегда имеет некоторый ограничительный предел, принимающий разные значения в зависимости от природы компонентов раствора.

Обычно растворимость твердых веществ и жидкостей выражают значением **коэффициента растворимости (S)**, т.е. массой безводного вещества, растворяющегося при данных условиях в 100 г растворителя с образованием насыщенного раствора.

Величина, выражающая относительное содержание компонентов в растворе называется концентрацией.

Концентрация растворов выражается отношением массы, числа моль или моль эквивалентов растворенного вещества, приходящегося на массу, общее количество моль или объем всего раствора или только растворителя.

Способы выражения их концентрации

Введём условные обозначения: А – растворитель, В – растворённое вещество.

1. Массовая доля растворенного вещества – отношение массы растворенного вещества $m(B)$ к общей массе раствора $m(\text{раствора})$:

$$\omega, \%(B) = \frac{m(B)}{m(A) + m(B)} \cdot 100\% = \frac{m(B)}{m(\text{раствора})} \cdot 100\%.$$

Например: 20% раствор Na_2SO_4 содержит 20 г Na_2SO_4 и 80 г H_2O .

2. Молярная концентрация (молярность) – число моль растворенного вещества $n(B)$, содержащихся в 1 литре раствора:

$$C_M(B) = \frac{n(B)}{V(\text{раствора})} \text{ [моль/м}^3 \text{ или моль/л]},$$

где $V(\text{раствора})$ – объём раствора, м^3 или л.

Например: 1М раствор H_2SO_4 содержит в каждом литре 1 моль H_2SO_4 или 98 г серной кислоты.

3. Молярная концентрация эквивалентов – число моль эквивалентов растворенного вещества $n_3(B)$, содержащихся в 1 литре раствора:

$$C_3(B) = n_3(B)/V(p-pa) \text{ [моль/м}^3 \text{ или моль/л]}$$

Например: раствор H_2SO_4 $C_3 = 1$ моль/л содержит в каждом литре 1 моль эквивалентов H_2SO_4 или 49 г H_2SO_4 .

4. Моляльная концентрация (моляльность) – число моль растворенного вещества $n(B)$, содержащихся в 1 кг растворителя ($m_a = 1 \text{ кг} = 1000 \text{ г}$):

$$C_m(B) = \frac{n(B)}{m(A)} \text{ [моль/кг или моль/1000 г]}$$

Например: 1 м водный раствор H_2SO_4 содержит в каждом килограмме воды 1 моль H_2SO_4 (или 98 г H_2SO_4). Этот способ выражения концентрации широко применяется в теории растворов, особенно растворов электролитов, ввиду его независимости от температуры и возможности приготовления растворов с высокой точностью выражения концентрации.

5. Молярная доля – отношение числа молей растворенного вещества $n(B)$ (или растворителя $n(A)$) к общему количеству моль компонентов раствора $n(B) + n(A)$:

$$X(B) = \frac{n(B)}{n(A) + n(B)}, \quad X(A) = \frac{n(A)}{n(A) + n(B)}, \quad X(A) + X(B) = 1.$$

Например: водный раствор H_2SO_4 с молярной долей 0,2 содержит на 1 моль H_2SO_4 – 4 моль H_2O .

По концентрации растворенного вещества растворы можно подразделить на:

- концентрированные** (с большой концентрацией растворенного вещества);
- разбавленные** (с малой концентрацией растворенного вещества).

Пример 30. Вычислите: а) массовую долю (ω , %); б) молярность (C_m); в) моляльность (C_m); H_3PO_4 в растворе, полученном при растворении 18 г H_3PO_4 в 282 см^3 воды, если относительная плотность полученного раствора составляет $1,031 \text{ г/см}^3$.

Дано:

$$m(H_3PO_4) = 18 \text{ г}; \quad V(H_2O) = 282 \text{ см}^3; \quad m(H_2O) = 282 \text{ г}; \quad \rho(p-pa) = 1,031 \text{ г/см}^3.$$

Найти:

ω , %, C_m , C_m –?

Решение:

а) массовая доля растворенного вещества (ω) показывает число граммов (единиц массы) вещества, содержащееся в 100 г (единиц массы) раствора. Тогда масса полученного раствора будет

$$m(p-pa) = 18 + 282 = 300 \text{ (г)}$$

Из формулы:

$$\omega(B) = (m(B) / m(p-pa)) \cdot 100\%$$

$$\omega = (18/300) \cdot 100 = 6 \%;$$

б) молярность (C_m), показывает число моль растворенного вещества, содержащихся в 1 дм^3 раствора.

Масса 1 дм^3 раствора 1031 г. Масса кислоты в 1 дм^3 раствора составит:

$$x = 1031 \cdot 18/300 = 61,86 \text{ (г)}$$

Молярность раствора получим делением массы $m(\text{H}_3\text{PO}_4)$ в 1 дм^3 раствора на молярную массу H_3PO_4 . $M(\text{H}_3\text{PO}_4) = 98 \text{ г/моль}$:

$$C_m(\text{B}) = 61,86/98 = 0,63 \text{ моль/дм}^3$$

в) молярность (C_m) показывает число моль растворенного вещества, содержащихся в 1000 г растворителя.

$$C_m(\text{B}) = (m(\text{B}) \cdot 1000) / (M(\text{B}) \cdot m(\text{р-ля}))$$

Следовательно:

$$C_m = (18 \cdot 1000) / (98 \cdot 282) = 0,65 \text{ моль/кг}$$

Ответ: $\omega(\text{B}) = 6 \%$; $C_m(\text{B}) = 0,63 \text{ моль/дм}^3$; $C_m(\text{B}) = 0,65 \text{ моль/кг}$.

Растворы неэлектролитов

Неэлектролитами являются вещества, которые не способны проводить электрический ток в растворах или расплавах.

Коллигативные общие свойства растворов

Коллигативными свойствами раствора называются свойства, зависящие от концентрации частиц растворенного вещества и мало или совсем не зависящие от природы растворенного вещества. К таким свойствам относят:

- давление насыщенного пара растворителя;
- понижение температуры замерзания раствора;
- повышение температуры кипения раствора;
- осмотическое давление.

1. Давление насыщенного пара растворителя.

Важное значение при описании свойств растворов имеет **закон Генри**:

Масса газа, растворяющегося при постоянной температуре в данном объеме жидкости, прямо пропорциональна парциальному давлению газа.

Математически это можно записать так:

$$C = k \cdot p,$$

где k – константа Генри, C – массовая концентрация газа в насыщенном растворе, p – парциальное давление.

Важнейшим **следствием** этого закона является то, что

Объем газа, растворяющегося при постоянной температуре в данном объеме жидкости, не зависит от его парциального давления.

Это свойство обусловлено способностью жидкости к испарению. Любая жидкость испаряется. Однако, все жидкости испаряются по-разному. Находящийся над жидкостью пар характеризуется определенным давлением (упругостью). Для каждой жидкости давление насыщенного пара при данной температуре – величина постоянная.

Если в чистый растворитель (воду) ввести какое-либо вещество, то давление насыщенного пара понизится. Причем понижение давления будет тем больше, чем выше концентрация растворенного вещества. Это происходит потому, что молекулы нелетучего растворенного компонента раствора препятствуют улетучиванию из раствора молекул растворителя.

Под давлением насыщенного пара вещества понимают давление его

паров в отсутствие других газов, в частности воздуха. Относительное понижение давления пара растворителя над раствором равно:

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = X(B)$$

где P_0 – давление насыщенного пара растворителя над чистым растворителем; P – давление насыщенного пара растворителя над раствором; $X(B)$ – молярная доля растворенного вещества. Это уравнение является математической формулировкой **закона Рауля**:

Относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно молярной доле растворенного вещества.

Явление понижения давления насыщенного пара над раствором вытекает из принципа Ле Шателье.

2. Осмотическое давление.

Осмотическое давление – это такое давление, которое нужно приложить к раствору, отделенному от растворителя полупроницаемой перегородкой, чтобы наступило состояние равновесия (прекратился осмос).

Осмоз – самопроизвольный переход растворителя через полупроницаемую мембрану, разделяющую раствор и растворитель или два раствора с различной концентрацией растворенного вещества. Осмос обусловлен диффузией молекул растворителя через полупроницаемую перегородку, которая пропускает только молекулы растворителя. Молекулы растворителя диффундируют из растворителя в раствор или из менее концентрированного раствора в более концентрированный, поэтому концентрированный раствор разбавляется, при этом увеличивается и высота его столба (h) (рис. 7).

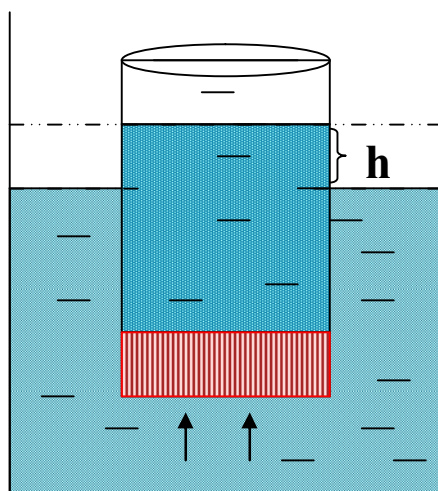


Рисунок 6. Схема возникновения осмотического давления в сосуде

Таким образом, сила, вызывающая осмос называется осмотическим давлением. Осмотическое давление возрастает с увеличением концентрации растворенного вещества и температуры. Вант-Гофф предположил:

Для осмотического давления можно применить **уравнение состояния идеального газа - закон Вант-Гоффа**:

$$P_{\text{осм.}} = C_{\text{м}}(B) R T$$

где $P_{\text{осм.}}$ – осмотическое давление; $C_{\text{м}}(B)$ – молярная концентрация

растворённого вещества, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура.

Закон Рауля имеет два следствия:

1. Температура замерзания раствора ниже температуры замерзания чистого растворителя. Понижение температуры замерзания можно найти как:

$$\Delta t_{\text{зам}} = K_{\text{к}} \cdot C_{\text{м}}(\text{В}),$$

где $\Delta t_{\text{зам}}$ – понижение температуры замерзания неэлектролита, $C_{\text{м}}(\text{В})$ – моляльная концентрация неэлектролита в растворе, $K_{\text{к}}$ – криоскопическая константа, зависящая только от природы растворителя и не зависящая от природы растворенного вещества (для воды $K_{\text{к}} = 1,86$, для бензола $K_{\text{к}} = 5,07$).

2. Температура кипения раствора выше температуры кипения растворителя. Повышение температуры кипения можно найти как:

$$\Delta t_{\text{кип}} = K_{\text{э}} \cdot C_{\text{м}}(\text{В}),$$

где $\Delta t_{\text{кип}}$ – повышение температуры кипения раствора неэлектролита, $C_{\text{м}}(\text{В})$ – моляльная концентрация неэлектролита в растворе; $K_{\text{э}}$ – эбуллиоскопическая константа, зависящая только от природы растворителя и не зависящая от природы растворенного вещества (для воды $K_{\text{э}} = 0,52$, для бензола $K_{\text{э}} = 2,6$).

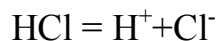
Оба рассмотренных метода позволяют определять молекулярные массы растворенных веществ.

Растворы электролитов

Электролитами являются вещества, которые способны проводить электрический ток в растворах или расплавах. У растворов электролитов наблюдались явные отклонения от законов Вант-Гоффа, Рауля.

Вильгельм Оствальд в 80-х годах XIX-го века развил основные положения теории электролитической диссоциации и создал на ее основе теорию кислотно-основного катализа водородными и гидроксильными ионами. Таким образом, к концу прошлого века была создана теория разбавленных растворов электролитов.

В соответствии с этой теорией, растворяясь в воде, электролиты распадаются или диссоциируют на «+» и «-» заряженные ионы (катионы и анионы). Примеры: катионы – ионы водорода и металлов (H^+ , Na^+); анионы – ионы кислотных остатков и гидроксогруппы (Cl^- , SO_4^{2-} , OH^-). Процесс электролитической диссоциации можно показать при помощи химических уравнений:



В 1891 г. И.А. Каблуков выдвинул идею об особых видах взаимодействия между ионами и молекулами растворителя. Это явление получило название **сольватации** (в случае воды – **гидратации**).

Обнаруженные отклонения от законов Вант-Гоффа и Рауля для растворов электролитов – были объяснены позднее распадом электролитов на ионы.

Электролиты представляют собой вещества, распадающиеся в растворах или расплавах на ионы. Электролитами могут быть соли, кислоты и основания. Сам процесс диссоциации молекул слабых электролитов на ионы является

обратимым.

Предположение С. Аррениуса о том, что причиной крайне высокого осмотического давления растворов электролитов является диссоциация этих электролитов на ионы, в дальнейшем было положено в основу **теории электролитической диссоциации**.

Поскольку не все молекулы диссоциируют, было введено понятие степени диссоциации:

$$\alpha = \frac{\text{число молекул, распавшихся на ионы } (\alpha \cdot x)}{\text{число молекул, введённых в раствор } (x)} .$$

Уравнения, описывающие коллигативные свойства неэлектролитов, можно применить и для описания свойств растворов электролитов, введя поправочный коэффициент Вант-Гоффа i (изотонический коэффициент).

Для осмотического давления **уравнение состояния идеального газа - закон Вант-Гоффа** принимает вид:

$$P_{\text{осм.}} = i \cdot C_{\text{м}}(\text{В}) \cdot R \cdot T$$

где i – изотонический коэффициент, $P_{\text{осм.}}$ – осмотическое давление; $C_{\text{м}}(\text{В})$ – молярная концентрация электролита в растворе, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура.

Для следствий из закона Рауля:

$$1. \Delta t_{\text{зам}} = i \cdot K_{\text{к}} \cdot C_{\text{м}}(\text{В}),$$

где $\Delta t_{\text{зам}}$ – понижение температуры замерзания раствора электролита, i – изотонический коэффициент, $C_{\text{м}}(\text{В})$ – молярная концентрация электролита в растворе, $K_{\text{к}}$ – криоскопическая константа, зависящая только от природы растворителя и не зависящая от природы растворённого вещества (для воды $K_{\text{к}} = 1,86$, для бензола $K_{\text{к}} = 5,07$).

$$2. \Delta t_{\text{кип}} = i \cdot K_{\text{э}} \cdot C_{\text{м}}(\text{В}),$$

где $\Delta t_{\text{кип}}$ – повышение температуры кипения раствора электролита, i – изотонический коэффициент, $C_{\text{м}}(\text{В})$ – молярная концентрация электролита в растворе, $K_{\text{э}}$ – эбуллиоскопическая константа, зависящая только от природы растворителя и не зависящая от природы растворённого вещества (для воды $K_{\text{э}} = 0,52$, для бензола $K_{\text{э}} = 2,6$).

Пример 31. Рассчитайте, при какой температуре должен кристаллизоваться раствор, содержащий в 250 г воды 54 г глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$.

Дано:

Раствор глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$; $m(\text{H}_2\text{O}) = 250$ г; $m(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 54$ г;

$$K_{\text{к}}(\text{H}_2\text{O}) = 1,86 \frac{^{\circ}\text{C} \cdot \text{кг}}{\text{моль}} .$$

Найти: $t_{\text{зам. р-ра}} - ?$

Решение:

$$M(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 180 \text{ г/моль} .$$

Определим молярную концентрацию растворённого вещества:

$$C_{\text{м}}(\text{В}) = 54 \cdot 1000 / 180 \cdot 250 = 1,2 \text{ (моль/кг)} .$$

По формуле:

$$\Delta t_{\text{зам}} = K_{\text{к}} \cdot C_{\text{м}}(\text{В})$$

находим: $\Delta t_{\text{зам}} = 1,86 \cdot 1,20 = 2,23^{\circ}$. Температура кристаллизации воды $t_{\text{зам}}(\text{H}_2\text{O}) = 0^{\circ}\text{C}$. Следовательно, раствор будет кристаллизоваться при $t_{\text{зам. р-ра}} = t_{\text{зам}}(\text{H}_2\text{O}) - \Delta t_{\text{зам}} = 0 - 2,23 = -2,23^{\circ}\text{C}$.

Ответ: Раствор будет кристаллизоваться при $t_{\text{зам. р-ра}} = -2,23^{\circ}\text{C}$.

Пример 32. Определите молярную массу неэлектролита, если его навеска массой 17,64 г была растворена в воде и объём раствора доведен до 1000 см³. Измеренное осмотическое давление раствора оказалось равным $2,38 \cdot 10^5$ Па при 20°C.

Дано:

$m_{\text{неэлектролита}} = 17,64$ г; $V_{\text{р-ра}} = 1000$ см³; $P_{\text{осм}} = 2,38 \cdot 10^5$ Па; $t = 20^{\circ}\text{C}$.

Найти: $M_{\text{неэлектролита}} - ?$

Решение: Подставляя экспериментальные данные в уравнение Вант-Гоффа

$$M_{\text{неэлектролита}} = C_{\text{м}}(\text{В}) \cdot R \cdot T / P_{\text{осм}} V \quad \text{получим:}$$

$$M_{\text{неэлектролита}} = 17,64 \cdot 8,31 \cdot 293 / 2,38 \cdot 10^5 \cdot 10^{-3} = 180,3 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль или}$$

$$M_{\text{неэлектролита}} = 180,3 \text{ г/моль.}$$

Ответ: Молярная масса неэлектролита равна 180,3 г/моль.

Пример 33. Навеска вещества массой 12,42 г растворена в 500 см³ воды. Давление пара полученного раствора при 20°C составляет 3732,7 Па. Давление пара воды при той же температуре равно 3742 Па. Рассчитайте молярную массу растворенного вещества.

Дано:

$M(\text{В}) = 12,42$ г; $V(\text{H}_2\text{O}) = 500$ см³; $t_{\text{р-ра}} = 20^{\circ}\text{C}$; $P_{\text{р-ра}} = 3732,7$ Па; $P_0 = 3742$ Па.

Найти: $M(\text{В}) - ?$

Решение: Пользуясь законом Рауля $\Delta P/P_0 = X(\text{В}) = \frac{n(\text{В})}{n(\text{В}) + n(\text{H}_2\text{O})}$. Если

$n(\text{В}) \ll n(\text{H}_2\text{O})$, то можно оставить отношение $\frac{n(\text{В})}{n(\text{H}_2\text{O})}$. Учитывая условия

задачи, получим: $\Delta P = 3742 - 3732,7 = 9,3$ (Па);

$X(\text{В}) = 500/18 = 27,78$ (моль), тогда число молей ($n(\text{В})$) растворенного вещества будет равно:

$$\Delta P \cdot X(\text{В}) / P_0 = 9,3 \cdot 27,78 / 3742 = 0,069 \text{ (моль).}$$

Поскольку $n(\text{В}) = m(\text{В}) / M(\text{В})$,

то $M(\text{В}) = m(\text{В}) / n(\text{В}) = 12,42 / 0,069 = 180$ (г/моль).

Ответ: Молярная масса растворенного вещества составит 180 г/моль.

Пример 34. Вычислите температуру кипения 5%-ного раствора нафталина C_{10}H_8 в бензоле. Температура кипения бензола $80,2^{\circ}\text{C}$. Эбулиоскопическая константа его равна 2,57.

Дано:

$$\omega(\text{C}_{10}\text{H}_8) = 5\%; t_{\text{кип}}(\text{C}_6\text{H}_6) = 80,2^{\circ}\text{C}; K_3 = 2,57 \frac{^{\circ}\text{C} \cdot \text{кг}}{\text{моль}}.$$

Найти: $t_{\text{кип р-ра}} - ?$

Решение:

Для решения задачи используем следствия из закона Рауля:

$$\Delta t_{\text{кип}} = K_3 \cdot (m(B) \cdot 1000) / (M(B) \cdot m(A))$$

где K_3 – эбулиоскопическая константа; $m(B)$ и $M(B)$ – масса и молярная масса растворённого неэлектролита; $m(A)$ – масса растворителя.

Пусть масса раствора равна 100 граммам, следовательно, масса растворённого вещества равна 5 граммам, а масса растворителя – $100 - 5 = 95$ граммам.

$$M(C_{10}H_8) = 12 \cdot 10 + 1 \cdot 8 = 128 \text{ (г/моль)}$$

Подставляем все данные в формулу и находим повышение температуры кипения раствора по сравнению с чистым растворителем:

$$\Delta t_{\text{кип}} = 2,57 \cdot (5 \cdot 1000) / (128 \cdot 95) = 1,056^\circ\text{C}$$

Температуру кипения раствора нафталина можно найти по формуле:
 $t_{\text{кип. р-ра}} = t_{\text{кип. р-ля}} + \Delta t_{\text{кип}} = 80,2 + 1,056 = 81,26^\circ\text{C}$.

Ответ: Температура кипения 5%-ного раствора нафталина равна $81,26^\circ\text{C}$.

Пример 35. Раствор 14,92 г хлористого калия в 1000 г воды замерзает при $0,68^\circ\text{C}$. Определить изотонический коэффициент, если $K_{\text{зам}} = 1,86$.

Дано:

$$M(\text{KCl}) = 14,92 \text{ (г)}; t_{\text{зам р-ра}} = 0,68^\circ\text{C}; K_{\text{зам}} = 1,86 \frac{^\circ\text{C} \cdot \text{кг}}{\text{моль}}.$$

Найти: i – ?

Решение:

Молярная масса хлорида калия $M(\text{KCl}) = 74,5 \text{ г/моль}$

Определяем $C_m(\text{KCl}) = 14,92 \cdot 1000 / (74,5 \cdot 1000) = 0,200 \text{ (моль/кг)}$.

Соль KCl в водном растворе – сильный электролит и диссоциирует на два иона ($\nu = 2$): $\text{KCl} = \text{K}^+ + \text{Cl}^-$. Для этого раствора понижение температуры замерзания определяется уравнением: $\Delta T_{\text{зам}} = K_{\text{к}} \cdot i \cdot C_m(B)$

$$\Delta t_{\text{зам}} = 0 - (-0,68) = 0,68 \text{ К}$$

$$i = \Delta T_{\text{зам}} / K_{\text{к}} \cdot C_m(B)$$

$$i = 0,68 / 1,86 \cdot 0,20 = 1,83$$

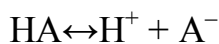
Ответ: Изотонический коэффициент раствора хлорида калия в воде составил 1,83.

Классификация электролитов по степени диссоциации

Сильные $\alpha > 0,3$; слабые $\alpha < 0,03$ (при концентрации около 0,1 М)

Количественно процесс диссоциации электролита описывают **константой диссоциации** ($K_{\text{дис}}$ или $pK_{\text{дис}}$).

Для слабых электролитов в справочных таблицах обычно приводят константы диссоциации или их отрицательные десятичные логарифмы.



$$K_a = K_{\text{кисл}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-] / [\text{HA}]$$

$$pK_a = -\lg(K_a)$$

Например, для уксусной кислоты (CH_3COOH) $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$; $pK_a = 4,8$

Закон разбавления (Оствальда)

Допустим, концентрация электролита, распадающегося на 2 иона, равна C , а степень его диссоциации в данном растворе составляет α , тогда уравнение для константы диссоциации процесса примет вид:

$$K_{\text{дис}} = \frac{(C \cdot \alpha)^2}{C(1 - \alpha)}$$

где $C \cdot \alpha$ – концентрация каждого из ионов, а $C(1 - \alpha)$ – концентрация недиссоциированных молекул.

Это уравнение представляет собой **закон разбавления Оствальда**. Оно позволяет определять степень диссоциации при разных концентрациях электролита, если определена его константа диссоциации; также константу диссоциации электролита, если известна его степень диссоциации при какой-либо концентрации. Для растворов, в которых диссоциация электролита очень мала, уравнение закона Оствальда можно упростить. В данном случае $\alpha \ll 1$, и, следовательно, этой величиной можно пренебречь в знаменателе правой части уравнения. Тогда это уравнение примет следующий вид:

$$K_{\text{дис}} \cong \alpha^2 \cdot C \text{ или } \alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{дис}}}{C}}$$

Таким образом, степень диссоциации возрастает при разбавлении раствора.

Величина $K_{\text{дис}}$ электролита **зависит от следующих факторов:**

1. Природы электролита и растворителя;
2. Температуры;

но не зависит от концентрации растворённого вещества.

$K_{\text{дис}}$ характеризует способность электролита распадаться на ионы. Чем меньше $K_{\text{дис}}$ электролита, тем слабее электролит. Значения $K_{\text{дис}}$ различных электролитов приводятся в справочниках при $T=298\text{K}$ (см. табл. 15).

Таблица 15

Значения $K_{\text{дис}}$ различных электролитов

Электролит	Константа диссоциации K_a (при 25°C)
1	2
HNO_2	$K_a = 4 \cdot 10^{-4}$
H_2O_2	$K_{a,1} = 10^{-12}; K_{a,2} = 10^{-25}$
H_2SiO_3	$K_{a,1} = 10^{-10}; K_{a,2} = 10^{-22}$
H_2SO_3	$K_{a,1} = 2 \cdot 10^{-2}; K_{a,2} = 10^{-14}$
H_2S	$K_{a,1} = 6 \cdot 10^{-8}; K_{a,2} = 10^{-14}$
CH_3COOH	$K_a = 1,74 \cdot 10^{-5}$
HCOOH	$K_a = 1,8 \cdot 10^{-4}$
H_2CO_3	$K_{a,1} = 4,5 \cdot 10^{-7}; K_{a,2} = 4,7 \cdot 10^{-11}$
NH_4OH	$K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$
HF	$K_a = 7 \cdot 10^{-4}$

Самым слабым электролитом из приведённых в таблице 15, является H_2O_2 , а самым сильным – HF .

Все электролиты можно разделить на две группы: слабые и сильные.

Сильные электролиты в водных растворах диссоциированы практически полностью. Понятие степени диссоциации к ним практически не

применимо.

Слабые электролиты диссоциируют в водных растворах лишь частично, и в растворе имеет место динамическое равновесие между недиссоциированными молекулами и ионами.

Водородный показатель кислотности и щелочности водных растворов. Ионное произведение воды. Растворимость

Для выражения кислотности или щелочности раствора используют величину **водородного показателя (рН)**, равную отрицательному десятичному логарифму концентрации ионов водорода $[H^+]$:

$$pH = -\lg[H^+], \text{ где } [H^+] = C_M(H^+) \text{ моль/л.}$$

По характеру среды растворы можно подразделить на: **кислые** (растворы, в которых $[H^+] > 10^{-7}$ моль/л), **щелочные** (растворы, в которых $[H^+] < 10^{-7}$ моль/л) и **нейтральные** (растворы, в которых $[H^+] = 10^{-7}$ моль/л).

Таблица 16

Величина рН раствора, зависящая от характера среды раствора

Характер среды (раствора)	Величина рН	Равновесная концентрация, $[H^+]$, моль/л
1	2	3
кислая	< 7	$> 10^{-7}$
нейтральная	~ 7	$\sim 10^{-7}$
щелочная	> 7	$< 10^{-7}$

Реакцию среды возможно определить при помощи специальных реактивов, или **индикаторов**, окраска которых меняется в зависимости от концентрации ионов водорода (таблица 17).

Для воды и разбавленных водных растворов при $T = \text{const}$:

$$[H^+] \cdot [OH^-] = \text{const} = K_w, \text{ где } K_w - \text{ионное произведение воды.}$$

Таблица 17

Важнейшие индикаторы

Название индикатора	Цвет индикатора в различных средах		
	в кислой	в нейтральной	в щелочной
1	2	3	4
Метиловый оранжевый	красный ($pH < 3,1$)	оранжевый ($3,1 < pH < 4,4$)	желтый ($pH > 4,4$)
Метиловый красный	красный ($pH < 4,2$)	оранжевый ($4,2 < pH < 6,3$)	желтый ($pH > 6,3$)
Фенолфталеин	бесцветный ($pH < 8,0$)	бледно-малиновый ($8,0 < pH < 9,8$)	малиновый ($pH > 9,8$)
Лакмус	красный ($pH < 5,0$)	оранжевый ($5,0 < pH < 8,0$)	желтый ($pH > 8,0$)

При $T = 298K$ ($25^\circ C$) для чистой воды $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ моль/л, поэтому:

$$K_w = K_b = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14}.$$

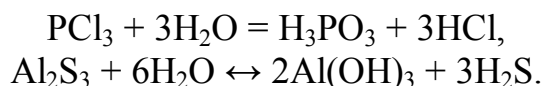
Сумма водородного и гидроксильного показателей в водных растворах при $25^\circ C$ равна 14. Следует учитывать, что каковой бы ни была величина реакции раствора (рН), произведение концентраций $[H^+] \cdot [OH^-]$ остаётся

неизменным. Величина ионного произведения воды может измениться только при изменении температуры, но не при увеличении $[H^+]$ или $[OH^-]$.

Гидролиз

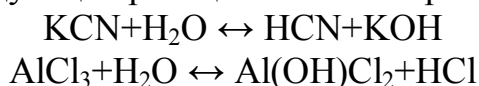
Реакция взаимодействия между растворителем и растворённым веществом носит название сольволиза, а для водных растворов – гидролиза.

В общем случае гидролиз – разложение веществ водой. Вода – одно из активных веществ, взаимодействующих с различными классами соединений: солями, белками, жирами и т.д. При растворении большинства солей в воде происходит разложение их с нарушением равновесия диссоциации воды за счёт связывания ионов H^+ или OH^- воды, т.е. вода способна разлагать растворённые вещества, действуя на них как кислота или основание:



При этом изменяется кислотность растворов по сравнению с кислотностью растворителя. Соль гидролизуется.

Гидролиз соли – обратимое взаимодействие ионов соли с ионами воды, приводящее к изменению равновесия между ионами водорода и гидроксида в растворе. Например, следующие реакции являются реакциями гидролиза солей:

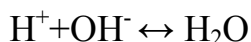


Гидролиз соли происходит лишь в случае образования малодиссоциируемых соединений (в приведённых реакциях HCN, $Al(OH)Cl_2$).

Гидролизу подвергаются соли, образованные:

- 1) анионом слабой кислоты и катионом сильного основания;
- 2) анионом сильной кислоты и катионом слабого основания;
- 3) анионом слабой кислоты и катионом слабого основания.

Соли же, образованные анионом сильной кислоты и катионом сильного основания, не гидролизуются, а процесс нейтрализации в этом случае сводится к следующему:



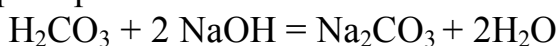
Следует учитывать, что обратная реакция диссоциации воды на ионы протекает в крайне малой степени.

Слабыми кислотами являются: HNO_2 , H_2SO_3 , H_2O_2 , CH_3COOH , H_2SiO_3 , HF, H_2CO_3 , HCN, H_2S , H_3PO_4 . *Сильными кислотами* являются: HNO_3 , H_2SO_4 , HCl, HBr, HI, $HClO_4$, $HMnO_4$. *Сильными основаниями* являются все щелочи (кроме NH_4OH), например KOH, NaOH, $Ba(OH)_2$, $Ca(OH)_2$.

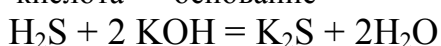
Рассмотрим подробнее *основные три случая гидролиза солей*:

1. Гидролиз соли, образованной анионом слабой кислоты и катионом сильного основания:

Например



слабая сильное
кислота основание

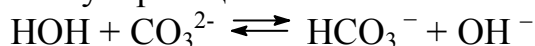


слабая сильное
кислота основание

В водных растворах таких солей с H_2O будут взаимодействовать анионы слабой кислоты, которые образуются при диссоциации соли:

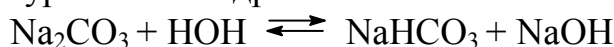


Эти анионы будут присоединять к себе ионы H^+ , отщепившиеся от молекул H_2O , в результате этого образуется слабый электролит HCO_3^- – гидрокарбонат-анион, а в растворе станут накапливаться ионы OH^- , которые будут сообщать раствору такой соли щелочную реакцию.



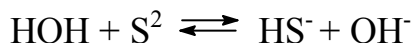
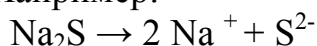
В результате этого *pH* растворов солей, образованных слабой кислотой и сильным основанием, будет > 7 . А в самом растворе станут присутствовать кислая соль и щелочь.

В молекулярном виде уравнение гидролиза записывается следующим образом:

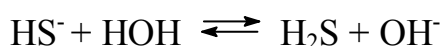


Взаимодействие ионов соли с H_2O является обратимой реакцией и с течением времени в растворе устанавливается равновесие и при этом гидролизу подвергается только малая часть анионов соли. Чем слабее кислота, образующая соль, тем сильнее протекает гидролиз.

Если соль образована слабой многоосновной кислотой, то гидролиз может идти в несколько стадий или ступеней. Их число равно величине заряда анионов слабой кислоты. Например:



Первая стадия

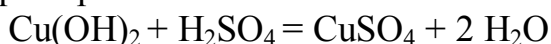


Вторая стадия

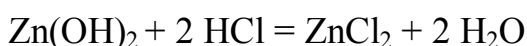
Следует отметить, что в таких случаях гидролиз протекает, главным образом, по первой стадии и в очень малой степени. По последующим стадиям он идет гораздо хуже и им можно пренебречь. Это связано с тем, что продукты, образующиеся на поздних стадиях гидролиза (H_2S), являются более сильными электролитами, чем продукты, образующиеся на первой стадии (HS^-), и лучше диссоциируют на ионы.

2. Гидролиз соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой:

Например



слабое сильная
основание кислота

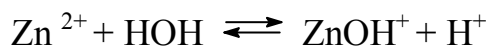


слабое основание сильная кислота

В водных растворах таких солей с H_2O будут взаимодействовать катионы слабого основания (т.е. ионы металлов или NH_4^+), образующиеся при диссоциации соли:

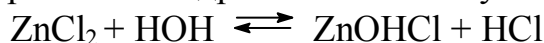


Они будут присоединять к себе гидроксильные ионы, отщепившиеся от молекул H_2O , в результате чего образуется слабый электролит ($ZnOH^+$), а в растворе станут накапливаться ионы H^+ , которые сообщат раствору такой соли кислую реакцию.



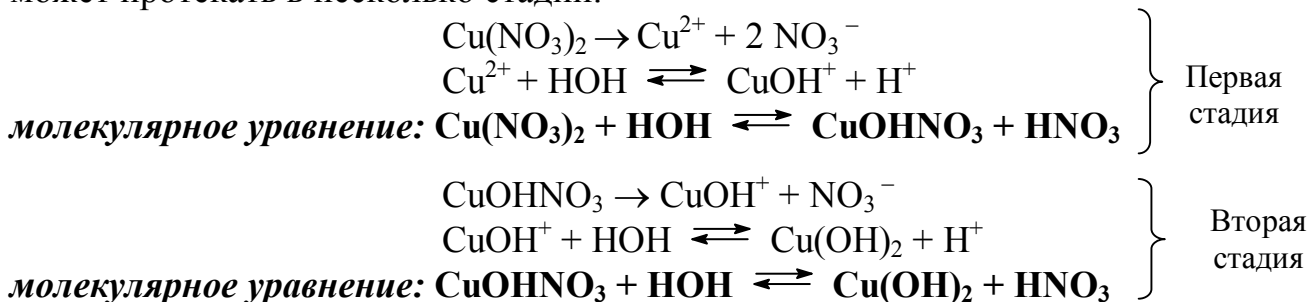
В результате этого pH растворов солей, образованных слабым основанием и сильной кислотой, будет < 7 , а в самом растворе станут присутствовать основная соль и сильная кислота.

В молекулярном виде уравнение гидролиза в этом случае можно записать так:



Чем более слабым электролитом является основание, образующее соль, тем сильнее протекает ее гидролиз.

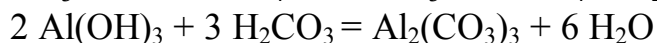
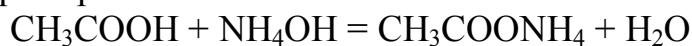
Если соль образована многокислотным слабым основанием, то ее гидролиз может протекать в несколько стадий:



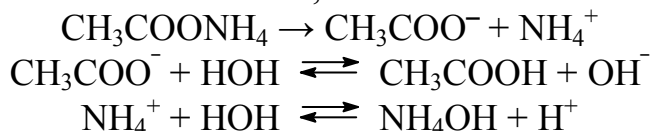
Однако и в этом случае гидролиз протекает в малой степени только по первой стадии. По последующим стадиям он будет идти крайне незначительно и им можно пренебречь.

3. Гидролиз соли, образованной слабой кислотой и слабым основанием:

Например



Такие соли лучше всего подвергаются гидролизу, так как в этом случае с H_2O взаимодействуют и катионы основания, и анионы кислоты:



Причем в растворе одновременно образуются и ионы H^+ и ионы OH^- . Среда в растворе такой соли может быть кислой, нейтральной или щелочной.

Если кислота и основание, образующие соль, являются слабыми электролитами примерно одинаковой силы, то катионы основания и анионы кислоты будут в одной и той же мере взаимодействовать с молекулами H_2O .

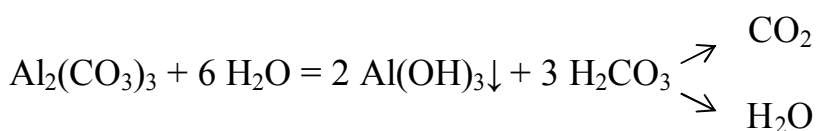
Число ионов H^+ и OH^- в растворе будет примерно равным. Они вступят в реакцию между собой ($\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$) и среда в растворе такой соли останется нейтральной.

Если же какой-то из электролитов (кислота или основание) будет слабее другого, то среда в растворе такой соли будет кислой или щелочной. Так, если кислота, образующая соль, является более слабым электролитом, чем основание, то анионы кислоты будут в большей степени взаимодействовать с H_2O , чем катионы основания. В результате этого ионов OH^- в растворе станет накапливаться больше, чем ионов H^+ и среда в нем будет щелочной. Если же основание, образующее соль, слабее, чем кислота, то среда в растворе такой соли, наоборот, будет кислой.

Соли, образованные и слабой кислотой, и слабым основанием, подвергаются гидролизу в гораздо большей степени, чем все остальные, т.к. образующие ионы H^+ и OH^- связываются в H_2O и равновесие в реакции гидролиза смещается в правую сторону.

В этом случае гидролиз часто протекает до конца не только по первой стадии, но и в значительной степени по последующим стадиям.

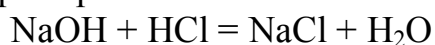
Для целого же ряда таких солей гидролиз является необратимым и приводит к полному разложению такой соли на соответствующую кислоту и основание:



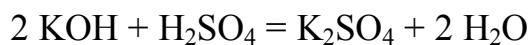
Такие соли в водных растворах вследствие этого существовать не могут. В таблицах растворимости в клеточках, соответствующим данным солям, часто ставится прочерк.

4. Соль, образованная сильной кислотой и сильным основанием, не гидролизуется:

Например



сильное сильная
основание кислота



сильное сильная
основание кислота

Такие соли гидролизу не подвергаются и их водные растворы имеют нейтральную среду.

Гидролизу подвергается не вся соль, а лишь её часть, т.е. в растворе устанавливается равновесие между солью и образующими её кислотой и основанием. Поэтому часть вещества, подвергающаяся гидролизу, характеризуется **степенью гидролиза**. Степень гидролиза зависит от константы равновесия, температуры и концентрации соли, а также от её природы. Природа соли проявляется в величине константы гидролиза соли.

Константа гидролиза соли (K_r) характеризует способность данной соли подвергаться гидролизу. Чем больше K_r , тем в большей степени протекает гидролиз (при постоянстве T и концентрации соли).

Константа гидролиза соли, образованной анионом слабой кислоты и катионом сильного основания, равна:

$$K_r = \frac{K_b}{K_a},$$

где K_a – константа диссоциации кислоты. Анализ уравнения показывает, что чем слабее кислота, тем в большей степени подвергаются гидролизу её соли.

Константа гидролиза соли, образованной анионом сильной кислоты и катионом слабого основания, равна:

$$K_r = \frac{K_b}{K_b},$$

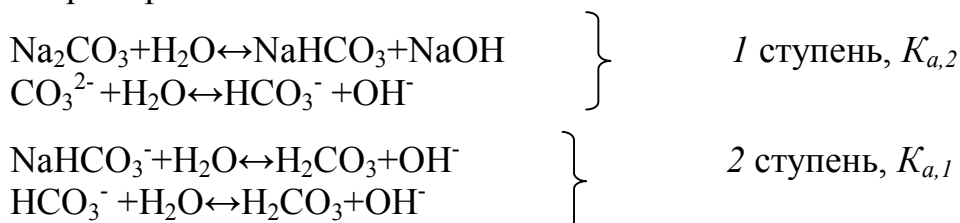
где K_b – константа диссоциации основания. Анализ уравнения показывает, что чем слабее основание, тем в большей степени подвергаются гидролизу им образованные соли.

Константа гидролиза соли, образованной анионом слабой кислоты и катионом слабого основания, равна:

$$K_r = \frac{K_b}{K_a \cdot K_b}$$

Зависимость степени гидролиза от концентрации соли проявляется в том, что с разбавлением раствора степень гидролиза растёт. Влияние температуры на степень гидролиза вытекает из рассмотренного ранее принципа Ле Шателье: степень гидролиза растёт с повышением температуры. Поэтому для ослабления гидролиза растворы необходимо хранить концентрированными и при низких температурах. Для солей, образованных анионом сильной кислоты и катионом слабого основания, фактором подавления гидролиза является подкисление раствора, а в случае соли, образованной анионом слабой кислоты и катионом сильного основания, таковым фактором является подщелачивание раствора.

Как было показано выше, процесс гидролиза может протекать ступенчато, например:



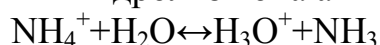
Как видно из уравнения реакции гидролиза, на первой ступени образуется гидрокарбонат-ион, диссоциация которого характеризуется $K_{a,2}$ угольной кислоты, а во второй ступени происходит гидролиз кислой соли с образованием угольной кислоты, диссоциацию которой характеризует $K_{a,1}$ её диссоциации. Поэтому можно связать константу гидролиза по первой ступени $K_{r,1}$ со второй константой диссоциации кислоты $K_{a,2}$, а константу гидролиза по второй ступени $K_{r,2}$ с первой константой диссоциации кислоты $K_{a,1}$:

$$K_{z,1} = \frac{K_v}{K_{a,2}} > K_{z,2} = \frac{K_v}{K_{a,1}}$$

Гидролиз по первой ступени всегда протекает в большей степени, чем по второй. Аналогично протекает гидролиз соли, образованной катионом слабого основания многовалентного металла.

Особенно глубоко протекает гидролиз соли, образованной анионом слабой кислоты и катионом слабого основания, т.к. константа гидролиза для этого случая обратно пропорциональна произведению констант диссоциации кислоты и основания, т.е. её значение крайне велико.

Согласно протонной теории кислот и оснований, гидролиз можно представить как частный случай кислотно-основного равновесия: протон переходит от молекулы воды к данному иону или от данного иона к молекуле воды. Примером может служить гидролиз иона аммония:



Комплексная задача (растворы электролитов) № 5

При очистке реактора установки по производству соли (определяется номером варианта, *столбец 2*) часть продукта осталась не изъятый.

Определить:

1. Концентрацию (C_M , C_m , X , ω) раствора соли, если в реакторе её осталось 5 кг, а объём воды, необходимый для первичной отмывки реактора в 10 раз больше, чем для образования насыщенного раствора этой соли (S , г на 100 г воды, *столбец 3*).
2. При растворении соли в воде возможен её гидролиз. Запишите соответствующие уравнения процесса. Определите pH образовавшегося раствора ($\text{pH} < 7$, $\text{pH} > 7$, $\text{pH} \approx 7$).

Таблица 18

Варианты заданий

№ п/п	Синтезируемая соль	S , г	№ п/п	Синтезируемая соль	S , г
1	2	3	1	2	3
1.	AgNO ₃	222,0	21.	Ba(NO ₃) ₃	9,2
2.	KSCN	217,5	22.	Ca(NO ₃) ₂	0,166
3.	NH ₄ Cl	37,2	23.	AlCl ₃	45,9
4.	Fe(NO ₃) ₃	83,03	24.	KBr	65,5
5.	Zn(NO ₃) ₂	118,4	25.	CuCl ₂	72,7
6.	HgCl ₂	6,6	26.	CaI ₂	208,6
7.	Al(NO ₃) ₃	75,4	27.	Cu(NO ₃) ₂	124,8
8.	KNO ₂	298,4	28.	Ni(NO ₃) ₂	96,32
9.	NH ₄ NO ₃	192,0	29.	FeBr ₂	115,0
10.	FeCl ₃	91,9	30.	Na ₂ S	18,8
11.	NaBr	90,5	31.	BaI ₂	203,1
12.	Al ₂ (SO ₄) ₃	36,4	32.	ZnCl ₂	367,3
13.	K ₂ SO ₃	106,0	33.	Na ₂ SO ₃	26,9
14.	NiCl ₂	55,3	34.	(CH ₃ COO) ₂ Pb	55,0
15.	FeSO ₄	26,5	35.	MnSO ₄	64,5
16.	CoCl ₂	52,9	36.	CuBr ₂	126,8

17.	AgF	172	37.	(NH ₄) ₂ SO ₄	75,4
18.	KHCO ₃	33,3	38.	ZnBr ₂	446,4
19.	CaCl ₂	74,5	39.	Pb(NO ₃) ₂	56,5
20.	Cs ₂ SO ₄	178,7	40.	Na ₃ PO ₄	11,0

Комплексная задача (растворы неэлектролитов) № 6

В технологическом процессе завода химического синтеза первичный подогрев вещества X (столбец 2) осуществляется в трубчатых змеевиках, а для повышения производительности установки в X вводят вещество Y .

Определить температуру кипения и замерзания раствора, содержащего m (кг) вещества X и n (моль) вещества Y (столбец 3, 4), если для X $K_k = a \frac{^{\circ}\text{C} \cdot \text{кг}}{\text{моль}}$ (столбец 5), $K_3 = b \frac{^{\circ}\text{C} \cdot \text{кг}}{\text{моль}}$ (столбец 6), $t_{\text{зам}} = c$ °C (столбец 7), $t_{\text{кип}} = d$ °C (столбец 8).

Таблица 19

Варианты заданий

№ п/п	Вещество X	$m(X)$	$n(Y)$	a	b	c	d
1	2	3	4	5	6	7	8
1.	анилин, C ₆ H ₅ NH ₂	10	1	5,87	3,22	-5,96	184,4
2.	ацетон, CH ₃ COCH ₃	15	3	2,40	1,48	-94,60	56,0
3.	бензол, C ₆ H ₆	20	5	5,10	2,57	5,40	80,2
4.	вода, H ₂ O	25	7	1,85	0,52	0	100,0
5.	диоксан, C ₄ H ₈ O ₂	30	9	4,63	3,27	11,70	100,3
6.	уксусная кислота, CH ₃ COOH	35	11	3,90	3,07	16,50	118,5
7.	муравьиная кислота, HCOOH	40	13	2,77	2,40	8,40	100,8
8.	пиридин, C ₅ H ₅ N	45	15	4,97	2,69	-40,00	115,8
9.	дифенил, (C ₆ H ₅) ₂	50	17	8,2	7,06	70,2	254,9
10.	хлороформ, CHCl ₃	55	19	4,90	3,88	-63,20	61,2
11.	четырёххлористый углерод, CCl ₄	60	21	2,98	5,30	-23,00	76,7
12.	бензил, (C ₆ H ₅ CO) ₂	65	23	10,5	10,3	94,0	347,0
13.	олеум, SO ₃ ·H ₂ O	70	25	6,17	5,95	10,5	331,7
14.	диэтиловый эфир, (C ₂ H ₅) ₂ O	75	27	1,79	2,02	-117	34,6
15.	ментол, C ₁₀ H ₁₉ OH	80	29	104,	6,15	42,0	212,0
16.	дибром, Br ₂	5	31	8,64	5,1	-7,32	63,0
17.	нафталин, C ₁₀ H ₈	3	33	6,98	5,8	80,1	218,0
18.	нитробензол, C ₆ H ₅ NO ₂	7	35	8,1	5,27	5,82	210,9
19.	бромоводород, HBr	11	37	9,41	1,61	-86	-68,7
20.	фенол, C ₆ H ₅ OH	13	39	7,27	3,6	40	182,1

Комплексная задача (растворы неэлектролитов) № 7

В резервуарах для хранения органических жидкостей используют плавающие экраны, крышей закрывающие поверхность жидкости (для уменьшения процесса испарения).

Вычислить:

1. Давление пара над раствором, содержащим m_1 кг метилового спирта в m_2 т

этилового спирта (столбец 2, 3), при t °C (столбец 4), если давление пара этилового спирта равно P кПа (столбец 5).

2. Величину осмотического давления для раствора метилового спирта в этиловом спирте при t °C (столбец 4), если плотность раствора в указанных условиях составляет ρ г/см³ (столбец 6).

Таблица 20

Варианты заданий

№ п/п	Масса вещества		t °C	P , кПа	ρ , г/см ³
	m_1 (кг)	m_2 (г)			
1	2	3	4	5	6
1.	21	11	10	43,0	0,798
2.	22	12	15	43,5	0,787
3.	23	13	20	44,0	0,783
4.	24	14	5	44,5	0,800
5.	25	15	3	45,0	0,803
6.	26	16	0	45,5	0,806
7.	27	17	11	46,0	0,797
8.	28	18	12	46,5	0,796
9.	29	19	13	47,0	0,796
10.	30	20	14	47,5	0,792
11.	31	21	16	48,0	0,791
12.	32	22	17	48,5	0,791
13.	33	23	18	49,0	0,785
14.	34	24	19	49,5	0,784
15.	35	25	21	50,0	0,783
16.	36	26	22	50,5	0,783
17.	37	27	23	51,0	0,784
18.	38	28	24	51,5	0,782
19.	39	29	26	52,0	0,782
20.	40	30	27	52,5	0,781

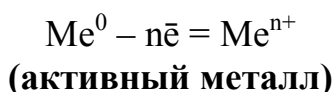
ТЕМА 6. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

Гальванические элементы

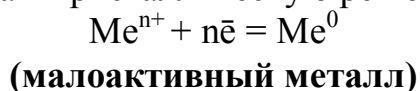
В любой гетерогенной системе на границе раздела фаз возникает скачок потенциалов. Рассмотрим это явление на примере системы металл-электролит. В твёрдом состоянии металлы имеют кристаллическую структуру. Химическая связь между ионами в кристалле осуществляется электронами.

Так как металлы обладают различной активностью, то при их погружении в водные растворы собственных солей возможны следующие процессы:

1) переход ионов металла из кристаллической решетки в раствор по упрощенной схеме



2) внедрение ионов металла в кристаллическую решетку



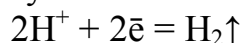
Таким образом, при погружении активных и малоактивных металлов в растворы собственных солей устанавливается равновесие с соответствующим ему потенциалом.

В случае неактивного металла на границе металл-раствор возникает электродный потенциал окислительно-восстановительной системы, содержащейся в растворе. Металл электрода не претерпевает изменений в ходе электродного процесса, а участвует лишь в передаче электронов от восстановленной формы вещества к его окисленной форме.

Абсолютную величину электродного потенциала измерить нельзя, но можно определить разность потенциалов, т.е. измерить ЭДС системы, составленной из исследуемого электрода и электрода сравнения.

Стандартным электродным потенциалом металла называется потенциал, возникающий на металле, погруженном в одномолярный раствор собственного иона при температуре 25°C, измеренный по сравнению со стандартным водородным электродом, потенциал которого условно принимаем равным нулю.

Стандартный водородный электрод представляет собой платиновую пластинку с развитой поверхностью, помещенную в раствор серной кислоты. Поверхность платины омывается газообразным водородом с давлением 1 атм. На поверхности такого электрода устанавливается равновесие



Стандартные потенциалы металлов являются табличными величинами и образуют ряд стандартных электродных потенциалов.

Чем отрицательнее стандартный электродный потенциал, тем более сильным восстановителем является данный металл. Самый сильный восстановитель – литий. Чем положительнее стандартный электродный потенциал, тем более сильным окислителем является ион данного металла. Самым сильным окислителем является ион Au^{3+} .

Окислительно-восстановительный потенциал зависит от концентрации соответствующих ионов. Эта зависимость определяется **уравнением Нернста**:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln C,$$

где E – равновесный окислительно-восстановительный электродный потенциал;

E^0 – стандартный электродный потенциал (приведен в справочниках);

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

T – абсолютная температура, К.

n – величина заряда иона металла;

F – число Фарадея (96500 Кл/моль);

C – концентрация ионов металла в растворе (моль/л).

Если в этом уравнении подставить значения R и F, и заменить натуральный логарифм десятичным, то для температуры 25°C получим:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg C$$

Направление протекания электрохимической реакции

Зная значение окислительно-восстановительного потенциала, можно определить направление протекания любой ОВР.

Правило: ОВР может протекать самопроизвольно только в том случае, если потенциал окислителя больше потенциала восстановителя.

Пример 36: Определить направление протекания реакции:



Дано:

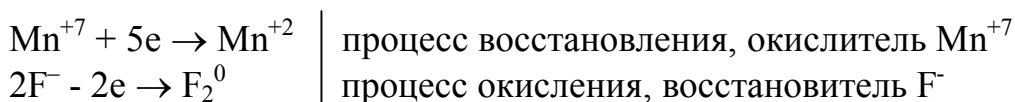
схема реакции



Определить: направление протекания заданной реакции.

Решение:

В данной реакции меняют степени окисления следующие элементы:



По справочным данным:

$$E^0_{\text{MnO}_4^-, \text{H}^+ / \text{Mn}^{2+}, \text{H}_2\text{O}} = +1,51 \text{ В} \text{ и } E^0_{\text{F}_2^0 / \text{F}^-} = +2,85 \text{ В}$$

$$E^0_{\text{MnO}_4^-, \text{H}^+ / \text{Mn}^{2+}, \text{H}_2\text{O}} < E^0_{\text{F}_2^0 / \text{F}^-},$$

т.к. у фтора потенциал больше, то самопроизвольно реакция может протекать только в обратном направлении т. е.:



Ответ: Заданная реакция может протекать только в обратном направлении.

Гальваническими элементами называют устройства для прямого преобразования химической энергии заключенных в них реагентов в электрическую энергию.

В гальваническом элементе, составленном из двух металлов, погруженных в растворы собственных солей, **анодом** служит тот металл, у которого меньше алгебраическая величина электродного потенциала. Реагенты (окислитель и восстановитель) входят непосредственно в состав гальванического элемента и расходуются в процессе его работы. После расхода реагентов элемент не может больше работать. Таким образом, это источник одноразового действия.

Например, в гальваническом элементе цинковый электрод, погруженный в раствор ZnSO_4 , служит анодом по отношению к Fe, Ni, Pb, Cu и другим металлам, расположенным в ряду активности (Приложение 6, табл.1) после цинка и погруженным в растворы собственных солей (схема 4).

Гальванический элемент Даниэля-Якоби состоит из медной пластины, погруженной в раствор CuSO_4 , и цинковой пластины, погруженной в раствор ZnSO_4 . Для предотвращения прямого взаимодействия окислителя и

восстановителя электроды отделены друг от друга пористой перегородкой.

Гальванические элементы, образованные из соответствующих им полуэлементов, условно изображаются следующей схемой:



где одиночная вертикальная линия символизирует границу раздела металл-раствор, а двойная - границу между растворами электролитов, т.е. разделяет полуэлементы. Поскольку анод гальванического элемента имеет отрицательный заряд по отношению к катоду, он отдает электроны катоду и окисляется, а на катоде идёт процесс восстановления.

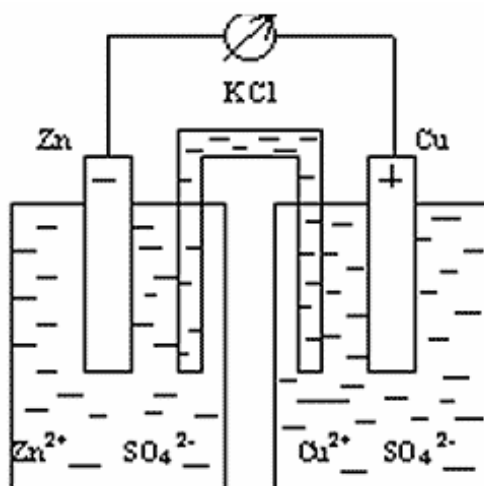


Схема 4. Гальванический элемент Даниэля-Якоби

Важнейшей характеристикой гальванического элемента является ЭДС (электродвижущая сила).

$$\text{ЭДС} = E_{\text{катода}} - E_{\text{анода}}$$

Пример 37. Составить схему медно-цинкового гальванического элемента, определить процессы, протекающие на аноде и катоде, рассчитать ЭДС медно-цинкового гальванического элемента.

Дано: медно-цинковый гальванический элемент

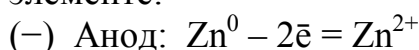
Найти: ЭДС медно-цинкового гальванического элемента

Решение:

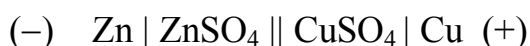
Определим процессы, протекающие на аноде и катоде, исходя из величины E^0 (используя Приложение 6, табл.1)

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0}^0 = +0.34 \text{ В}; E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0}^0 = -0.76 \text{ В}$$

Запишем процессы, протекающие на медно-цинковом гальваническом элементе:



Условно изобразим следующей схемой медно-цинковый гальванический элемент:



Рассчитаем ЭДС медно-цинкового гальванического элемента, используя формулу $\text{ЭДС} = E_{\text{катода}} - E_{\text{анода}}$

$$\text{ЭДС} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0}^0 = 0,34 - (-0,76) = 1,1 \text{ (В)}$$

Ответ: ЭДС медно-цинкового гальванического элемента составляет 1,1 В.

Электролиз. Законы электролиза

Электролиз – совокупность окислительно-восстановительных процессов, протекающих на электродах при пропускании электрического тока через раствор или расплав электролита. При электролизе, как правило, используют постоянный ток.

На электроде, подключенном к положительному полюсу источника питания, проходят процессы окисления (отдача электронов). Этот электрод называется **анод**. На электроде, подключенном к отрицательному полюсу источника питания, проходят процессы восстановления (присоединение электронов). Этот электрод называется **катод**.

Обратите внимание: знаки заряда анода и катода при электролизе и в гальваническом элементе противоположны.

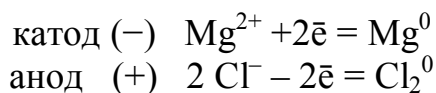
Электролиз расплавов

Если твердую соль (или щелочь) нагреть выше температуры плавления и поддерживать эту температуру, то твердое вещество будет диссоциировать на положительно и отрицательно заряженные ионы.



При электролизе расплавов обычно применяют инертные электроды, т.е. такие электроды, материалы которых не изменяются. Инертные электроды служат только для подвода тока. В качестве универсального материала для инертных электродов могут быть использованы С-графит (в промышленности) и платина (в лабораторных условиях).

При электролизе расплава хлорида магния протекают следующие процессы:



Электролиз применяется главным образом для получения активных металлов (натрий, магний, алюминий и т.д.).

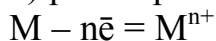
Электролиз водных растворов

Электролиз водных растворов более сложен, чем расплавов. Это связано в основном с двумя причинами. Во первых, при электролизе водных растворов электролитов в окислительно-восстановительной реакции могут принимать участие не только ионы электролита, но также молекулы воды и ионы H^+ или OH^- , присутствующие в водном растворе. Во-вторых, электролиз растворов электролитов проводят не только с нерастворимыми, но и с растворимыми анодами, изготовленными из меди, цинка, никеля, железа, олова, кадмия, серебра и других металлов.

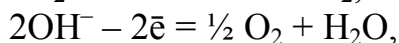
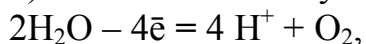
а) анодные процессы для растворимого анода

На аноде при электролизе водных растворов может протекать несколько процессов:

1) растворение металла



2) окисление молекул воды или OH^-

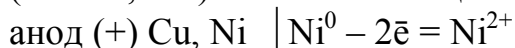


3) окисление других веществ, присутствующих в растворе.

Если потенциал металлического электрода имеет более отрицательное значение, чем потенциалы процессов (2) и (3), то происходит растворение металла. При этом протекает электролиз с растворимым анодом. Например, если анод изготовлен из меди, то при любом составе электролита анодная реакция запишется так:



Если медный анод содержит значительные примеси никеля, в первую очередь идет процесс окисления никеля, электродный потенциал которого ($E^0 = -0,25\text{В}$) меньше потенциала меди ($E^0 = +0,34\text{В}$).



б) анодные процессы для нерастворимого анода

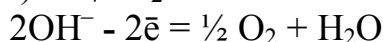
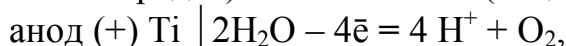
Электролиз с нерастворимым анодом используют для получения металлов высокой чистоты, а также для покрытия одного металла плотным слоем другого.

При электролизе часто применяют нерастворимые аноды, изготовленные из платины, титана или графита. Нерастворимые аноды при электролизе не переходят в раствор в виде ионов. На их поверхности окисляются либо кислотные остатки, либо молекулы воды. Следует запомнить последовательность протекания анодных реакций, которая приводится исходя из величин электродных потенциалов процессов.

1. На нерастворимом аноде а первую очередь будут окисляться ионы - кислотные остатки бескислородных кислот (Cl^- , S^{2-} и т.д.). Например:



2. Если в составе электролита таких ионов нет, то окисляться будут молекулы H_2O (в нейтральной и кислой средах) или ионы OH^- (в щелочной среде).



3. Ионы - кислотные остатки кислородсодержащих кислот (SO_4^{2-} , NO_3^- и т.д.)

в водных растворах окислению подвергаются чрезвычайно редко. Например:



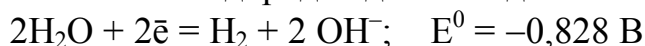
Процесс используется при получении перекисных соединений.

в) катодный процесс

Для написания катодных реакций при электролизе водных растворов электролитов необходимо пользоваться рядом стандартных электродных потенциалов. Материал катода принципиального влияния на катодную реакцию не оказывает. Участниками катодных процессов (процессов восстановления) могут быть положительные ионы (катионы) металлов, ионы водорода и молекул воды. Следует учесть, что стандартный потенциал водородного электрода

($E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0,00 \text{ В}$) относится к активности ионов H^+ равной 1, т.е.

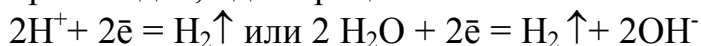
$\text{pH} = 0$. С увеличением pH потенциал водородного электрода становится отрицательнее в соответствии с зависимостью, установленной расчетным путем по уравнению Нернста: $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0,058 \text{ pH}$. Например, при $\text{pH} = 7$ (нейтральная среда) процесс восстановления водорода идёт из воды



При наличии нескольких видов ионов или недиссоциированных молекул электрохимически активных веществ возможно протекание нескольких электродных реакций. В первую очередь должны восстанавливаться наиболее сильные окислители, т.е. реагенты с наиболее положительным потенциалом. Серебро ($E^0 = + 0,80 \text{ В}$) восстанавливается легче, чем медь ($E^0 = + 0,34 \text{ В}$), а медь - легче, чем свинец ($E^0 = - 0,13 \text{ В}$), никель ($E^0 = - 0,25 \text{ В}$) и т.д.

Для катодного восстановления при электролизе водного раствора электролита все окислители можно разбить на три группы:

1) ионы металлов, потенциал которых существенно более отрицателен, чем потенциал водородного электрода. К ним относятся ионы щелочных и щелочноземельных металлов, алюминия и др., стоящих в ряду напряжений выше (левее) марганца. В водных растворах разряд. этих ионов на катоде не происходит, идет процесс восстановления водорода:



Металлы, имеющие очень отрицательный потенциал, могут быть получены лишь электролизом из расплавленных солей;

2) ионы металлов, потенциал которых более положителен, чем потенциал водородного электрода (к ним относятся Cu^{2+} , Ag^+ , Hg^{2+} , ионы платиновых металлов), беспрепятственно восстанавливаются из водных растворов;

3) ионы, потенциал которых относительно мало отличается от потенциала водородного электрода. К ним относятся ионы Sn^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} и других металлов, находящихся в ряду напряжении между алюминием и водородом.

При сравнении стандартных потенциалов этих металлов и водорода можно было бы сделать вывод о невозможности их выделения на катоде. Однако выделение водорода на катоде происходит с высокой поляризацией, в то время как перенапряжение при разряде многих металлов незначительно. Поэтому из водных растворов солей металлов средней активности практически будет выделяться металл, а не водород.

Например, при электролизе раствора сульфата цинка на катоде могут идти два процесса:



Законы электролиза

Связь между количеством выделившегося при электролизе вещества и количеством прошедшего через электролит электричества выражается **законом Фарадея**:

Масса вещества, выделившегося на электродах при электролизе, прямо

пропорциональна количеству электричества, прошедшего через электролит.

$$m(B) = M_{\text{э}}(B) \frac{I \cdot \tau}{F} = M_{\text{э}}(B) \cdot \frac{I \cdot \tau}{96500}$$

где $M_{\text{э}}(B)$ – молярная масса эквивалента вещества; I – сила тока; τ – продолжительность электролиза; $m(B)$ – масса вещества.

Масса вещества, выделившегося при прохождении одного кулона, называется **электрохимическим эквивалентом**. **Закон эквивалентов для электрохимических процессов:**

При прохождении через различные электролиты одинакового количества электричества массы образующихся или израсходованных веществ пропорциональны их химическим эквивалентам.

$$\frac{m_{\text{э},1}}{m_{\text{э},2}} = \frac{M_{\text{эк},1}}{M_{\text{эк},2}}$$

Следствие: для выделения в процессе электролиза одного моль эквивалентов любого вещества необходимо затратить 96500 кулонов ($A \cdot c$) электричества.

Поляризация электродов

Поляризация – изменение потенциала электрода при протекании электрохимического процесса.

Поляризация приводит к более положительному (по сравнению с равновесным) значению потенциала анода и к более отрицательному (по сравнению с равновесным) значению потенциала катода.

Зависимость электродного потенциала от протекающего тока часто представляется **поляризационными кривыми** (см. рис. 8).

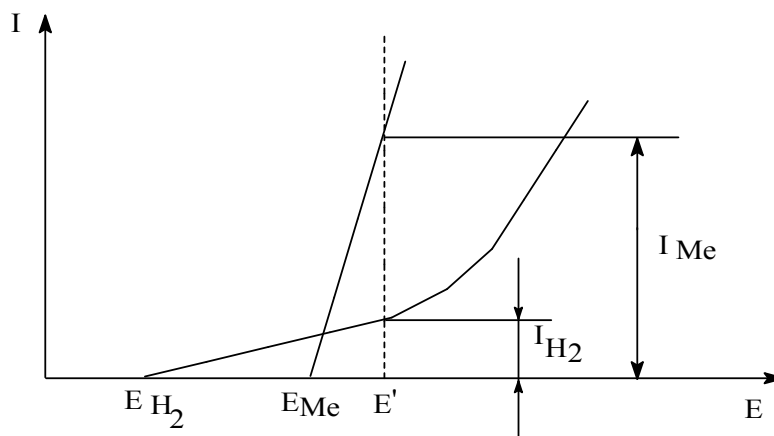


Рисунок 7. Поляризационные кривые

Скорость выделения металла (и водорода) определяется величиной тока, соответствующей этому процессу. Как правило, при этом оценивают величину тока, приходящуюся на единицу поверхности электрода (S). Эта величина называется плотность тока (j).

$$j = \frac{I}{S}$$

Если расположение поляризационных кривых для водорода и для металла аналогично показанному на рисунке, то при потенциале E' имеет место

выделение, как водорода, так и металла. Причем скорость выделения металла (I_{Me}) может существенно превышать скорость выделения водорода (I_{H_2}).

Коррозия и защита от нее

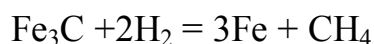
Термин **коррозия**, т.е. разрушение, происходит от латинского *corrodero* – разъедать, включает все возможные взаимодействия. Например, измельчающее действие волн на береговые валы, дамбы и обшивку судов (истирание за счёт трения и растворения в воде), действие воздуха и воды на сплавы железа (химическое окисление), растрескивание и осыпание краски (сочетание действия солнечного света, воздуха и воды), разъедание стекла (трение небольшими частицами наряду с растворяющим действием воды), разрушение ракетных сопел (высокая температура и очень активная среда).

Среда, в которой происходит разрушение металла или сплава, называется *коррозионной*, а образующиеся в результате коррозии химические соединения – *продуктами коррозии*. Вода и кислород, если судить по причиняемому ими ущербу, – два наиболее коррозионно-активных вещества. Вслед за ними идут хлорид натрия NaCl и углекислый газ CO₂.

Различают 2 вида коррозии:

1.Химическая (газовая) коррозия. Не сопровождается возникновением электрического тока в металле. Характеризуется разрушением металла непосредственно под действием компонентов окружающей среды.

Примерами коррозии такого рода служат разрушение лопаток турбин, находящихся в контакте с горячими топливными газами, коррозия греющих элементов электрических печей, коррозия технологического оборудования под действием таких газов, как H₂S, H₂, CO, CO₂, Cl₂, NH₃, перегретого водяного пара, нефти и продуктов её переработки, расплавленной серы и т.п. Из всех видов химической коррозии наибольшее значение с точки зрения наносимого ущерба имеет *газовая* коррозия, т.е. окисление металлов в атмосфере сухих газов при высокой температуре. Даже водород, являющийся восстановителем, при повышенных температурах разрушает сталь, медь и её сплавы. Водородная коррозия обусловливается способностью водорода к адсорбции, диффузии и растворению в металле. Молекулярный водород, проникая в металл, распределяется в дефектах кристаллической решётки или по границам зёрен. С железом он образует твёрдый раствор, который обладает высокой хрупкостью и малой прочностью. Растворённый водород обезуглероживает сталь, т.е. разрушает цементит



Образовавшийся метан не выделяется из металла, а скапливается по границам зёрен, и в результате возникающего высокого давления происходит внутрикристаллитное растрескивание.

2.Электрохимическая коррозия. Встречается значительно чаще, возникает в растворах электролитов и характеризуется разделением в пространстве окислительного и восстановительного процессов. Видами электрохимической

коррозии являются атмосферная, подземная, морская, биологическая, коррозия под действием блуждающих токов и др. (рис. 8).

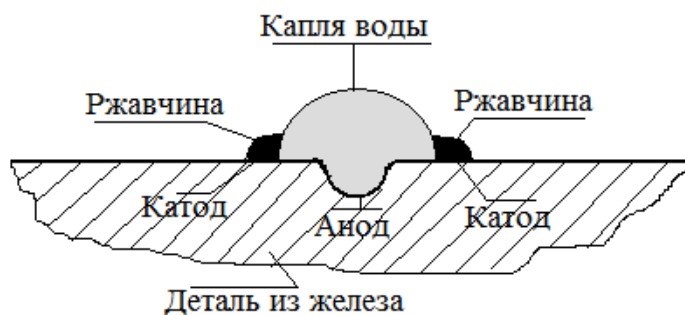
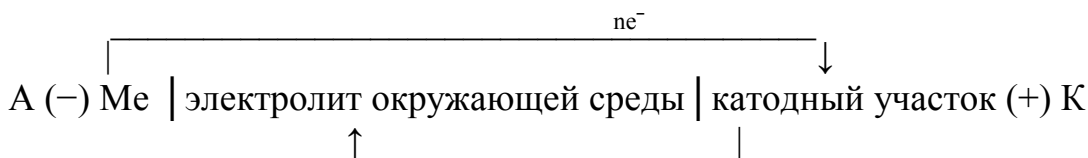


Рисунок 8. Схема коррозии металла во влажной атмосфере

Электрохимическая коррозия в простейшем случае протекает вследствие работы на поверхности металла короткозамкнутых гальванических элементов – **гальванопар**.

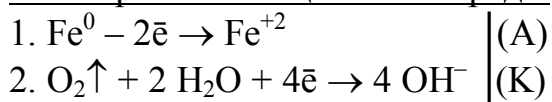
Причин образования короткозамкнутых гальванопар множество: например, кристаллическая неоднородность металла, микрошероховатость поверхности, наличие примесей и прочее, – все это приводит к тому, что различные участки поверхности имеют различные значения электродного потенциала, т.е. поверхность металла может рассматриваться как совокупность электродов, одни из которых в условиях контакта поверхности с электролитом окружающей среды будут играть роль анода, другие – катода. В отличие от обычных гальванических элементов анод и катод гальванопар на поверхности металла имеют общий электролит.

В типичных случаях электрохимической коррозии короткозамкнутые гальванопары имеют микроскопические размеры и потому называются **микрогальванопарами**. Коррозию металла вызывает работа не всех микрогальванопар, а лишь тех, в которых металл играет роль анода. Общую схему таких микрогальванопар можно записать следующим образом:

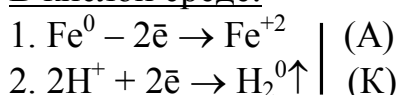


При работе таких микрогальванопар коррозию металла вызывает процесс его анодного окисления: $\text{Me} = \text{Me}^{n+} + n\bar{e}$. На катодных участках происходит восстановление окислителя электролита. В кислой среде восстанавливаются ионы H^+ согласно уравнению: $2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2$. В остальных случаях протекает процесс восстановления атмосферного кислорода с участием воды: $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} = 4\text{OH}^-$

В нейтральной и щелочной среде:



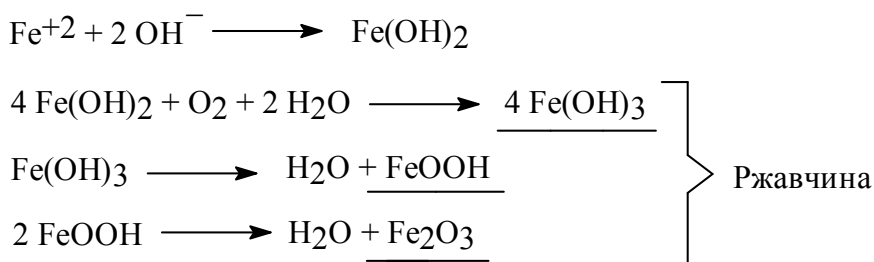
В кислой среде:



Коррозия с участием кислорода называется коррозией с поглощением

кислорода или коррозией с кислородной деполяризацией. Коррозия с участием ионов водорода называется коррозией с выделением водорода или коррозией с водородной деполяризацией.

Далее:



Продукты коррозии некоторых металлов, например Al, Ti, Cr, Ni образуют на поверхности металла плотную пленку, предохраняющую металл от дальнейшей коррозии. Это явление называется пассивацией металла.

Вещества, разрушающие пассивирующую пленку и усиливающие коррозию, называются **активаторы**. Хлор – наиболее часто встречающийся активатор. Вещества, замедляющие коррозию, называются **ингибиторы**.

В случае контакта двух металлов коррозия металла, имеющего более положительный электродный потенциал, уменьшается, а металла, имеющего более отрицательный потенциал, увеличивается. Изменение скорости коррозии тем больше, чем больше разница электродных потенциалов металлов.

Способы борьбы с коррозией

Чтобы предохранить металл от разрушения применяются разнообразные способы защиты от электрохимической коррозии, но все они имеют одно общее: обеспечение условий, предотвращающих работу микрогальванопар.

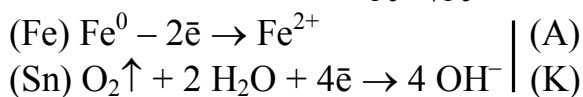
1.Лакокрасочные покрытия. Защищают только механически.

2.Гальванические (металлические) покрытия. Покрытия бывают катодными и анодными.

К катодным покрытиям относятся покрытия, потенциалы которых в данной среде имеют более положительное значение, чем потенциал защищаемого металла.

Пример катодного покрытия – железо, покрытое оловом (луженое железо) (рис. 9):

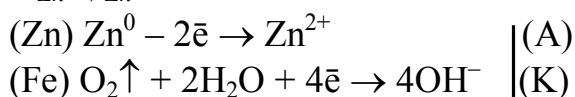
$$E_{\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^0}^0 = -0,44 \text{ В} ; E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^0}^0 = -0,26 \text{ В}$$



Пример анодного покрытия – железо, покрытое цинком (оцинкованное железо) (рис. 10).

$$E_{\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^0}^0 = -0,44 \text{ В}$$

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0}^0 = -0,76 \text{ В}$$



Металлические покрытия, как и лакокрасочные, защищают основу только механически. При нарушении покрытия скорость коррозии увеличивается. Поэтому эксплуатировать можно только в мягких условиях.

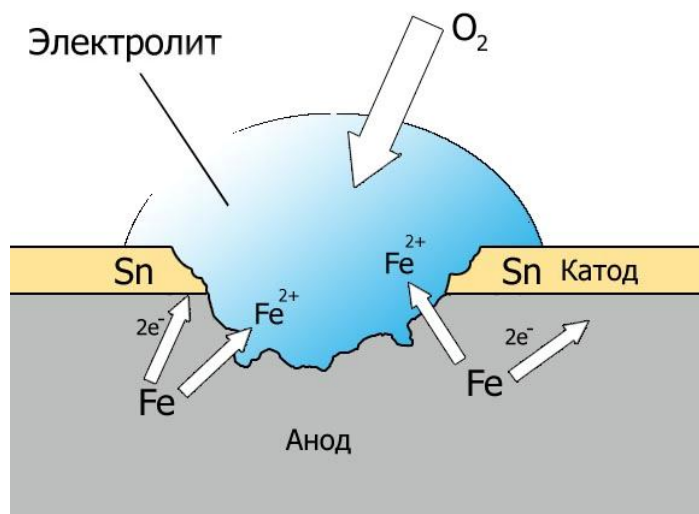


Рисунок 9. Схематичное изображение коррозионного процесса луженого железа

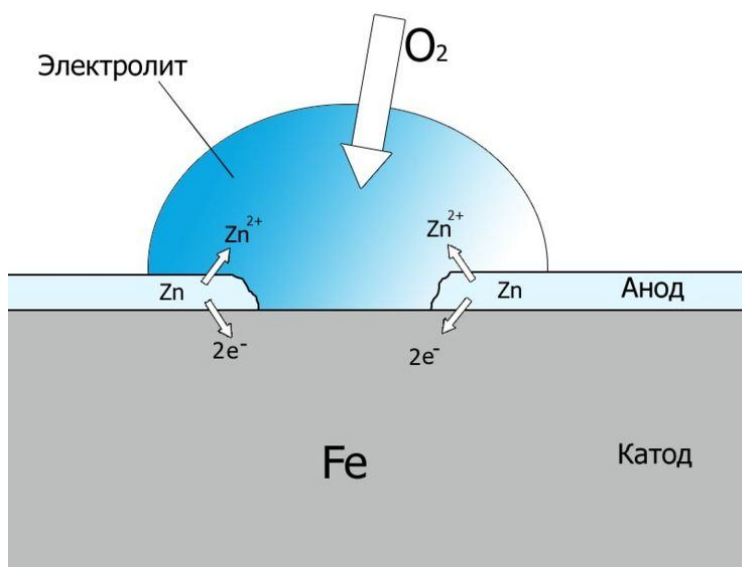


Рисунок 10. Схематичное изображение коррозионного процесса оцинкованного железа

3.Протекторная защита.

Осуществляется присоединением к защищаемой конструкции металла с более отрицательным значением электродного потенциала – протектора. В коррозионной среде металл протектора растворяется, защищая основную конструкцию (рис. 11).

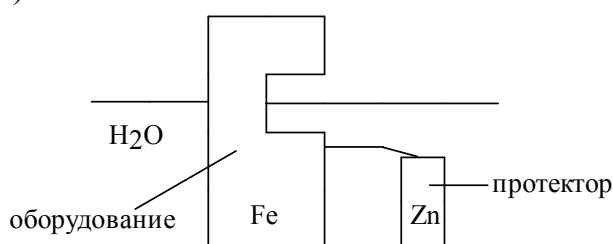


Рисунок 11. Схематичное изображение протекторной защиты

4. Применение ингибиторов.

5. Легирование металлов (нержавеющие стали).

Пример 38. Две железные пластинки опустили в пробирки с растворами $ZnSO_4$ и $CuSO_4$. В каком случае произойдет реакция?

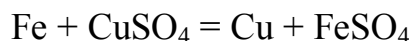
Дано: Fe – пластина, растворы $ZnSO_4$ и $CuSO_4$

Определить: направление протекания реакции.

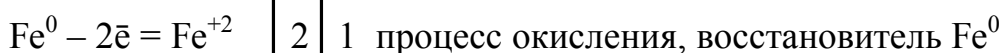
Решение: Сравним стандартные электродные потенциалы металлов (Приложении 5, таб.1)

$E^0_{Fe^{2+}/Fe} = -0,44(B) > E^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76 (B)$ т. е. $E^0_{Fe^{2+}/Fe}$ имеет большую алгебраическую величину, то взаимодействие железа с раствором сульфата цинка не произойдет.

$E^0_{Fe^{2+}/Fe} = -0,44(B) < E^0_{Cu^{2+}/Cu} = 0,34 (B)$ т.е. $E^0_{Fe^{2+}/Fe}$ имеет меньшую алгебраическую величину, чем, железо будет реагировать с раствором сульфата меди:



Электронные уравнения:



Ответ: реакция протекать, когда железная пластина вступит в контакт с раствором сульфата меди.

Пример 39. Гальванический электролит состоит из металлического цинка, погруженного в 0,1 М раствор нитрата цинка, и металлического свинца, погруженного в 0,02 М раствор нитрата свинца. Вычислите ЭДС элемента, напишите уравнения электродных процессов, составьте схему элемента.

Дано: Zn пластина; Pb пластина; $C_M(Zn(NO_3)_2) = 0,1$ моль/л;

$C_M(Pb(NO_3)_2) = 0,02$ моль/л.

Вычислить: ЭДС элемента, напишите уравнения электродных процессов, составьте схему элемента.

Решение: По уравнению Нернста рассчитываем электродные потенциалы металлов,

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln C$$

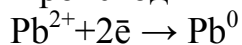
учитывая, что E^0 для цинка и свинца соответственно равны $-0,76$ и $-0,13$ В:

$$E_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76 + 0,059 \cdot \lg 0,1 = -0,79 (B)$$

$$E_{Pb^{2+}/Pb} = -0,13 + 0,059 \cdot \lg 0,02 = -0,18 (B)$$

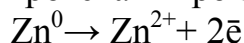
$E_{Pb^{2+}/Pb} > E_{Zn^{2+}/Zn}$, то:

1. На свинцовом электроде будет происходить восстановление:



(является катодом)

2. На цинковом электроде будет протекать процесс окисления:

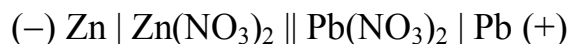


(является анодом)

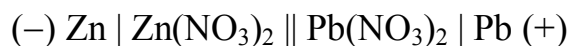
ЭДС элемента рассчитывается как разность электродных потенциалов катода и анода:

$$E = E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,18 - (-0,79) = 0,61 \text{ (В)}$$

Схема гальванического элемента имеет вид:



Ответ: ЭДС элемента равна 0,61В, схема гальванического элемента будет имеет вид:



Пример 40. Как изменится величина электродного потенциал никеля, если концентрация его ионов в растворе составит 0,001 моль/дм³?

Дано: $C_{\text{Ni}^{2+}} = 0,001$ (моль/дм³)

Найти: Как изменится величина электродного потенциал никеля?

Решение: По таблице 1 (приложение 6): $E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^0}^0 = 0,25$ (В). Рассчитаем величину электродного потенциал никеля, используя уравнение Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln C$$

Тогда $E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^0} = E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^0}^0 + (0,059/2) \cdot \lg 0,001 = -0,25 + (-0,0885) = -0,339$ (В), таким образом, при изменении концентрации никеля потенциал никеля стал меньше.

Ответ: при изменении концентрации никеля потенциал никеля стал меньше.

$$E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^0} = -0,339 \text{ (В)}$$

Пример 41. При электролизе раствора ZnSO_4 на катоде выделилось 0,12 г цинка за 768 с. Какую силу тока необходимо было поддерживать при электролизе, если выход по току составил 90 %?

Дано: раствор ZnSO_4 ; $m(\text{Zn}) = 0,12$ г; $\tau = 768$ с; $\eta = 90\%$.

Найти: I – ?

Решение: Выход по току рассчитываем по уравнению:

$$\eta = (m_{\text{пр}}/m_{\text{теор}}) \cdot 100 \%$$

$$m_{\text{теор}} = (m_{\text{пр}}/\eta)100 = 0,12/0,9 = 0,13 \text{ (г)}$$

Из уравнения 1 закона электролиза $m(\text{Zn}) = M_3(\text{Zn}) \cdot I \cdot t / F$ находим силу тока:

$$I = m(\text{Zn}) \cdot F / M_3(\text{Zn}) \cdot \tau = 0,12 \cdot 96500 / 32,5 \cdot 768 = 0,523 \text{ (А)}$$

Ответ: необходимо было поддерживать при электролизе раствора ZnSO_4 силу тока равную 0,523 А.

Пример 42. Будут ли, и в какой последовательности, восстанавливаться на катоде одновременно присутствующие в растворе (в равных концентрациях) ионы Al^{3+} , Ni^{2+} , Sn^{2+} , Au^{3+} и Mg^{2+} ? Напряжение достаточно для выделения любого металла.

Дано: ионы Al^{3+} , Ni^{2+} , Sn^{2+} , Au^{3+} и Mg^{2+} одновременно присутствующие в растворе.

Определить: возможность и порядок восстановления на катоде указанных ионов, одновременно присутствующих в растворе – ?

Решение: На катоде сначала восстанавливаются катионы, имеющие большее

значение электродного потенциала (приложение 6, табл. 1). Поэтому, в первую очередь, на катоде будут восстанавливаться ионы Au^{3+} (+1,498 В), далее Sn^{2+} (-0,136 В) и, наконец, Ni^{2+} (-0,250 В). Ионы Al^{3+} (-1,662 В) и Mg^{2+} (-2,363 В), имеющие значения электродного потенциала значительно отрицательнее потенциала восстановления ионов H^+ из воды (-0,41 В), при электролизе водных растворов не восстанавливаются на катоде. При электролизе их солей протекает восстановление молекул воды: $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$.

Пример 43. Как происходит коррозия цинка, находящегося в контакте с кадмием в нейтральном и кислом растворах? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов. Каков состав продуктов коррозии?

Дано: Zn, Cd.

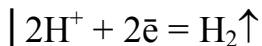
Составьте: электронные уравнения анодного и катодного процессов. Каков состав продуктов коррозии?

Решение: $E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,763$ В, $E^0_{\text{Cd}/\text{Cd}^{2+}} = -0,403$ В, так как $E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} < E^0_{\text{Cd}/\text{Cd}^{2+}}$, поэтому Zn является анодом, а Cd катодом:

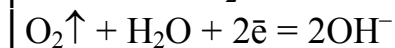
анодный процесс: $\text{Zn}^0 - 2\bar{e} = \text{Zn}^{2+}$

катодный процесс:

в кислой среде



в нейтральной среде



Так как ионы Zn^{2+} с гидроксильной группой образуют нерастворимый гидроксид, то продуктом коррозии будет $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

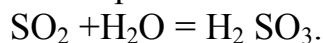
Ответ: так как $E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} < E^0_{\text{Cd}/\text{Cd}^{2+}}$, поэтому Zn является анодом, а Cd катодом. В нейтральной среде ионы Zn^{2+} с гидроксильной группой образуют нерастворимый гидроксид, продуктом коррозии будет $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

Пример 44. Как происходит электрохимическая коррозия железа в кислой среде – в воздухе, содержащем сернистый газ SO_2 .

Дано: Fe, воздух, содержащий сернистый газ SO_2 .

Составьте: электронные уравнения анодного и катодного процессов.

Решение: На поверхности железа в данном случае образуется пленка сернистой кислоты вследствие взаимодействия сернистого газа с парами воды:



Записываем схему микрогальванопар, работа которых в рассматриваемых условиях будет приводить к коррозии железа:

A – Fe | H_2SO_3 | катодный участок + K

Записываем уравнение электродных процессов, протекающих при работе таких микрогальванопар:

A: $\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2\bar{e}$ – окисление железа на анодных участках (коррозия железа)

K: $2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2$ – восстановление ионов H^+ на катодных участках.

$\text{Fe} + 2\text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2$ – суммарное уравнение электрохимической коррозии.

Пример 45. Как происходит атмосферная коррозия железа.

Дано: Fe.

Составьте: электронные уравнения анодного и катодного процессов.

Решение: Атмосферная коррозия – это электрохимическая коррозия металлов, протекающая в нейтральной среде. Коррозия железа в данных условиях происходит вследствие работы микрогальванопар: А – Fe| O₂ , H₂O | катодный участок + К. процессы, протекающие при работе таких микрогальванопар, выражаются следующими уравнениями:

А: Fe = Fe²⁺+2e⁻ – окисление железа на анодных участках (коррозия железа)

К: O₂ + 2H₂O + 4 e⁻ = 4ОН⁻ – восстановление на катодных участках

2 Fe + O₂ + 2 H₂O = 2 Fe²⁺+4ОН⁻ – суммарное уравнение электрохимической коррозии.

Комплексная задача № 8

В гальваническом цехе завода «Точприбор» происходит нанесение металлических покрытий металлом У на детали машин, сделанных из металла Х.

Определить (используя приложение 6, табл.1.):

1. ЭДС концентрационного гальванического элемента, электродами которого являются металлы Х (столбец 2) и У (столбец 3) (электроды погружены в растворы своих солей), а концентрация растворимых солей Х и У составляют значения согласно варианту задания (столбец 6, 7).

2. В процессе электролитического нанесения покрытия детали из металла Х, на её поверхности осаждается (m, z) металла У. Вычислить массу металла У, если электролитический процесс протекает при силе тока, равной I, А (столбец 5), в течение τ секунд (столбец 4).

3. Тип защитного покрытия.

Таблица 21

Варианты заданий

№ п/п	металл		Условия				№ п/п	металл		Условия			
	Х	У	τ, с	I, А	C _{Xⁿ⁺} , моль/л	C _{Y^{m+}} , моль/л		Х	У	τ, с	I, А	C _{Xⁿ⁺} , моль/л	C _{Y^{m+}} , моль/л
1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6	7
1.	Fe	Cu	1000	0,5	0,100	0,650	21.	Mg	Co	1000	0,2	0,130	0,650
2.	Zn	Fe	1020	0,6	0,150	0,700	22.	Sc	Ni	1020	0,3	0,135	0,700
3.	Mg	Zn	1030	0,7	0,200	0,750	23.	Pb	Ag	1030	0,4	0,145	0,750
4.	Cu	Pb	1040	0,8	0,250	0,800	24.	Cu	Zn	1040	1,1	0,155	0,800
5.	Mg	Sn	1050	0,9	0,300	0,850	25.	Zr	Fe	1050	1,2	0,165	0,850
6.	Ni	Cd	1060	1,0	0,350	0,900	26.	Co	Mn	1060	1,3	0,175	0,900
7.	Sn	Ag	1070	1,1	0,400	0,950	27.	Zn	W	1070	1,4	0,185	0,950
8.	Cr	Ni	1080	1,2	0,450	0,110	28.	Fe	Cd	1080	1,5	0,195	0,110
9.	Cr	Mn	1090	1,3	0,500	0,120	29.	Ag	Cu	1090	1,6	0,100	0,120
10.	Ni	Au	1100	1,4	0,550	0,650	30.	Fe	Ti	1100	1,7	0,150	0,650
11.	Ag	Pt	1110	1,5	0,600	0,700	31.	Ni	Pb	1110	1,8	0,200	0,700
12.	Co	Ni	1120	1,6	0,650	0,750	32.	Co	Pt	1120	1,9	0,250	0,750
13.	Cu	Ag	1130	1,7	0,700	0,080	33.	Sc	Fe	1130	2,0	0,300	0,800
14.	V	Fe	1140	1,8	0,750	0,050	34.	Fe	Au	1140	2,1	0,350	0,850
15.	Fe	Pd	1150	1,9	0,800	0,090	35.	Zn	Cr	1150	2,2	0,400	0,900
16.	Ag	Au	1160	2,0	0,850	0,003	36.	Mg	Pb	1160	2,3	0,450	0,950

17.	Fe	Pt	1170	2,1	0,900	0,110	37.	Cu	Ni	1170	2,4	0,500	0,110
18.	Fe	Ni	1180	2,2	0,950	0,120	38.	Mg	Cu	1180	2,5	0,550	0,120

Окончание таблицы 21

1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6	7
19.	Pb	Sn	1190	2,3	0,110	0,350	39.	Co	Cr	1190	2,6	0,600	0,350
20.	Ag	Cr	1200	2,4	0,120	0,400	40.	Sn	Zn	1200	2,7	0,650	0,400

ТЕМА 7. ХИМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ: ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА

Энергетика химических процессов. Термодинамические величины

Химическая термодинамика – позволяет рассчитать тепловые эффекты реакции, определить принципиальную возможность и направленность протекания данной реакции, определить условия, при которых возможно протекание данной реакции.

Термодинамическая система – это тело или группа тел, находящихся во взаимодействии друг с другом, или же совокупность всех химических реагентов, находящихся в определенном объеме пространства.

Термодинамические системы могут быть изолированными и неизолированными.

Изолированной называется система, которая не обменивается с окружающей средой ни веществом, ни энергией.

Неизолированная – система, обменивающаяся с окружающей средой теплом или энергией.

Система может быть гомогенной и гетерогенной (рис. 12).

Гомогенной называется такая система, в которой нет поверхности раздела между составляющими ее компонентами.

Гетерогенной называется система, в которой отдельные компоненты разделены поверхностями раздела.

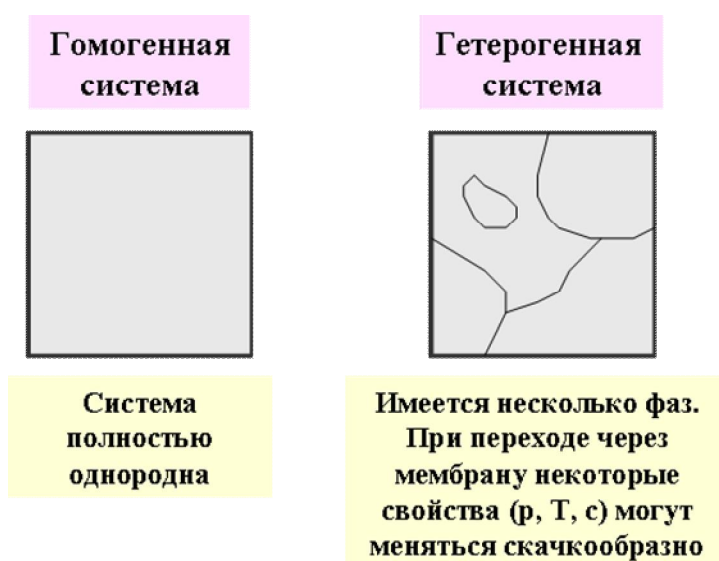


Рисунок 12. Классификация термодинамических систем по фазовому составу

Состояние любой термодинамической системы может быть

охарактеризовано количественно с помощью **термодинамических переменных**. Все они взаимосвязаны, и для удобства построения математического аппарата их условно делят на независимые переменные и термодинамические функции. Переменные, которые фиксированы условиями существования системы, и, следовательно, не могут изменяться в пределах рассматриваемой задачи, называют **термодинамическими параметрами**. Различают переменные:

- **внутренние**, которые зависят только от свойств самой системы, например, плотность ρ , внутренняя энергия U ; в отличие от внешних переменных, число таких свойств неограниченно;
- **внешние**, которые определяются свойствами и координатами тел в окружающей среде и зависят от контактов системы с окружением, например, массы или количества компонентов ν , напряженность электрического поля E ; число таких переменных ограничено;
- **экстенсивные**, которые прямо пропорциональны массе системы или числу частиц, например, объем V , внутренняя энергия U , энтропия S , теплоемкость C ;
- **интенсивные**, которые не зависят от массы системы или числа частиц, например, температура T , плотность ρ , давление P . Отношение любых двух экстенсивных переменных является интенсивным параметром, например парциальный мольный объем \bar{V} или молярная доля X .

Состояние системы описывается также с помощью **термодинамических функций**. Различают:

- **функции состояния**, которые зависят только от состояния системы и не зависят от пути, по которому это состояние получено;
- **функции перехода (процесса)**, значение которых зависит от пути, по которому происходит изменение системы.

Примеры функций состояния: внутренняя энергия U , энтальпия H , энергия Гельмгольца F , энергия Гиббса G , энтропия S . Термодинамические переменные – объем V , давление p , температуру T – также можно считать функциями состояния, т.к. они однозначно характеризуют состояние системы. Примеры функций перехода: теплота Q и работа A .

Термодинамические функции обычно относят к одному моль вещества.

Рассмотрим следующие характеристические функции: внутреннюю энергию (U), энтальпию (H), энтропию (S) и энергию Гиббса (G).

Термодинамический процесс – это любой процесс, при котором изменяется хотя бы одна характеристическая функция.

Процессы могут быть самопроизвольными и вынужденными.

Самопроизвольный происходит без воздействия окружающей среды. Любой самопроизвольный процесс стремится привести систему в состояние равновесия – состояние, из которого система не может выйти без внешнего воздействия.

Вынужденный – происходит под влиянием внешних воздействий.

Процессы делятся на обратимые и необратимые.

Обратимые процессы – процессы, после протекания которых в системе не обнаруживается никаких изменений. Большинство физико-химических процессов обратимо, т.е. в зависимости от условий они могут протекать как в прямом, так и в обратном направлении.

Необратимые – в ходе которых либо в системе, либо в среде происходят какие-либо изменения.

Закон Гесса позволяет определить, сколько выделяется или поглощается теплоты при протекании реакции. **Закон Гесса:**

Тепловой эффект химической реакции зависит только от начального и конечного состояния реагирующих веществ, но не зависит от промежуточных стадий реакции, т.е. от пути протекания реакции.

Также существует **следствия из закона Гесса** (оно применяется чаще, чем сам закон и позволяет рассчитать тепловой эффект реакции):

1. Тепловой эффект реакции равен разности между суммой теплот образования конечных продуктов и суммой теплот образования исходных веществ.

$$\Delta H_{\text{х. р.}} = \sum \Delta H_{\text{ф. продуктов}} - \sum \Delta H_{\text{ф. исх. веществ}}$$

$\Delta H_{\text{х. р.}}$ – тепловой эффект химической реакции,

$\sum \Delta H_{\text{ф. продуктов}}$ – сумма теплот образования продуктов реакций с учётом стехиометрических коэффициентов,

$\sum \Delta H_{\text{ф. исх. веществ}}$ – сумма теплот образования исходных веществ реакций с учётом стехиометрических коэффициентов.

2. Тепловой эффект реакции равен разности между суммой теплот сгорания исходных веществ и суммой теплот сгорания продуктов реакции.

$$\Delta H_{\text{х. р.}} = \sum \Delta H_{\text{сгор исх. веществ}} - \sum \Delta H_{\text{сгор продуктов}}$$

$\Delta H_{\text{х. р.}}$ – тепловой эффект химической реакции,

$\sum \Delta H_{\text{сгор исх. веществ}}$ – сумма теплот сгорания исходных веществ реакций с учётом стехиометрических коэффициентов,

$\sum \Delta H_{\text{сгор продуктов}}$ – сумма теплот сгорания продуктов реакций с учётом стехиометрических коэффициентов.

Энтропия – количественная мера беспорядка системы.

Наименьшую энтропию имеют идеально правильно построенные кристаллы при абсолютном нуле. С увеличением температуры энтропия всегда возрастает.

Изменение энтропии реакции равно разности между суммой энтропии конечных продуктов и суммой энтропии исходных веществ.

$$\Delta S_{\text{х. р.}} = \sum S_{\text{продуктов}} - \sum S_{\text{исх. веществ}}$$

Суммирование происходит с учетом стехиометрических коэффициентов, стоящих перед веществами в уравнении химической реакции.

Для того чтобы учесть как тепловой (энтальпия), так и вероятностный (энтропия) факторы, действующие на систему, применяется энергия Гиббса.

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

Характер изменения энергии Гиббса позволяет судить о принципиальной возможности самопроизвольного протекания процессов.

Самопроизвольно могут проходить процессы только из менее устойчивого состояния в более устойчивое, т.е. с уменьшением энергии.

$\Delta G < 0$ – реакция может протекать самопроизвольно (термодинамически возможна).

$\Delta G > 0$ – реакция не может протекать самопроизвольно (термодинамически невозможна).

$\Delta G = 0$ – система находится в состоянии равновесия.

Необходимо учитывать, что отрицательное значение ΔG той или иной реакции указывает только на возможность ее протекания. В действительности реакция может при этом и не наблюдаться. Дело в том, что скорость ее может быть малой. Тогда, несмотря на соблюдение условия $\Delta G < 0$, реакция практически не будет протекать. В этих случаях для увеличения скорости реакции необходимо подобрать катализатор. Такое положение особенно часто наблюдается при низких температурах.

Температура, при которой в системе наступает равновесие, называется равновесной температурой (T_p). Если система находится в равновесии, тогда $\Delta G = 0$

$$T_p = \Delta H / \Delta S$$

Изменение энергии Гиббса химической реакции равно разности между суммой энергий Гиббса образования конечных продуктов и суммой энергий Гиббса образования исходных веществ.

$$\Delta G_{\text{х. р.}} = \sum \Delta G_{\text{продуктов}} - \sum \Delta G_{\text{исх. веществ}}$$

Суммирование происходит с учетом стехиометрических коэффициентов, стоящих перед веществами в уравнении химической реакции.

В расчётах чаще используют термодинамические функции состояния системы (H , S , G) в стандартном состоянии. Стандартным состоянием вещества при данной температуре, называется его состояние в виде чистого вещества при давлении (в случае газов – при парциальном давлении данного газа), равном нормальному атмосферному давлению (101325 кПа или 760 мм рт ст). Условия, при которых все участвующие в реакции вещества находятся в стандартных состояниях, называется стандартными условиями протекания реакции. Отнесённые к стандартным условиям изменения соответствующих величин называются стандартными изменениями и их обозначение снабжается верхним индексом: ΔH^0 – стандартное изменение энтальпии химической реакции (или стандартная энтальпия реакции); ΔS^0 – стандартное изменение энтропии химической реакции; ΔG^0 – стандартное изменение энергии Гиббса химической реакции.

Пример 46. Теплота растворения безводного хлорида стронция равна -48 кДж, а теплота растворения кристаллогидрата $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ равна $+31$ кДж. Вычислить теплоту гидратации хлорида стронция.

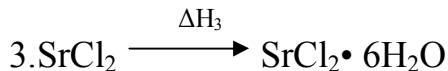
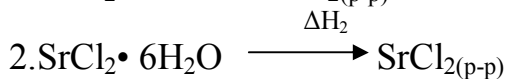
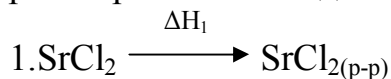
Дано:

$\Delta H_1(\text{SrCl}_2) = -48 \text{ кДж}$; $\Delta H_2(\text{SrCl}_2) = +31 \text{ кДж}$.

Найти: теплоту гидратации хлорида стронция.

Решение:

Безводный хлорид стронция – это SrCl_2 , при растворении получаем раствор $\text{SrCl}_{2(\text{p-p})}$. Также, если оставить хлорид стронция на воздухе, то он будет присоединять воду из воздуха и превращаться в кристаллогидрат, который при растворении также дает раствор хлорида стронция.



ΔH_1 – теплота растворения безводного хлорида стронция;

ΔH_2 – теплота растворения кристаллогидрата,

ΔH_3 – теплота гидратации хлорида стронция (т.е. теплота перехода хлорида стронция в кристаллогидрат),

$$\Delta H_1 = \Delta H_3 + \Delta H_2;$$

$$\Delta H_3 = \Delta H_1(\text{SrCl}_2) - \Delta H_2(\text{SrCl}_2) = -48 - 31 = -79 \text{ (кДж/моль)}$$

Ответ: Теплота гидратации хлорида стронция составляет -79 кДж/моль .

Пример 47. Рассчитайте теплоту сгорания метана и количество теплоты, которое выделится при сгорании 100 дм^3 этого вещества.

Дано:

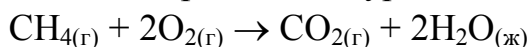
$$V(\text{CH}_4) = 100 \text{ дм}^3.$$

Найти:

$$\Delta H_{\text{сгор}}^0(\text{CH}_4), Q - ?$$

Решение: Под теплотой сгорания вещества подразумевают тепловой эффект реакции окисления молекулярным кислородом одного моль этого соединения с образованием высших оксидов. В случае органического соединения продуктами окисления обычно бывают $\text{CO}_{2(\text{г})}$ и $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$.

Реакцию сгорания метана можно представить уравнением:



Используя следствие закона Гесса и стандартные энтальпии образования веществ (Приложение 4 табл. 1), определяем изменение энтальпии при протекании реакций:

$$\Delta H_{\text{сгор}}^0 = \Delta H^0(\text{CO}_{2(\text{г})}) + 2\Delta H^0(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) - \Delta H^0(\text{CH}_{4(\text{г})}).$$

$$\text{или } \Delta H^0 = -393,5 + 2(-241,8) - (-74,9) = -890,31 \text{ (кДж/моль)}.$$

$\Delta H^0 = -Q$, следовательно, при сгорании одного моль CH_4 выделяется $890,31 \text{ кДж/моль}$ теплоты.

Рассчитаем количество моль метана:

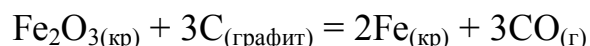
$$n(\text{CH}_4) = 100 / 22,4 = 4,46 \text{ (моль)}$$

Количество теплоты при сгорании $4,46$ моль метана составит:

$$4,46 \cdot 890,31 = 3970,8 \text{ (кДж)}$$

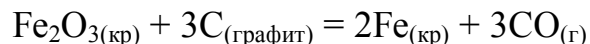
Ответ: При сгорании 100 дм^3 выделится $3970,8 \text{ кДж}$ тепла.

Пример 48. Вычислите $\Delta H^0_{x.p.}$, $\Delta S^0_{x.p.}$, $\Delta G^0_{x.p.}$ реакции, протекающей по уравнению:



Возможна ли реакция восстановления Fe_2O_3 углеродом при температурах 500 и 1000 К?

Дано:



$T_1 = 500 \text{ К}$

$T_2 = 1000 \text{ К}$

Найти: $\Delta H^0_{x.p.}$, $\Delta S^0_{x.p.}$, $\Delta G^0_{x.p.}$ –?

Решение

$$\Delta H_{x.p.} = \sum \Delta H_{f \text{ продуктов}} - \sum \Delta H_{f \text{ исх. веществ}}$$

$$\Delta H^0_{x.p.} = (3 \cdot \Delta H^0_{298} \text{CO}(\text{г})) + 2 \cdot \Delta H^0_{298} \text{Fe}(\text{кр}) - (\Delta H^0_{298} \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{кр}) + 3 \Delta H^0_{298} \text{C}(\text{тв})) =$$

$$= (3(-110,53) + 2 \cdot 0) - (-822,16 + 3 \cdot 0) = -331,56 + 822,10 = +490,57 \text{ (кДж)};$$

$$\Delta S^0_{x.p.} = (3 \cdot S^0_{298} \text{CO}(\text{г})) + 2 \cdot S^0_{298} \text{Fe}(\text{кр}) - (S^0_{298} \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{кр}) + 3 S^0_{298} \text{C}(\text{тв})) = (2 \cdot 27,15 + 3 \cdot 197,55) - (87,45 + 3 \cdot 5,74) = 542,28 \text{ (Дж/К)}$$

Энергию Гиббса при соответствующих температурах находим из соотношения

$$\Delta G_{500} = \Delta H^0_{x.p.} - \Delta S^0_{x.p.} \cdot T_1/1000 = 490,57 - 500 \cdot 542,28/1000 = 219,43 \text{ кДж};$$

$$\Delta G_{1000} = \Delta H^0_{x.p.} - \Delta S^0_{x.p.} \cdot T_2/1000 = 490,57 - 1000 \cdot 542,28/1000 = -51,71 \text{ (кДж)}$$

Так как $\Delta G_{500} > 0$, а $\Delta G_{1000} < 0$, то восстановление Fe_2O_3 углеродом возможно при 1000 К и невозможно при 500 К.

Ответ: $\Delta H^0_{x.p.}$ составит +490,57 кДж, $\Delta S^0_{x.p.}$ составит 542,28 Дж/К, а так как $\Delta G_{500} > 0$, а $\Delta G_{1000} < 0$, то восстановление Fe_2O_3 углеродом возможно при 1000 К и невозможно при 500 К.

Комплексная задача № 9

В полом технологическом аппарате ёмкостью V_1 л (столбец 3), рассчитанном на максимальное давление p_1 атм. (столбец 4) проводят исследования по определению пожаровзрывоопасных показателей взрывчатого вещества.

Задания:

1. Определить максимальную массу вещества, которую можно подавать в технологический аппарат, если разложение этого вещества при взрыве протекает по реакции, указанной в варианте задания (температура взрыва $t^\circ\text{C}$ – столбец 5)?
2. Определить объем газа (приведенный к н.у.), который получается при взрыве 1 кг взрывчатого вещества.
3. Определить теплоту взрывчатого разложения вещества ($\Delta H_{x.p.}$), оцените не прибегая к расчётам $\Delta S^0_{x.p.}$.
4. Какие процессы окисления и восстановления соответствуют уравнению реакции.

Таблица 22

Варианты заданий

№ варианта	Уравнение реакции, протекающей при взрыве	V_1 , л	p_1 , атм	$t^\circ\text{C}$
------------	---	-----------	-------------	-------------------

1	2	3	4	5
1.	тротил $2C_6H_2CH_3(NO_2)_3 = 3N_2 + 12CO + 5H_2 + 2C$	0,50	500	2000

Окончание таблицы 22

1	2	3	4	5
2.	нитрометан $4CH_3NO_2 = 4CO + 4H_2O_r + 2H_2 + 2N_2$	0,25	100	4000
3.	нитроглицерин (в динамите с 25% кремнезёма) $2C_3H_5O_3(NO_2)_3 = 6CO_2 + 5H_2O_r + 3N_2 + 0,5O_2$	1,00	200	2940
4.	тетранитропентаэритрит (тэн) $C(CH_2ONO_2)_4 = 3,1CO_2 + 1,9CO + 3,9H_2O_r + 0,1H_2 + 2N_2$	0,15	300	4000
5.	пикриновая кислота $2C_6H_2(NO_2)_3OH = 3N_2 + CO_2 + 11CO + H_2O_r + 2H_2$	0,10	150	3284
6.	аммонит (21% тротила, 79% аммиачной селитры) $2C_6H_2CH_3(NO_2)_3 + 27,7NH_4NO_3 = 14CO_2 + 60,4H_2O_r + 30,7N_2 + 3,35O_2$	2,00	250	2500
7.	гексоген $C_3H_6N_6O_6 = 3H_2O + 3CO + 3N_2$	0,20	70	3850
8.	тротил $2C_6H_2CH_3(NO_2)_3 = 3N_2 + 12CO + 5H_2 + 2C$	0,7	100	2000
9.	нитрометан $4CH_3NO_2 = 4CO + 4H_2O_r + 2H_2 + 2N_2$	0,85	130	4000
10.	нитроглицерин (в динамите с 25% кремнезёма) $2C_3H_5O_3(NO_2)_3 = 6CO_2 + 5H_2O_r + 3N_2 + 0,5O_2$	0,40	80	2940
11.	тетранитропентаэритрит (тэн) $C(CH_2ONO_2)_4 = 3,1CO_2 + 1,9CO + 3,9H_2O_r + 0,1H_2 + 2N_2$	0,75	120	4000
12.	пикриновая кислота $2C_6H_2(NO_2)_3OH = 3N_2 + CO_2 + 11CO + H_2O_r + 2H_2$	0,25	50	3284
13.	аммонит (21% тротила, 79% аммиачной селитры) $2C_6H_2CH_3(NO_2)_3 + 27,7NH_4NO_3 = 14CO_2 + 60,4H_2O_r + 30,7N_2 + 3,35O_2$	1,00	100	2500
14.	гексоген $C_3H_6N_6O_6 = 3H_2O + 3CO + 3N_2$	0,15	110	3850
15.	тротил $2C_6H_2CH_3(NO_2)_3 = 3N_2 + 12CO + 5H_2 + 2C$	0,90	30	2000
16.	нитрометан $4CH_3NO_2 = 4CO + 4H_2O_r + 2H_2 + 2N_2$	0,10	20	4000
17.	нитроглицерин (в динамите с 25% кремнезёма) $2C_3H_5O_3(NO_2)_3 = 6CO_2 + 5H_2O_r + 3N_2 + 0,5O_2$	0,80	75	2940
18.	тетранитропентаэритрит (тэн) $C(CH_2ONO_2)_4 = 3,1CO_2 + 1,9CO + 3,9H_2O_r + 0,1H_2 + 2N_2$	0,27	210	4000
19.	пикриновая кислота $2C_6H_2(NO_2)_3OH = 3N_2 + CO_2 + 11CO + H_2O_r + 2H_2$	0,50	160	3284
20.	аммонит (21% тротила, 79% аммиачной селитры) $2C_6H_2CH_3(NO_2)_3 + 27,7NH_4NO_3 = 14CO_2 + 60,4H_2O_r + 30,7N_2 + 3,35O_2$	1,50	150	2500
21.	гексоген $C_3H_6N_6O_6 = 3H_2O + 3CO + 3N_2$	2,00	80	3850
22.	тротил $2C_6H_2CH_3(NO_2)_3 = 3N_2 + 12CO + 5H_2 + 2C$	0,70	65	2000
23.	нитрометан $4CH_3NO_2 = 4CO + 4H_2O_r + 2H_2 + 2N_2$	0,55	55	4000

24.	нитроглицерин (в динамите с 25% кремнезёма) $2C_3H_5O_3(NO_2)_3 = 6CO_2 + 5H_2O_{г} + 3N_2 + 0,5O_2$	1,20	40	2940
-----	---	------	----	------

Основные понятия химической кинетики

Химические реакции протекают с различной скоростью. Некоторые реакции протекают за несколько секунд, некоторые за несколько лет. Химические реакции бывают:

1. Гомогенными – реакции, протекающие в гомогенной среде (реагирующие вещества находятся в одном агрегатном состоянии).

2. Гетерогенными – реакции, протекающие в гетерогенной среде (реагирующие вещества находятся в разных агрегатных состояниях).

Скоростью реакции в гомогенной среде называется изменение концентрации какого-либо из веществ, вступающих в реакцию или образующихся в результате её, происходящее за единицу времени.

$$V_{1,2} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta \tau},$$

где Δc – изменение концентрации веществ, участвующих в реакции, $\Delta \tau$ – изменение времени протекания реакции, $v_{1,2}$ – скорость прямой и обратной реакции.

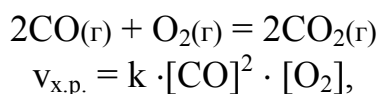
Скорость химической реакции зависит от следующих факторов:

1. Природы реагирующих веществ.
2. Концентрации реагирующих веществ.
3. Температуры.
4. Наличия катализатора.

Влияние природы и концентрации реагирующих веществ определяется законом действующих масс.

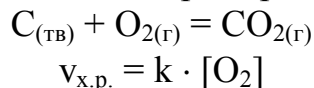
Закон действующих масс – при постоянной температуре скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях их стехиометрических коэффициентов.

Например, для реакции:



где k – константа скорости реакции зависит от природы реагирующих веществ и температуры.

Концентрации твердых веществ остаются постоянным и в законе действующих масс не записываются. Например, для реакции:



Изменение концентрации газообразных веществ пропорционально изменению давления.

Исходя из вышесказанного, скорость химической реакции при постоянной температуре прямо пропорциональна произведению концентрации реагирующих веществ в степенях их стехиометрических коэффициентов:

$$-dC/d\tau = K_v \cdot C_A^n \cdot C_B^m = K_v \cdot [A]^n \cdot [B]^m,$$

$-dC/dt$ – истинная скорость химической реакции по реагентам, K_V - константа скорости химической реакции, C_A, C_B – концентрация вещества А и В, n, m – стехиометрические коэффициенты.

Уравнение, связывающее скорость химической реакции с концентрацией реагирующих веществ, называется кинетическим уравнением.

Константа скорости химической реакции характеризует скорость реакции при концентрации реагирующих веществ, равных 1 (моль/л).

Пример 49. Определить, как изменится скорость реакции $2SO_2(g) + O_2(g) = SO_3(g)$ при увеличении давления в 2 раза.

Дано: $2SO_2 + O_2 = SO_3$; $2 \cdot P_1 = P_2$.

Решение:

1. Запишем для данной реакции выражение закона действующих масс.

$$v = k \cdot [SO_2]^2 \cdot [O_2]$$

Тогда для первого и второго момента времени скорости химической реакции будут следующими:

$$v_1 = k \cdot [SO_2]_1^2 \cdot [O_2]_1$$

$$v_2 = k \cdot [SO_2]_2^2 \cdot [O_2]_2$$

2. При увеличении давления в 2 раза концентрации газообразных веществ также увеличатся в 2 раза.

$$[SO_2]_2 = 2 [SO_2]_1$$

$$[O_2]_2 = 2 [O_2]_1$$

3. Заменяем концентрации после увеличения давления на начальные в уравнении для v_2

$$v_2 = k \cdot (2[SO_2]_1)^2 \cdot (2[O_2]_1) = k \cdot 4[SO_2]_1^2 \cdot 2[O_2]_1 = 8 \cdot k \cdot [SO_2]_1^2 \cdot [O_2]_1$$

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{8 \cdot k \cdot [SO_2]_1^2 \cdot [O_2]_1}{k \cdot [SO_2]_1^2 \cdot [O_2]_1} = 8$$

Ответ: Скорость химической реакции увеличится в 8 раз.

Влияние температуры на скорость химической реакции определяется **законом Вант-Гоффа**:

При повышении температуры на каждые $10^\circ C$ скорость гомогенной химической реакции увеличивается в 2-4 раза.

Закон Вант-Гоффа выражается соотношением:

$$V_{t_2} = V_{t_1} \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$

где v_{t_1} – скорость реакции при температуре t_1 , v_{t_2} – скорость реакции при температуре t_2 , γ – коэффициент Вант-Гоффа, показывающий во сколько раз увеличится скорость реакции при увеличении температуры на 10 градусов.

Молекулярность и порядок реакции

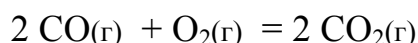
В химической кинетике реакции классифицируются по двум параметрам: по молекулярности и по порядку реакции. Число молекул, участвующих в

элементарном акте химического взаимодействия, называется молекулярностью реакции. По этому параметру различают реакции мономолекулярные, бимолекулярные и т. д. Вероятность одновременного соударения многих частиц очень мала, поэтому тримолекулярные реакции редки, а четырехмолекулярные вообще неизвестны.



$$v_{\text{x.p.}} = k \cdot [\text{O}_2]$$

Данная реакция, идущая в прямом направлении является бимолекулярной, а в обратном – мономолекулярной реакцией. Для тримолекулярных элементарных реакций, когда реагируют одна молекула А и две молекулы В:



уравнение закона действия масс имеет вид:

$$v_{\text{x.p.}} = k \cdot [\text{CO}]^2 \cdot [\text{O}_2]$$

Сумма показателей степеней при концентрациях веществ, входящих в кинетических уравнениях, называется общим (суммарным) порядком реакции.

На практике наиболее часто встречаются реакции первого и второго порядка:

а) реакции первого порядка:

$$v_{\text{x.p.}} = -dC/dt = K^I_v \cdot C^n_A, \Sigma n = 1 \text{ (суммарный порядок),}$$

где K^I_v - константа скорости химической реакции первого порядка.

После разделения переменных и интегрирования уравнения получим выражение константы скорости:

$$K^I_v = (2,303/\tau) \cdot \lg(C_0/C_\tau),$$

где C_0 – концентрация реагента в начальный момент, C_τ - концентрация реагента в момент времени τ ;

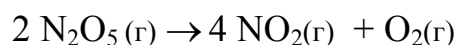
б) реакции второго порядка:

$v_{\text{x.p.}} = -dC/dt = K^{II}_v \cdot C_1 \cdot C_2$, $v_{\text{x.p.}} = -dC/dt = K^{II}_v \cdot C^2$, $\Sigma n = 2$ (суммарный порядок), при условии $C_1 = C_2$.

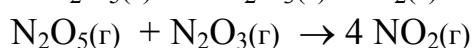
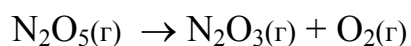
После разделения переменных и интегрирования уравнения получим выражение константы скорости:

$$K^{II}_v = (1/\tau) \cdot [((C_0 - C_\tau)/C_0 \cdot C_\tau)]$$

Таким образом, порядок реакции определяет характер зависимости скорости от концентрации реагентов. Для элементарных реакций молекулярность и порядок реакции совпадают. Если процесс многостадийен и вследствие этого запись уравнения реакции лишь фиксирует исходное и конечное состояние системы, не раскрывая механизма процесса, а также в тех случаях, когда по условиям эксперимента различие концентрации реагентов весьма велико, порядок реакции не совпадает с ее молекулярностью. Примеры такого несовпадения:



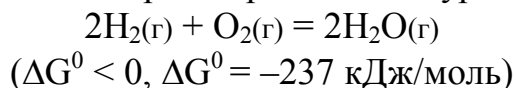
Данная реакция протекает в две стадии:



причем скорость реакции на первой стадии значительно меньше скорости во второй стадии. В соответствии с первой стадией, лимитирующей скорость всего процесса, разложение оксида азота это реакция первого порядка, а по числу – частиц, участвующих в элементарном химическом акте – это бимолекулярная реакция.

Энергия активации, уравнение Аррениуса. Катализ

Принципиальную возможность протекания реакции предсказывает химическая термодинамика (при условии $(\Delta G < 0)$). Однако, далеко не всегда термодинамически возможные реакции осуществляются в действительности. Например, реакция горения водорода протекает по уравнению



Данная реакция должна принципиально осуществляться при стандартных условиях, но в действительности она не протекает вследствие наличия энергетического барьера, которым является **энергия активации E_a** .

Энергия активации является энергетическим барьером для начала реакции, который необходимо преодолеть реагентам, чтобы превратиться в конечный продукт реакции.

Зависимость скорости реакции от энергии активации и температуры описывается **уравнением Аррениуса**:

$$K_v = A \cdot e^{-E_a/RT} \quad \text{или} \quad K_v = A \cdot \exp(-E_a/RT),$$

В логарифмической форме: $\ln K_v = -(E_a/RT) + \ln A$,

где K_v -константа скорости реакции., A - предэкспоненциальный множитель, R – универсальная газовая постоянная, T - температура.

Для двух температур:

$$\ln K_2/K_1 = (E_a/R)(1/T_2 - 1/T_1),$$

где K_2, K_1 – константы скорости при T_2, T_1 , соответственно.

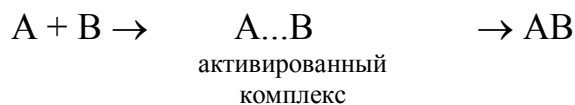
Одним из наиболее распространенных в химической практике методов ускорения химических реакций (в частности достижения явления химического равновесия) является **катализ**. В присутствии катализаторов изменяется путь, по которому проходит суммарная реакция, а потому изменяется ее скорость.

Катализаторы — это вещества, изменяющие скорость реакции за счет участия в промежуточном химическом взаимодействии с компонентами реакции, но восстанавливающие после каждого цикла промежуточного взаимодействия свой химический состав. Увеличение скорости катализируемой реакции связано с меньшей энергией Гиббса активации нового пути реакции.

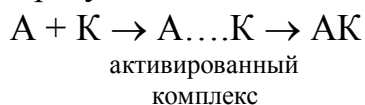
Особенностью катализаторов является отсутствие их влияния на термодинамику реакции, т.е. происходит влияние на $\Delta H^0, \Delta G^0$ реакции. Катализаторы ускоряют наступление химического равновесия, ускоряя одновременно скорость и прямой и обратной реакции, оставляя неизменной константу равновесия (K_p). Имеются некоторые общие закономерности каталитических процессов, позволяющих предсказывать направление реакции. В настоящее время общепризнано, что катализаторы понижают полную

энергию активации процесса.

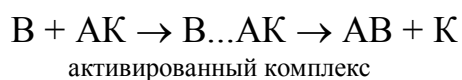
Механизм катализа объясняется, исходя из теории промежуточных соединений (основатели теории П. Сабатье, и Н. Зелинский). Допустим, между веществами А и В возможно взаимодействие с образованием соединения АВ ($\Delta G < 0$):



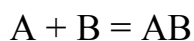
Но в силу высокой энергии Гиббса активации эта реакция протекает с очень малой, практически равной нулю скоростью. Пусть, найдено такое третье вещество К (катализатор), которое легко вступает во взаимодействие с А (в силу другой природы реагирующих веществ, а следовательно, другой, меньшей, энергии Гиббса активации), образуя соединение АК (см. рис. 14):



Соединение АК легко взаимодействует с веществом В (опять-таки в силу иной природы веществ и малой энергии активации), образуя вещества АВ и К;



Согласно теории, реакция разложения активированного комплекса является лимитирующей стадией, что приводит к понижению энергии активации процесса. Суммируя два последних уравнения, получим



т.е. в результате реакции катализатор остался без изменения.

На рис. 13 показана энергетическая диаграмма хода реакции в отсутствие (кривая 1) и в присутствии (кривая 2) катализатора. Очевидно, в присутствии катализатора энергия Гиббса активации реакции снижается, т.е. $\Delta G_{\text{акт.}} < \Delta G_{\text{акт}}$ некаталитической реакции. В некоторых случаях каталитические реакции протекают с образованием не одного, а двух и более активированных комплексов. Однако сумма $\Delta G_{\text{акт}}$ каталитического процесса все равно меньше, чем $\Delta G_{\text{акт}}$ процесса без катализатора.

В зависимости от агрегатного состояния катализатора и реагирующих веществ различают катализ гомогенный и гетерогенный.

Гомогенный катализ – катализатор находится в системе в том же фазовом состоянии, что и реагенты. Примером гомогенного катализа является реакция окисления СО (в газовой фазе в присутствии паров воды) кислородом, а также действие разнообразных ферментов в биологических процессах.

Гетерогенный катализ – катализатор и реагенты находятся в разных фазах и имеют границу раздела фаз. Суммарная скорость химических превращений на гетерогенном катализаторе зависит от его площади поверхности.

Следовательно, обычно применяют катализаторы с развитой поверхностью или катализаторы, нанесенные на подложки с большой площадью поверхности (пористые угли, силикаты и др.). Механизм данных

реакций очень сложен и зависит от природы реакции. Такие реакции включают стадии адсорбции и десорбции.

Реакция гидрогенизации:

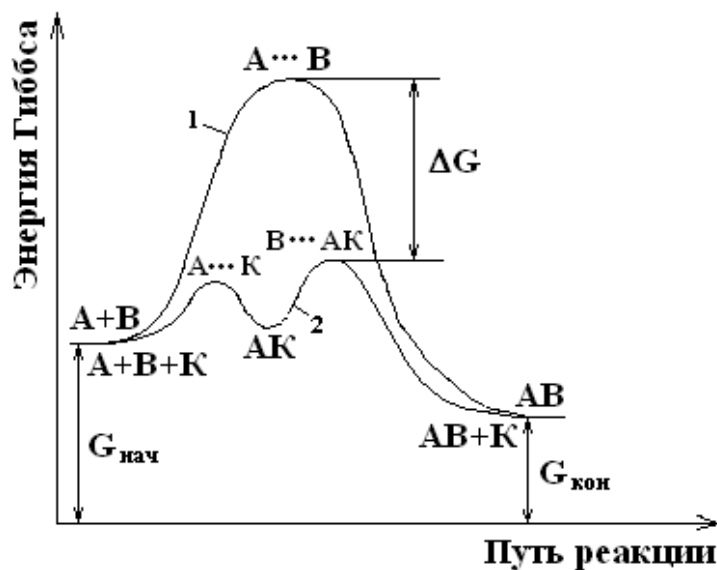
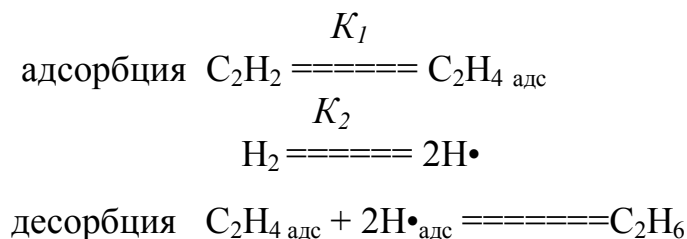


Рисунок 13. Энергетическая схема хода реакции в отсутствие и в присутствии катализатора

Предполагают, что реакции идут не на всей поверхности катализатора, а на активных центрах, т.е. участках, на которых обеспечиваются оптимальные условия реакции. Число активных центров определяется составом поверхностного слоя, способом приготовления катализатора, обработкой его поверхности. Обычно применяют тонкоизмельченные порошки. Подбор катализаторов для тех или иных реакций – дело очень сложное, т.к. необходимы активные, стабильные, а иногда селективные катализаторы, устойчивые к каталитическим ядам. К наиболее распространенным промышленным катализаторам относятся d-металлы и их оксиды. Применение катализаторов позволяет решать многие проблемы, в том числе и экологические (очистка сточных вод и промстоков). Гетерогенно-каталитическими являются процессы синтеза аммиака (катализатор железо), окисления SO_2 до SO_3 (катализатор платина или оксид ванадия) и т.д.

Химическое равновесие. Константа равновесия

Все химические реакции можно разбить на две группы: необратимые и обратимые реакции. Необратимые реакции протекают до конца — до полного израсходования одного из реагирующих веществ. **Обратимые реакции**

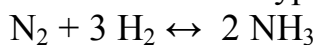
протекают не до конца: при обратимой реакции ни одно из реагирующих веществ не расходуется полностью. Это различие связано с тем, что необратимая реакция может протекать только в одном направлении. Обратимая же реакция может протекать как в прямом, так и в обратном направлениях.

Например, взаимодействие между цинком и концентрированной азотной кислотой протекает согласно уравнению:



При достаточном количестве азотной кислоты реакция закончится только тогда, когда весь цинк растворится. Кроме того, если попытаться провести эту реакцию в обратном направлении — пропускать диоксид азота через раствор нитрата цинка, то металлического цинка и азотной кислоты не получится — данная реакция не может протекать в обратном направлении. Таким образом, взаимодействие цинка с азотной кислотой — необратимая реакция.

Например, синтез аммиака протекает согласно уравнению:



Если смешать один моль азота с тремя молями водорода, осуществить в системе условия, благоприятствующие протеканию реакции, и по истечении достаточного времени произвести анализ газовой смеси, то результаты анализа покажут, что в системе будет присутствовать не только продукт реакции (аммиак), но и исходные вещества: азот и водород. Если теперь в те же условия в качестве исходного вещества поместить не азото-водородную смесь, а аммиак, то можно будет обнаружить, что часть аммиака разложится на азот и водород, причем конечное соотношение между количествами всех трех веществ будет такое же, как в том случае, когда исходили из смеси азота с водородом. Таким образом, синтез аммиака – обратимая реакция.

В уравнениях обратимых реакций вместо знака равенства можно ставить стрелки; они символизируют протекание реакции как в прямом, так и обратном направлениях.

На рис. 14 показано изменение скоростей прямой и обратной реакций с течением времени. Вначале, при смешивании исходных веществ, скорость прямой реакции велика, а скорость обратной реакции равна нулю. По мере протекания реакции исходные вещества расходуются и их концентрации падают. В результате этого уменьшается скорость прямой реакции.

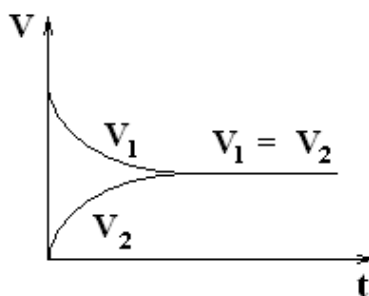


Рисунок 14. Изменение скорости прямой (v_1) и обратной (v_2) реакций с течением времени

Одновременно появляются продукты реакции и их концентрация

возрастает. Вследствие этого начинает идти обратная реакция, причём ее скорость постепенно увеличивается. Когда скорости прямой и обратной реакций становятся одинаковыми, энтальпийный (ΔH) и энтропийный (ΔS) факторы (две противоположные тенденции) уравнивают друг друга, т.е.

$$\Delta H = T \cdot \Delta S$$

В этом случае соблюдается уравнение

$$\Delta G = 0,$$

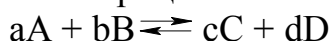
которое является **термодинамическим условием химического равновесия**. Так, в последнем примере устанавливается равновесие между азотом, водородом и аммиаком. Химическое равновесие – динамическое равновесие.

Таким образом, химическое равновесие представляет собой динамическое состояние системы, при котором скорость прямой и обратной реакции равны и постоянны.

Например, реакция $N_2 + 3 H_2 \rightleftharpoons 2 NH_3$. Реакцию, протекающую слева направо (\rightarrow), называют прямой и обозначают v_1 , реакцию, протекающую справа налево (\leftarrow), называют обратной и обозначают v_2 . Кинетическим условием химического равновесия является равенство $v_1 = v_2$, термодинамическое условие равенства $\Delta G = 0$, неравенство $\Delta G < 0$ отвечает неравенству $v_1 > v_2$, при этом самопроизвольно протекает прямая реакция, неравенство $\Delta G > 0$ отвечает неравенству $v_1 < v_2$, при этом самопроизвольно протекает обратная реакция.

Говоря о равновесии, подчеркивают, что при равновесии протекают и прямая, и обратная реакции, но их скорости одинаковы, вследствие чего изменений в системе не заметно. В условиях химического равновесия концентрации исходных веществ и продуктов реакции не изменяются во времени и называются равновесными, обозначаются символом вещества в квадратных скобках: $[Cl_2]$, $[Y_2]$, $[H_2O]$ и т.п.

Количественной характеристикой химического равновесия служит величина, называемая **константой химического равновесия**. Рассмотрим константу химического равновесия процесса



для этого процесса изменение стандартной энергии Гиббса запишется:

$$\Delta G^0 = -RT \ln ([C]^c [D]^d / [A]^a [B]^b),$$

где ΔG^0 – изменение стандартной энергии Гиббса, R – универсальная газовая постоянная, T – температура, $[C]^c$, $[D]^d$, $[A]^a$, $[B]^b$ – равновесные молярные концентрации продуктов реакции и исходных веществ соответственно, в степенях их стехиометрических коэффициентов.

Выражение в скобках получило название константы химического равновесия.

Константа химического равновесия – отношение произведения равновесных концентраций (или равновесных парциальных давлений) продуктов реакции к произведению равновесных концентраций исходных веществ (или равновесных парциальных давлений) в степенях их стехиометрических коэффициентов.

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

Это уравнение является вариантом математического выражения закона действующих масс, открытого норвежскими учеными К. Гульдбергом и П. Вааге (1867). Константа химической реакции не зависит от концентрации реагентов и может быть рассчитана, если известно стандартное значение энергии Гиббса

$$K_p = \exp(-\Delta G^0/RT)$$

Химическое равновесие можно сместить, изменяя условия протекания реакции.

Принцип Ле-Шателье:

Если на систему, находящуюся в равновесии, оказывается внешнее воздействие, равновесие смещается в направлении протекания реакции, ослабляющей это воздействие.

Рассмотрим 3 случая принципа Ле-Шателье.

1) Влияние состава реакционной смеси.

При увеличении концентраций (парциальных давлений) исходных веществ или при уменьшении концентраций продуктов реакции равновесие смещается в сторону протекания прямой реакции (вправо).

При увеличении концентраций продуктов реакции или уменьшении концентраций исходных веществ равновесие смещается в сторону протекания обратной реакции (влево).

2) Влияние температуры.

При увеличении температуры равновесие смещается в сторону протекания эндотермической реакции ($\Delta H > 0$).

При уменьшении температуры равновесие смещается в сторону протекания экзотермического процесса ($\Delta H < 0$).

3) Влияние общего давления в системе.

При увеличении общего давления (уменьшении объема) равновесие смещается в сторону протекания той реакции, при которой уменьшается количество газообразных веществ (в сторону уменьшения суммарного объема газов).

Например, для реакции $N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3$, где $\Delta H < 0$

1. Константа равновесия зависит от температуры

$$\ln K_p = -\Delta H^0/RT + \Delta S^0/R$$

или

$$K_p = \exp(-\Delta H^0/RT) \cdot \exp(\Delta S^0/R)$$

Если ΔH^0 , ΔS^0 независимы от температуры, то производная логарифма константы равновесия по температуре будет:

$$(d \ln K_p / dT) = \Delta H^0/RT^2$$

таким образом, K_p убывает с уменьшением температуры и K_p возрастает с увеличением температуры.

При возрастании температуры для реакции синтеза аммиака равновесие смещается влево.

2. Увеличение давления.

Слева 4 моль газообразного вещества, а справа 2. Следовательно, равновесие сместится вправо.

3. Увеличение концентрации азота – равновесие сместится вправо.

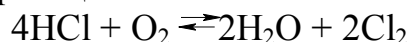
Пример 50. Реакция идет по уравнению $4\text{HCl} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}_2$. Через некоторое время после начала реакции концентрации участвующих в ней веществ были $[\text{HCl}] = 0,75$ кмоль/м³, $[\text{O}_2] = 0,42$ кмоль/м³, $[\text{Cl}_2] = 0,20$ кмоль/м³. Какими были концентрации этих веществ в начале реакции?

Дано: $4\text{HCl} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}_2$

$[\text{HCl}] = 0,75$ кмоль/м³, $[\text{O}_2] = 0,42$ кмоль/м³, $[\text{Cl}_2] = 0,20$ кмоль/м³.

Найти: $C_0(\text{HCl})$, $C_0(\text{O}_2)$, $C_0(\text{Cl}_2)$ – ?

Решение: 1. Исходная концентрация хлора в начале реакции была равна нулю, тогда согласно уравнению реакции:



$\Delta[\text{O}_2]$ было израсходовано в 2 раза меньше чем образовалось хлора $(0,20/2)$ кмоль/м³,

$\Delta[\text{HCl}]$ было израсходовано в 2 раза больше чем образовалось хлора $(0,20 \cdot 2)$ кмоль/м³

2. Находим исходные концентрации заданных веществ:

$$C_0(\text{HCl}) = C_{\text{кон}}(\text{HCl}) + \Delta[\text{HCl}] = 0,75 + 0,20 \cdot 2 = 1,15 \text{ (кмоль/м}^3\text{)}$$

$$C_0(\text{O}_2) = C_{\text{кон}}(\text{O}_2) + \Delta[\text{O}_2] = 0,42 + 0,20/2 = 0,52 \text{ (кмоль/м}^3\text{)}$$

$$C_0(\text{Cl}_2) = 0 \text{ (кмоль/м}^3\text{)}$$

Ответ: $C_0(\text{HCl})$, $C_0(\text{O}_2)$, $C_0(\text{Cl}_2)$ веществ в начале реакции были соответственно: 1,15 кмоль/м³, 0,52 кмоль/м³, 0 кмоль/м³.

Пример 51. Вычислить, используя правило Вант-Гоффа, на сколько градусов нужно повысить температуру, чтобы скорость реакции возросла в 80 раз. Температурный коэффициент скорости реакции равен 3.

Дано: $v_{t_2}/v_{t_1} = 80$; $\gamma = 3$.

Найти: Δt – ?

Решение: 1. Согласно закону Вант-Гоффа:

$$V_{t_2} = V_{t_1} \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$

где v_{t_2} – скорость реакции при t_2 ,

γ – коэффициент Вант-Гоффа, показывающий во сколько раз увеличится скорость реакции при увеличении температуры на 10 градусов.

Тогда: $\frac{v_{t_2}}{v_{t_1}} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$, подставляем заданные величины $80 = 3^{\frac{(t_2 - t_1)}{10}}$,

2. Логарифмируем это уравнение:

$$\lg 80 = [(t_2 - t_1) / 10] \cdot \lg 3; \Delta t = t_2 - t_1 = \lg 80 / 0,048 = 1,90 / 0,048 = 39,8 \text{ (}^\circ\text{C)}$$

Ответ: чтобы скорость заданной реакции возросла в 80 раз, необходимо температуру реакции повысить примерно на 40 градусов.

Пример 52. Для реакции $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3$ опытным путем были определены

константы скорости прямой реакции при 716 К – 0,0067, а при 718К – 0,1059. Определить энергию активации данной реакции.



$T_2 = 718 \text{ К}; T_1 = 716 \text{ К}; K_2 = 0,1059; K_1 = 0,0067.$

Найти: $E_a - ?$

Решение: 1. Используем уравнение Аррениуса для двух температур:

$$\ln K_2/K_1 = (E_a / R) \cdot (1/T_1 - 1/T_2),$$

где K_2, K_1 – константы скорости при T_2, T_1 , соответственно.

$$\text{Или } 2,303 \cdot \lg K_2/K_1 = (E_a / R) \cdot (1/T_1 - 1/T_2),$$

E_a – энергия активации процесса, Дж/моль,

R – газовая постоянная, Дж/(моль·К)

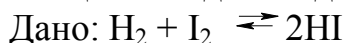
2. Выражаем из уравнения Аррениуса изменение энергии активации

$$E_a = R \cdot 2,303 \cdot \lg K_2/K_1 \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1}$$

$$E_a = 8,314 \cdot 2,303 \cdot \lg(0,1059/0,0067) \cdot 257044 = 9795,6 \text{ (кДж/моль)}$$

Ответ: энергии активации реакции $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ составило 9795,6 кДж/моль.

Пример 53. При нагревании водорода с йодом в замкнутом сосуде до 717К протекает реакция $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$. Равновесная смесь при этой температуре содержит 5,64 кмоль йодистого водорода, 0,12 кмоль йода и 5,28 кмоль водорода. Вычислить K_p указанной реакции, а также исходные количества веществ йода и водорода.



$n(HI) = 5,64 \text{ кмоль}; n(H_2) = 5,28 \text{ кмоль}; n(I_2) = 0,12 \text{ кмоль}; T = 717 \text{ К}.$

Найти: $K_p, n_0(H_2), n_0(I_2)$

Решение: 1. Так как константа химического равновесия – отношение произведения равновесных концентраций (или равновесных парциальных давлений) продуктов реакции к произведению равновесных концентраций исходных веществ (или равновесных парциальных давлений) в степенях их стехиометрических коэффициентов, то, константа равновесия для реакции $H_2 + I_2 \leftrightarrow 2 HI$ будет записываться так

$$K_p = [HI]^2 / ([H_2] \cdot [I_2])$$

По условию задачи, данная реакция идет без изменения объема, тогда выражение константы равновесия вместо молярных концентраций веществ можно подставить количества веществ:

$$K_p = 5,64^2 / (0,12 \cdot 5,28) = 50,19$$

2. Определяем исходные количества йода и водорода. По уравнению реакции 1 кмоль H_2 и еще 1 кмоль I_2 расходуется на образование 2 кмоль HI . Так как образовалось к моменту равновесия 5,64 кмоль HI , то к этому же моменту израсходуется $(5,64/2) H_2$ и столько же прореагирует I_2 . Рассчитываем начальные количества веществ:

$$n_0(I_2) = 5,64 / 2 + 0,12 = 2,94 \text{ (кмоль)}$$

$$n_0(H_2) = 5,64 / 2 + 5,28 = 8,1 \text{ (кмоль)}$$

Ответ: константа равновесия для заданной реакции составит 50,19, начальные количества веществ $n_0(I_2) = 2,94$ (кмоль), $n_0(H_2) = 8,1$ (кмоль).

Комплексная задача № 10

В замкнутом технологическом режиме протекает процесс, указанный в варианте задания (табл. 24).

Для указанного процесса записать и рассчитать:

1. Математическое выражение для скорости прямой и обратной реакции;
2. Вычислить, используя правило Вант-Гоффа, на сколько градусов нужно повысить температуру, чтобы скорость реакции возросла в 50 раз. Температурный коэффициент скорости реакции равен 2,5;
3. Выражение для расчета K_p указанной реакции в общем виде.

Таблица 23

Варианты заданий

№ п/п	Химический процесс	№ п/п	Химический процесс
1	2	1	2
1.	$C_6H_6(ж) + O_2(г) \rightleftharpoons CO_2(г) + H_2O(г)$.	21.	$CH_3OH(ж) + O_2(г) \rightleftharpoons CO_2(г) + H_2O(ж)$
2.	$NH_3(г) + O_2(г) \rightleftharpoons N_2(г) + H_2O(ж)$;	22.	$C_2H_2(г) + O_2(г) \rightleftharpoons CO_2(г) + H_2O(ж)$
3.	$NH_3(г) + O_2(г) \rightleftharpoons NO(г) + H_2O(ж)$;	23.	$H_2(г) + CO_2(г) \rightleftharpoons CO(г) + H_2O(ж)$
4.	$NH_3(г) + O_2(г) \rightleftharpoons N_2(г) + H_2O(ж)$;	24.	$CS_2(г) + O_2(г) \rightleftharpoons CO_2(г) + SO_2(г)$
5.	$HCl(г) + O_2(г) \rightleftharpoons H_2O(г) + Cl_2(г)$;	25.	$O_2(г) \rightleftharpoons O_3(г)$
6.	$PbS(кр) + O_2(г) \rightleftharpoons PbO(кр) + SO_2(г)$.	26.	$H_2(г) + C(к) = CH_4(г)$
7.	$CO(г) + H_2(г) \rightleftharpoons CH_3OH(ж)$;	27.	$Fe_3O_4(кр) + CO(г) \rightleftharpoons FeO(кр) + CO_2(г)$;
8.	$PCl_5(г) \rightleftharpoons PCl_3(г) + Cl_2(г)$	28.	$C_2H_5OH(ж) + O_2(г) \rightleftharpoons CO_2(г) + H_2O(ж)$
9.	$CH_4(г) + H_2O(г) = CO(г) + 3H_2(г)$	29.	$PH_3(г) + O_2(г) \rightleftharpoons P_2O_5(к) + H_2O(ж)$
10.	$NO_2(г) \leftrightarrow N_2O_4(г)$	30.	$H_2(г) + Cl_2(г) = 2 HCl(г)$
11.	$O_2(г) + 2 H_2S(г) = 2 H_2O(ж) + 2 SO_2(г)$	31.	$NO_2(г) + SO_2(г) \rightleftharpoons NO(г) + SO_3(г)$
12.	$I_2(г) + H_2S(г) = 2HI(г) + S(к)$	32.	$Cl_2(г) + 2HI(г) = I_2(г) + 2HCl(г)$
13.	$H_2S(г) + O_2(г) \rightleftharpoons SO_2(г) + H_2O(г)$	33.	$N_2H_4(ж) + O_2(г) \rightleftharpoons N_2(г) + H_2O(г)$
14.	$C_2H_2(г) \rightleftharpoons C_6H_6(г)$	34.	$CH_4(г) + 4 Cl_2(г) = CCl_4(г) + 4 HCl(г)$
15.	$H_2(г) + I_2(г) = 2 HI(г)$	35.	$C_3H_7OH(ж) + O_2(г) \rightleftharpoons CO_2(г) + H_2O(ж)$
16.	$Ag_2O(т) + CO(г) \rightleftharpoons Ag_2(т) + CO_2(г)$.	36.	$C_6H_5CH_3(ж) + O_2(г) \rightleftharpoons CO_2(г) + H_2O(г)$
17.	$PbS(т) + O_3(г) \rightleftharpoons PbSO_4(т) + O_2(г)$.	37.	$C_3H_4(г) + H_2(г) \leftrightarrow C_2H_6(г)$
18.	$Cl_2(г) + H_2O(ж) \rightleftharpoons HCl(ж) + HClO(ж)$	38.	$C_2H_4(г) + Cl_2(г) \leftrightarrow C_2H_4Cl_2(г)$
19.	$C_2H_2(г) + H_2(г) \leftrightarrow C_2H_4(г)$	39.	$C_2H_4(г) + Br_2(г) \leftrightarrow C_2H_4Br_2(г)$
20.	$CO(г) + Cl(г) \leftrightarrow COCl_2(г)$	40.	$C_6H_8(ж) + Cl_2(г) \leftrightarrow C_6H_8Cl_2(ж)$

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Таблица 1

Варианты заданий для выполнения контрольной работы

№ варианта	Комплексная задача									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	1	-	1	40	1	-	1	40	1	40
2	-	11	2	39	2	2	-	39	2	39
3	2	-	3	38	3	-	3	38	3	38
4	-	12	4	37	4	4	-	37	4	37
5	3	-	5	36	5	-	5	36	5	36
6	-	13	6	35	6	6	-	35	6	35
7	4	-	7	34	7	-	7	34	7	34
8	-	14	8	33	8	8	-	33	8	33
9	5	-	9	32	9	-	9	32	9	32
10	-	15	10	31	10	10	-	31	10	31
11	6	-	11	30	11	-	11	30	11	30
12	-	16	12	29	12	12	-	29	12	29
13	7	-	13	28	13	-	13	28	13	28
14	-	17	14	27	14	14	-	27	14	27
15	8	-	15	26	15	-	15	26	15	26
16	-	18	16	25	16	16	-	25	16	25
17	9	-	17	24	17	-	17	24	17	24
18	-	19	18	23	18	18	-	23	18	23
19	10	-	19	22	19	-	19	22	19	22
20	-	20	20	21	20	20	-	21	20	21
21	11	-	21	20	21	1	-	20	21	20
22	-	21	22	19	22	-	2	19	22	19
23	12	-	23	18	23	3	-	18	23	18
24	-	22	24	17	24	-	4	17	24	17
25	13	-	25	16	25	5	-	16	1	16
26	-	23	26	15	26	-	6	15	2	15
27	14	-	27	14	27	7	-	14	3	14
28	-	24	28	13	28	-	8	13	4	13
29	15	-	29	12	29	9	-	12	5	12
30	-	25	30	11	30	-	10	11	6	11
31	16	-	31	10	31	11	-	10	7	10
32	-	26	32	9	32	-	12	9	8	9
33	17	-	33	8	33	13	-	8	9	8
34	-	27	34	7	34	-	14	7	10	7
35	18	-	35	6	35	15	-	6	11	6
36	-	28	36	5	36	-	16	5	12	5
37	19	-	37	4	37	17	-	4	13	4
38	-	29	38	3	38	-	18	3	14	3

Продолжение таблицы 1

№ варианта	Комплексная задача									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
39	20	-	39	2	39	19	-	2	15	2
40	-	30	40	1	40	-	20	1	16	1
41	21	-	1	40	1	-	1	40	17	1
42	-	1	2	39	2	2	-	39	18	2
43	22	-	3	38	3	-	3	38	19	3
44	-	2	4	37	4	4	-	37	20	4
45	23	-	5	36	5	-	5	36	21	5
46	-	3	6	35	6	6	-	35	22	6
47	24	-	7	34	7	-	7	34	23	7
48	-	4	8	33	8	8	-	33	24	8
49	25	-	9	32	9	-	9	32	1	9
50	-	5	10	31	10	10	-	31	2	10
51	26	-	11	30	11	-	11	30	3	11
52	-	6	12	29	12	12	-	29	4	12
53	27	-	13	28	13	-	13	28	5	13
54	-	7	14	27	14	14	-	27	6	14
55	28	-	15	26	15	-	15	26	7	15
56	-	8	16	25	16	16	-	25	8	16
57	29	-	17	24	17	-	17	24	9	17
58	-	9	18	23	18	18	-	23	10	18
59	30	-	19	22	19	-	19	22	11	19
60	-	10	20	21	20	20	-	21	12	20
61	1	-	21	20	21	1	-	20	13	21
62	-	11	22	19	22	-	2	19	14	22
63	2	-	23	18	23	3	-	18	15	23
64	-	12	24	17	24	-	4	17	16	24
65	3	-	25	16	25	5	-	16	17	25
66	-	13	26	15	26	-	6	15	18	26
67	4	-	27	14	27	7	-	14	19	27
68	-	14	28	13	28	-	8	13	20	28
69	5	-	29	12	29	9	-	12	21	29
70	-	15	30	11	30	-	10	11	22	30
71	6	-	31	10	31	11	-	10	23	31
72	-	16	32	9	32	-	12	9	24	32
73	7	-	33	8	33	13	-	8	1	33
74	-	17	34	7	34	-	14	7	2	34
75	8	-	35	6	35	15	-	6	3	35
76	-	18	36	5	36	-	16	5	4	36
77	9	-	37	4	37	17	-	4	5	37
78	-	19	38	3	38	-	18	3	6	38

79	10	-	39	2	39	19	-	2	7	39
----	----	---	----	---	----	----	---	---	---	----

Окончание таблицы 1

№ варианта	Комплексная задача									
	1	2	4	4	5	6	7	8	9	10
80	-	20	40	1	40	-	20	1	40	40
81	11	-	1	40	1	-	1	40	1	40
82	-	21	2	39	2	2	-	39	2	39
83	12	-	3	38	3	-	3	38	3	38
84	-	22	4	37	4	4	-	37	4	37
85	13	-	5	36	5	-	5	36	5	36
86	-	23	6	35	6	6	-	35	6	35
87	14	-	7	34	7	-	7	34	7	34
88	-	24	8	33	8	8	-	33	8	33
89	15	-	9	32	9	-	9	32	9	32
90	-	25	10	31	10	10	-	31	10	31
91	16	-	11	30	11	-	11	30	11	30
92	-	26	12	29	12	12	-	29	12	29
93	17	-	13	28	13	-	13	28	13	28
94	-	27	14	27	14	14	-	27	14	27
95	18	-	15	26	15	-	15	26	15	26
96	-	28	16	25	16	16	-	25	16	25
97	19	-	17	24	17	-	17	24	17	24
98	-	29	18	23	18	18	-	23	18	23
99	20	-	19	22	19	-	19	22	19	22
100	-	30	20	21	20	20	-	21	20	21

Важнейшие фундаментальные постоянные

Постоянная	Символ	Значение
Число Авогадро	N	$6,0225 \cdot 10^{23}$ частиц/моль
Газовая постоянная	R	0,082054 л·атм·К ⁻¹ ·моль ⁻¹ 8,3143 Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹ 1,9872 кал·К ⁻¹ ·моль ⁻¹ 62,40 мм рт.ст.·л К ⁻¹ ·моль ⁻¹
Атомная единица массы	а. е. м.	$1,66053 \cdot 10^{-27}$ кг
Заряд электрона	e	$1,60219 \cdot 10^{-19}$ Кл $4,80298 \cdot 10^{-10}$ эл.-ст. ед.
Молярный объем газа при нормальных условиях		22,412 л
Температура плавления льда в абсолютной шкале при нормальных условиях		273,15 К

Таблица 2

Международная система единиц (СИ)

Название величины	Единицы измерения	Обозначения
Длина	метр	м
Масса	килограмм	кг
Время	секунда	с
Сила электрического тока	ампер	А
Температура	Кельвин	К
Молярное количество вещества	моль	моль

Таблица 3

Производные единицы системы СИ и некоторые внесистемные единицы, которые продолжают использоваться

Название величины	Единицы измерения	Обозначение	Размерность
Объем	кубический метр	м ³	
Объем	литр	л	1 л = 10 ⁻³ м ³
Сила	ньютон	Н	м·кг·с ⁻²
Давление	паскаль	Па	Н/м ²
Давление	торр	торр	(101325/760) Па
Энергия	джоуль	Дж	м ² ·кг·с ⁻²
Энергия	калория	кал	4,184 Дж
Электрический заряд	кулон	Кл	А·с
Длина	ангстрем	Å	1 Å = 10 ⁻¹⁰ м

Таблица 4

Соотношение между единицами в различных системах

1 эрг	=	$1 \cdot 10^{-7}$ Дж
1 Кл	=	$6,281 \cdot 10^{18}$ единиц заряда электрона
1 эВ	=	$1,602 \cdot 10^{-12}$ эрг
	=	$1,602 \cdot 10^{-19}$ Дж
	=	$3,287 \cdot 10^{-20}$ кал
1 фарадей	=	96 485 Кл/моль
1 м	=	39,37 дюйма; 1 дюйм = 2,54 см
1 Å	=	$1 \cdot 10^{-8}$ см
	=	$1 \cdot 10^{-10}$ м
1 л	=	1,0567 кварты
1 кг	=	2,205 фунта
1 л·атм	=	$9,89 \cdot 10^{-3}$ Дж
	=	24,21 кал
1 кал	=	4,184 Дж
	=	$2,613 \cdot 10^{19}$ эВ
0 К (абсолютный нуль)	=	-273,15°C
1 атм	=	760 мм рт. ст.
	=	$1,013 \cdot 10^6$ дин/см ²
	=	101 325 Н/м ²
1 торр	=	1 мм рт. ст.

Таблица 5

Приставки для обозначения кратных и дольных величин СИ

Множитель	Приставка	Обозначение
10^{12}	тера	Т
10^9	гига	Г
10^6	мега	М
10^3	кило	к
10^2	гекто	г
10^1	дека	да
10^{-1}	деци	д
10^{-2}	санти	с
10^{-3}	милли	м
10^{-6}	микро	мк
10^{-9}	нано	н
10^{-12}	пико	п
10^{-15}	фемто	ф
10^{-18}	атто	а

Электроотрицательность химических элементов по Полингу

Периоды	Электроотрицательность элементов по подгруппам																
	I a	II a	III б	IV б	V б	VI б	VII б	VIII б	IX б	I б	II б	III a	IV a	V a	VI a	VII a	
1	H 2,1																
2	Li 1,0	Be 1,5										B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,4	F 4,0	
3	Na 0,9	Mg 1,2										Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0	
4	K 0,8	Ca 1,0	Sc 1,3	Ti 1,5	V 1,6	Cr 1,6	Mn 1,5	Fe 1,8	Co 1,8	Ni 1,8	Cu 1,9	Zn 1,6	Ga 1,6	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8
5	Rb 0,8	Sr 1,0	Y 1,2	Zr 1,4	Nb 1,6	Mo 1,8	Tc 1,9	Ru 2,2	Rh 2,2	Pd 2,2	Ag 1,9	Cd 1,7	In 1,7	Sn 1,8	Sb 1,9	Te 2,1	I 2,5
6	Cs 0,7	Ba 0,9	La-Lu 1,1-1,2	Hf 1,3	Ta 1,5	W 1,7	Re 1,9	Os 2,2	Ir 2,2	Pt 2,2	Au 2,4	Hg 1,9	Tl 1,8	Pb 1,8	Bi 1,9	Po 2,0	At 2,2
7	Fr 0,7	Ra 0,9	Ac 1,1	Th 1,3	Pa 1,5	U 1,7	Np-No 1,3										

Растворимость веществ

Обозначения:

P – растворимо (> 1 г безводного вещества в 100 г раствора);

M – малорастворимо (0,01 - 1 г безводного вещества в 100 г раствора);

H – нерастворимо (< 0,01 г безводного вещества в 100 г раствора);

Разл. – разлагается (существует только в водных растворах; химически взаимодействует с растворителем: с образованием продуктов гидролиза, диспропорционирует при контакте с водой и т.п.).

Вещество	Растворимость	Вещество	Растворимость	Вещество	Растворимость
1	2	1	2	1	2
Ag⁺		Ba²⁺		Cd²⁺	
AgF	P	BaF ₂	M	CdI ₂	P
AgCl	H	BaCl ₂	P	CdBr ₂	P
AgBr	H	BaBr ₂	P	CdCl ₂	P
AgI	H	BaI ₂	P	CdF ₂	P
AgNO ₂	M	Ba(NO ₃) ₂	P	CdSO ₃	M
AgNO ₃	P	Ba(NO ₂) ₂	P	CdSO ₄	P
Ag ₂ S	H	BaS	P	CdS ₂ O ₃	P
Ag ₂ SO ₃	M	BaSO ₃	M	CdS	H
Ag ₂ SO ₄	M	BaSO ₄	H	Cd(HCO ₃) ₂	Разл.
Ag ₂ S ₂ O ₃	M	BaS ₂ O ₃	M	CdCO ₃	H
AgCN	H	BaCO ₃	H	Cd(NO ₂) ₂	P
Ag ₂ CO ₃	H	Ba(HCO ₃) ₂	P	Cd(NO ₃) ₂	P
AgSCN	H	Ba(SCN) ₂	P	CdSiO ₃	M
Ag ₂ SiO ₃	H	BaSiO ₃	H	(CH ₃ COO) ₂ Cd	P
CH ₃ COOAg	M	(CH ₃ COO) ₂ Ba	P	Cd ₃ (PO ₄) ₂	H
Ag ₃ PO ₄	H	Ba ₃ (PO ₄) ₂	H	Cd(ClO ₃) ₂	P
Ag ₂ CrO ₄	H	BaCrO ₄	H	Cd(ClO ₄) ₂	P
AgClO ₄	P	Ba(OH) ₂	P	Cd(OH) ₂	H
Al³⁺		Be²⁺		Co²⁺	
Al(OH) ₃	H	Be(OH) ₂	H	Co(OH) ₂	H
AlF ₃	M	BeF ₂	P	CoCO ₃	Разл.
AlCl ₃	P	BeCl ₂	P	Co(HCO ₃) ₂	Разл.
AlBr ₃	P	BeBr ₂	P	CoCl ₂	P
AlI ₃	P	BeI ₂	P	CoF ₃	M
Al(NH ₄)(SO ₄) ₂	P	Be(NO ₃) ₂	P	CdI ₂	P
Al(NO ₃) ₃	P	BeSO ₄	P	CdBr ₂	P
Al(NO ₂) ₃	Разл.	BeCO ₃	M	Co ₃ (PO ₄) ₂	H
Al ₂ (SO ₄) ₃	P	Be ₃ (PO ₄) ₂	H	Co(NO ₃) ₂	P
AlK(SO ₄) ₂	P	BeS	Разл.	CoSO ₄	P
Al ₂ (SO ₃) ₃	Разл.	Bi³⁺		CoS	H
Al ₂ (S ₂ O ₃) ₃	P	Bi ₂ S ₃	H	CoSO ₃	H
Al ₂ S ₃	Разл.	BiBr ₃	P	Cr³⁺	

Продолжение табл. 1

1	2	1	2	1	2
AlPO ₄	Н	BiCl ₃	Р	CrCl ₂	Р
Al(ClO ₃) ₃	Р	BiI ₃	Н	CrCl ₃	Р
(CH ₃ COO) ₃ Al	М	Bi(NO ₃) ₃	Р	CrF ₃	Р
Al(SCN) ₃	Р	Bi(OH) ₃	Н	CdBr ₃	Р
Al(CN) ₃	Разл.	Bi ₂ (SO ₄) ₃	Р	Cr(OH) ₃	Н
Al ₂ (CO ₃) ₃	Разл.	BiPO ₄	Н	Cr(NO ₃) ₃	Р
Au³⁺		Bi ₂ (CO ₃) ₃	Н	Cr ₂ S ₃	Разл.
AuF ₃	Разл.	Ca²⁺		Cr ₂ (SO ₄) ₃	Р
AuCl ₃	Р	CaBr ₂	Р	CrK(SO ₄) ₂	Р
AuBr ₃	М	CaI ₂	Р	Cr ₂ (CO ₃) ₃	Разл.
AuI ₃	Разл.	CaCl ₂	Р	Cs⁺	
Au(CN) ₃	М	CaF ₂	Н	CsF	Р
Au(SCN) ₃	Н	Ca(HCO ₃) ₂	Р	CsI	Р
Au ₂ (CO ₃) ₃	Разл.	CaCO ₃	Н	CsCl	Р
Au ₂ (SiO ₃) ₃	Разл.	Ca(NO ₂) ₂	Р	CsBr	Р
Au(NO ₃) ₃	Р	Ca(NO ₃) ₂	Р	Cs ₂ CO ₃	Р
Au(NO ₂) ₃	Разл.	CaSO ₄	М	CsHCO ₃	Р
AuPO ₄	М	CaSO ₃	Н	CsOH	Р
Au ₂ S ₃	Н	CaS	Разл.	Cs ₂ SO ₄	Р
Au ₂ (SO ₃) ₃	Р	CaS ₂ O ₃	Р	Cs ₂ S ₂ O ₃	Р
Au ₂ (SO ₄) ₃	Р	CaSiO ₃	Н	Cs ₂ SO ₃	Р
Au(ClO ₄) ₃	Р	Ca ₃ (PO ₄) ₂	Н	Cs ₂ S	Р
Au(ClO ₃) ₃	Р	Ca(OH) ₂	М	CsNO ₂	Р
Au(OH) ₃	Н	(CH ₃ COO) ₂ Ca	Р	CsNO ₃	Р
Fe²⁺, Fe³⁺		Ca(SCN) ₂	Р	Cs ₂ SiO ₃	Р
FeBr ₂	Р	Ca(CN) ₂	Р	Cs ₃ PO ₄	Р
FeBr ₃	Р	Ca(ClO ₃) ₂	Р	CsClO ₃	Р
FeCl ₃	Р	Ca(BrO ₃) ₂	Р	CsBrO ₃	Р
FeCl ₂	Р	Ca(IO ₃) ₂	Р	CsIO ₃	Р
FeF ₂	М	Ca(ClO ₄) ₂	Р	CsClO ₄	М
FeF ₃	М	Ca(MnO ₄) ₂	Р	CsMnO ₄	М
FeI ₂	Р	CaCrO ₄	Р	Cs ₂ CrO ₄	Р
FeI ₃	Разл.	K⁺		Cu⁺, Cu²⁺	
Fe(CO) ₅	Н	KCl	Р	CuBr	Н
Fe(OH) ₂	Н	KF	Р	CuBr ₂	Р
Fe(OH) ₃	Н	KI	Р	Cu(CN) ₂	Н
Fe(CN) ₂	Н	KBr	Р	CuCN	Н
Fe(CN) ₃	Н	KClO ₃	Р	CuCl ₂	Р
Fe(SCN) ₂	Р	KClO ₄	Р	CuCl	М
Fe(SCN) ₃	Р	KIO ₃	Р	CuF	М
FeCO ₃	Н	KBrO ₃	Р	CuF ₂	Р
Fe ₂ (CO ₃) ₃	Разл.	KMnO ₄	Р	CuI ₂	Разл.
Fe(HCO ₃) ₂	Разл.	KH ₂ PO ₄	Р	CuI	Н
Fe(HCO ₃) ₃	Разл.	K ₂ HPO ₄	Р	CuSCN	Н
Fe ₂ (SiO ₃) ₃	Н	K ₃ PO ₄	Р	Cu(SCN) ₂	Н

Продолжение табл. 1

1	2	1	2	1	2
FeSiO ₃	H	K ₂ S	P	Cu(OH) ₂	H
Fe(NO ₃) ₃	P	K ₂ SO ₃	P	CuOH	H
Fe(NO ₃) ₂	P	K ₂ SO ₄	P	CuCO ₃	Разл.
Fe(NO ₂) ₃	Разл.	KHSO ₄	P	Cu ₂ CO ₃	H
Fe(NO ₂) ₂	P	KHCO ₃	P	Cu(NO ₃) ₂	P
FeS	H	K ₂ CO ₃	P	Cu(NO ₂) ₂	P
FeS ₂	H	K ₂ CrO ₄	P	CuSiO ₃	H
Fe ₂ S ₃	Разл.	K ₂ Cr ₂ O ₇	P	Cu ₂ S	H
FeSO ₄	P	KNO ₂	P	CuS	H
Fe ₂ (SO ₄) ₃	P	KNO ₃	P	CuSO ₄	P
Fe ₂ (SO ₃) ₃	Разл.	KOH	P	CuSO ₃	H
FeSO ₃	M	KSCN	P	CuS ₂ O ₃	P
Fe ₂ (S ₂ O ₃) ₃	P	KCN	P	Cu ₂ SO ₃	M
FeS ₂ O ₃	P	K ₃ [Fe(CN) ₆]	P	Cu ₂ SO ₄	Разл.
(CH ₃ COO) ₂ Fe	P	K ₄ [Fe(CN) ₆]	P	Cu ₂ ClO ₃	P
(CH ₃ COO) ₃ Fe	P	K ₂ SiO ₃	P	Cu ₂ ClO ₄	P
Fe ₃ (PO ₄) ₂	H	La ³⁺		Cu ₂ BrO ₃	P
FePO ₄	M	LaF ₃	H	Cu ₂ IO ₃	M
Fe(ClO ₃) ₂	P	LaCl ₃	P	Cu(MnO ₄) ₂	P
Fe(ClO ₃) ₃	P	LaBr ₃	P	Cr(MnO ₄) ₂	M
Fe(ClO ₄) ₂	P	LaI ₃	P	Li ⁺	
Fe(ClO ₄) ₃	P	La(SCN) ₃	P	LiH	Разл.
Fe(MnO ₄) ₂	P	La(CN) ₃	Разл.	LiF	M
Fe(MnO ₄) ₃	P	La(OH) ₃	H	LiI	P
Hg ₂ ²⁺ , Hg ²⁺		La ₂ (CO ₃) ₃	M	LiCl	P
Hg ₂ F ₂	M	La(NO ₃) ₃	P	LiBr	P
HgF ₂	Разл.	La ₂ (SiO ₃) ₃	H	Li ₂ CO ₃	M
Hg ₂ Cl ₂	H	La ₂ S ₃	M	LiHCO ₃	P
HgCl ₂	P	La ₂ (SO ₄) ₃	M	LiOH	P
HgBr ₂	M	LaPO ₄	H	Li ₂ SO ₄	P
Hg ₂ Br ₂	H	(CH ₃ COO) ₃ La	P	Li ₂ S ₂ O ₃	P
HgI ₂	H	La ₂ (CrO ₄) ₃	M	Li ₂ SO ₃	P
Hg ₂ I ₂	H	La(ClO ₃) ₃	P	Li ₂ S	P
Hg(SCN) ₂	M	La(BrO ₃) ₃	P	LiNO ₂	P
Hg ₂ (SCN) ₂	H	La(IO ₃) ₃	P	LiNO ₃	P
Hg(CN) ₂	P	La(ClO ₄) ₃	M	Li ₂ SiO ₃	P
HgCO ₃	Разл.	La(MnO ₄) ₃	M	Li ₃ PO ₄	M
Hg ₂ CO ₃	Разл.	Na ⁺		LiClO ₃	P
Hg ₂ SiO ₃	H	NaF	P	LiBrO ₃	P
HgSiO ₃	H	NaCl	P	LiI ₃	P
Hg(NO ₃) ₂	P	NaBr	P	LiClO ₄	M
Hg(NO ₂) ₂	P	NaI	P	LiMnO ₄	M
Hg ₂ (NO ₃) ₂	P	NaOH	P	Li ₂ CrO ₄	P
Hg ₂ (NO ₂) ₂	M	Na ₂ SiF ₆	M	Mg ²⁺	
(CH ₃ COO) ₂ Hg	P	Na ₂ SiO ₃	P	MgF ₂	M

Продолжение табл. 1

1		2	1		2	1		2
$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Hg}$		M	Na_2SnO_3		P	MgCl_2		P
$\text{Hg}_3(\text{PO}_4)_2$		H	Na_2WO_4		P	MgBr_2		P
HgS		H	Na_3AsO_4		P	MgI_2		P
$\text{Hg}_2\text{S}_2\text{O}_3$		P	NaBrO_3		P	$\text{Mg}(\text{OH})_2$		H
HgS_2O_3		P	NaAlO_2		P	$\text{Mg}(\text{SCN})_2$		P
Hg_2SO_4		Разл.	NaClO_3		P	$\text{Mg}(\text{CN})_2$		Разл.
HgSO_4		P	NaBrO_3		P	MgCO_3		Разл.
Hg_2SO_3		H	NaIO_3		P	$\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$		Разл.
HgSO_3		Разл.	NaCN		P	MgSiO_3		H
In³⁺			NaSCN		P	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$		P
$\text{In}(\text{OH})_3$		H	Na_2CO_3		P	$\text{Mg}(\text{NO}_2)_2$		P
Ga³⁺			NaHCO_3		P	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg}$		P
$\text{Ga}(\text{OH})_3$		H	NaBF_4		P	$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$		H
GaCl_3		P	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$		P	MgS		Разл.
$\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$		P	Na_3PO_4		P	MgSO_4		P
Y³⁺			Na_2HPO_4		P	MgSO_3		M
$\text{Y}(\text{OH})_3$		H	NaH_2PO_4		P	MgS_2O_3		P
Zr⁴⁺			Na_2S		P	$\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2$		P
ZrCl_4		P	NaHS		P	$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$		P
$\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$		P	NaHSO_3		P	Mn²⁺		
$\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$		P	NaHSO_4		P	$\text{Mn}(\text{OH})_2$		H
Pb²⁺			Na_2SO_3		P	MnCl_2		P
PbF_2		M	Na_2SO_4		P	MnBr_2		P
PbCl_2		M	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$		P	MnCO_3		H
PbBr_2		M	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$		P	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$		P
PbI_2		M	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$		P	$\text{Mn}(\text{NO}_2)_2$		P
$\text{Pb}(\text{OH})_2$		H	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$		P	$\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$		H
$\text{Pb}(\text{HCO}_3)_2$		Разл.	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$		P	MnSO_4		P
PbCO_3		Разл.	NaNO_2		P	MnSO_3		H
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$		P	NaNO_3		P	NH₄⁺		
$\text{Pb}(\text{NO}_2)_2$		P	Ni²⁺			NH_4F		P
PbS		H	$\text{Ni}(\text{OH})_2$		H	NH_4Cl		P
PbSO_4		H	NiF_2		P	NH_4Br		P
PbSO_3		H	NiCl_2		P	NH_4I		P
PbS_2O_3		M	NiBr_2		P	NH_4SCN		P
PbCrO_4		H	NiI_2		P	NH_4CN		P
$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$		P	$\text{Ni}(\text{SCN})_2$		P	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$		P
$\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$		H	$\text{Ni}(\text{CN})_2$		H	NH_4HCO_3		P
Zn			$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$		P	$(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$		P
ZnF_2		M	$\text{Ni}(\text{NO}_2)_2$		P	$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$		P
ZnCl_2		P	NiS		H	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$		P
ZnBr_2		P	NiSO_4		P	NH_4NO_3		P
ZnI_2		P	NiSO_3		H	NH_4NO_2		P
$\text{Zn}(\text{OH})_2$		H	NiS_2O_3		P	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$		P
ZnCO_3		Разл.	$\text{Ni}(\text{HCO}_3)_2$		Разл.	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$		P

Продолжение табл. 1

1	2	1	2	1	2
Zn(HCO ₃) ₂	Разл.	NiCO ₃	Разл.	(NH ₄) ₂ S	P
Zn(NO ₃) ₂	P	Ni ₃ (PO ₄) ₂	H	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₃	P
Zn(NO ₂) ₂	P	(CH ₃ COO) ₂ Ni	P	(NH ₄) ₃ PO ₄	P
ZnS	H	Ni(ClO ₃) ₂	M	NH ₄ ClO ₃	P
ZnSO ₄	P	Ni(ClO ₄) ₂	P	NH ₄ ClO ₄	P
ZnSO ₃	M	NiCrO ₄	H	CH ₃ COONH ₄	P
ZnS ₂ O ₃	M	Sc³⁺		Pt⁴⁺, Pt²⁺	
Zn ₃ (PO ₄) ₂	H	Sc(OH) ₃	H	PtCl ₂	H
(CH ₃ COO) ₂ Zn	P	ScF ₃	H	PtCl ₄	P
Sn²⁺, Sn⁴⁺		ScCl ₃	P	PtS	H
Sn(OH) ₂	H	ScBr ₃	P	Pd²⁺	
Sn(OH) ₄	H	ScI ₃	P	PdCl ₂	P
SnF ₂	P	Sc(NO ₃) ₃	P	PdS	H
SnF ₄	P	Sc ₂ S ₃	Разл.	Sb³⁺, Sb⁵⁺	
SnCl ₂	P	Sc ₂ (SO ₄) ₃	P	SbF ₃	P
SnCl ₄	P	Sc ₂ (S ₂ O ₃) ₃	P	SbCl ₃	P
SnBr ₂	P	Sc ₂ (CO ₃) ₃	Разл.	SbCl ₅	Разл.
SnBr ₄	P	Sc(SCN) ₃	P	SbBr ₃	P
SnI ₂	M	ScPO ₄	H	SbI ₃	P
SnI ₄	P	Sc(ClO ₃) ₃	P	Sb(OH) ₃	H
Sn(NO ₃) ₂	P	(CH ₃ COO) ₃ Sc	P	Sb(NO ₃) ₃	P
Sn(NO ₃) ₄	P	H⁺		Sb ₂ (SO ₄) ₃	P
SnCO ₃	Разл.	HF	P	SbPO ₄	H
Sn(CO ₃) ₂	Разл.	HI	P	Sb ₂ (CO ₃) ₃	Разл.
SnSO ₄	P	HCl	P	Sb(NO ₂) ₃	Разл.
SnS	H	HBr	P	Sb ₂ (SiO ₃) ₃	Разл.
SnS ₂	H	H ₂ CO ₃	Разл.	(CH ₃ COO) ₃ Sb	Разл.
Sn ₃ (PO ₄) ₂	H	HSCN	P	Sb ₂ (S ₂ O ₃) ₃	P
Sr²⁺		HCN	P	Sb(ClO ₃) ₃	P
SrF ₂	H	H ₂ SO ₄	P	Sb(ClO ₄) ₃	P
SrCl ₂	P	H ₂ S ₂ O ₃	P	Rb⁺	
SrBr ₂	P	H ₂ SO ₃	Разл.	RbF	P
SrI ₂	P	H ₂ S	P	RbI	P
Sr(NO ₃) ₂	P	HNO ₂	Разл.	RbCl	P
Sr(NO ₂) ₂	P	HNO ₃	P	RbBr	P
SrS	P	SiO ₂ ·H ₂ O	H	Rb ₂ CO ₃	P
SrSO ₃	H	H ₃ PO ₄	P	RbHCO ₃	P
SrSO ₄	M	HClO ₃	Разл.	RbOH	P
SrS ₂ O ₃	P	HClO	Разл.	Rb ₂ SO ₄	P
SrCO ₃	H	HClO ₂	Разл.	Rb ₂ S ₂ O ₃	P
Sr(HCO ₃) ₂	P	HBrO ₃	Разл.	Rb ₂ SO ₃	P
Sr(SCN) ₂	P	HIO ₃	P	Rb ₂ S	P
SrSiO ₃	H	HClO ₄	P	RbNO ₂	P
(CH ₃ COO) ₂ Sr	P	HMnO ₄	P	RbNO ₃	P
Sr ₃ (PO ₄) ₂	H	H ₂ CrO ₄	Разл.	Rb ₂ SiO ₃	P

Окончание табл. 1

SrCrO_4	М	$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Разл.	Rb_3PO_4	Р
$\text{Sr}(\text{OH})_2$	М	H_3BO_3	Р	RbClO_3	Р
$\text{Sr}(\text{MnO}_4)_2$	Р	HPO_3	Р	RbClO_4	М

Термодинамические свойства химических элементов и неорганических соединений при 298,15 К и 1 бар

Вещество	$\Delta_f H^\circ$, кДж·моль ⁻¹	$\Delta_f G^\circ$, кДж·моль ⁻¹	S° , Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹
1	2	3	4
Ag(тв)	0	0	42,55
Ag ⁺ (aq)	+105,58	+77,11	72,68
Ag ₂ O(тв)	-30,54	-10,9	121,75
AgCl (тв)	-127,0	-109,70	96,11
Al(тв)	0	0	28,33
Al ³⁺ (aq)	-531	-485	-321,7
Al ₂ O ₃ (тв)	-1676,0	-1582,0	50,9
Ba(тв)	0	0	62,8
BaO(тв)	-557,9	-528,4	70,29
Ba(OH) ₂ (тв)	-941,4	-855,2	108,8
BaSO ₄ (тв)	-1458,9	-1347,9	132,3
BaCO ₃ (тв)	-1210,8	-1132,2	112,1
BaCl ₂ (тв)	-860,1	-810,9	126
Ba ²⁺ (aq)	-537,64	-560,77	9,6
Br ₂ (ж)	0	0	152,23
Br ₂ (г)	+30,907	+3,110	245,46
Br ⁻ (aq)	-121,55	-103,96	82,4
HBr(г)	-35,98	-53,5	198,5
C (тв, графит)	0	0	5,740
C (тв, алмаз)	+1,895	+2,900	2,377
C(г)	+716,68	+671,26	158,10
CF ₄ (г)	-679,9	-635,1	262,3
CO (г)	-110,53	-137,17	197,67
CO ₂ (г)	-393,51	-394,36	213,74
COCl ₂ (г)	-219,5	-205,3	283,6
CS ₂ (ж)	88,7	64,4	151
CS ₂ (г)	116,7	66,55	237,77
HCO ₃ ⁻ (aq)	-691,99	-586,77	91,2
CO ₃ ²⁻ (aq)	-677,14	-527,81	-56,9
Ca (тв)	0	0	41,42
Ca ²⁺ (aq)	-542,83	-553,58	-53,1
CaO (тв)	-635,09	-604,03	39,75
Ca(OH) ₂ (тв)	-986,2	-898,5	83,4
CaCl ₂ (тв)	-1532,7	-1569,38	123,1
Ca ₃ (PO ₄) ₂ (тв)	-4120,8	-3884,9	236,0
CaCO ₃ (s, кальцит)	-1206,9	-1128,8	92,9
CaCO ₃ (s, арагонит)	-1207,1	-1127,8	88,7
Co (тв)	0,00	0,00	28,4
Cl ₂ (г)	0	0	229,9
Cl (г)	+121,68	+105,68	165,20
Cl ⁻ (aq)	-167,16	-131,23	56,5
HCl (г)	-92,31	-95,30	186,91

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4
HCl(ж)	-166,9	-131,2	56,5
HClO(ж)	-124,3	-80,0	130,0
Cr(ТВ)	0	0	23,6
Cr ₂ O ₃ (ТВ)	-1440,6	-1050,0	81,2
Cu (ТВ)	0	0	33,150
Cu ⁺ (aq)	+71,67	+49,98	40,6
Cu ²⁺ (aq)	+64,77	+65,49	-99,6
CuO (ТВ)	-162,0	-129,9	42,6
CuCl ₂ (ТВ)	-215,6	-171,4	108,1
F ₂ (г)	0	0	202,78
F(г)	+78,99	+61,91	158,75
F(aq)	-332,63	-278,79	-13,8
HF(г)	-271,1	-273,2	173,78
Fe (ТВ)	0	0	27,28
Fe ²⁺ (aq)	-89,1	-78,90	-137,7
Fe ³⁺ (aq)	-48,5	-4,7	-315,9
Fe ₃ O ₄ (ТВ, магнетит)	-1118,4	-1015,4	146,4
Fe ₂ O ₃ (ТВ, гематит)	-824,2	-742,2	87,40
FeO (ТВ)	-264,8	-244,3	60,8
FeCl ₂ (ТВ)	-347,1	-302,4	118,0
FeS(ТВ)	-100,4	-100,8	60,3
H ₂ (г)	0	0	130,684
H(г)	+217,97	+203,25	114,71
H ⁺ (aq)	0	0	0
H ₂ O ₂ (ж)	-187,8	-120,4	109,6
H ₂ O(ж)	-285,83	-237,13	69,91
H ₂ O(г)	-241,82	-228,57	188,83
Hg(ж)	0	0	76,02
Hg ²⁺ (aq)	+171,1	+164,40	-32,2
Hg ₂ ²⁺ (aq)	+172,4	+153,52	84,5
I ₂ (ТВ)	0	0	116,135
I ₂ (г)	+62,44	+19,33	260,69
I(г)	+106,84	+70,25	180,79
I ⁻ (aq)	-55,19	-51,57	111,3
HI (г)	+26,48	+1,70	206,59
K(ТВ)	0	0	64,18
K ⁺ (aq)	-252,38	-283,27	102,5
KOH(ТВ)	-424,76	-379,08	78,9
KCl(ТВ)	-435,9	-408,3	82,7
KClO ₃ (ТВ)	-391,2	-289,9	143,0
KClO ₃ (aq)	-349,5	-284,9	265,7
KNO ₃ (ТВ)	-492,70	-393,13	288,1
KMnO ₄ (ТВ)	-813,37	171,71	-713,8
Mg(ТВ)	0	0	32,68
Mg ²⁺ (aq)	-466,85	-454,8	-138,1
MgO (ТВ)	-601,70	-569,43	26,94
MgCO ₃ (ТВ)	-1095,8	-1012,1	65,7
MgCl ₂ (ТВ)	-641,6	-592,1	89,6
Mn (ТВ)	0	0	32,0

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4
MnO ₂ (ТВ)	-519,6	-464,8	53,14
Mn ₂ O ₇ (ж)	-726,342	-543,9	300,0
N ₂ (г)	0	0	191,61
N(г)	+472,70	+455,56	153,30
NO(г)	+90,25	+86,55	210,76
NO ₂ (г)	+33,18	+51,31	240,06
N ₂ O ₄ (г)	9,66	98,28	304,3
N ₂ O(г)	82,0	104,1	219,9
N ₂ O ₅ (г)	-43,1	+113,9	178,2
HNO ₃ (ж)	-174,10	-80,71	155,60
NO ₃ ⁻ (aq)	-205,0	-108,74	146,4
NH ₃ (г)	-46,11	-16,45	192,45
NH ₄ ⁺ (г)	-132,51	-79,31	113,4
NH ₄ Cl(ТВ)	-314,4	-203	94,6
NH ₄ NO ₃ (ТВ)	-365,4	-183,8	151,0
NOCl (г)	52,6	66,3	264
Na(ТВ)	0	0	51,21
Na ⁺ (aq)	-240,12	-261,91	59,0
NaOH (ТВ)	-425,61	-379,49	64,46
NaBr (aq)	-360,6	-364,7	141
NaF (ТВ)	-573,6	-543,3	51,3
NaCl (ТВ)	-411,1	-384,0	72,1
NaCl (aq)	-407,1	-393,0	115,5
Na ₂ CO ₃ (ТВ)	-1129,4	-1045,7	135,0
NaHCO ₃ (ТВ)	-947,7	-851,8	102,1
Na ₂ CO ₃ (aq)	-1157,46	-1051,82	61,8
NaNO ₃ (aq)	-446,2	-372,4	207
Na ₂ O(ТВ)	-416	-378	75,5
Ni(ТВ)	0	0	29,87
NiO(ТВ)	-239,74	-211,60	37,99
O ₂ (г)	0	0	205,138
O ₃ (г)	+142,7	+163,2	238,93
O(г)	+249,17	+231,73	161,06
OH ⁻ (aq)	-229,99	-157,24	-10,75
P (ТВ, белый)	0	0	41,09
PH ₃ (г)	+5,4	+13,4	210,23
PCl ₃ (г)	-279,5	311,71	-260,45
PCl ₅ (г)	-366,94	364,43	-297,15
POCl ₃ (г)	-542,2	-502,5	325
POCl ₃ (ж)	-597,0	-520,9	222
H ₃ PO ₄ (ж)	-1279,0	-1119,1	110,50
PO ₄ ³⁻ (aq)	-1277,4	-1018,7	-222
P ₄ O ₁₀ (ТВ)	-2984,0	-2697,0	228,86
P ₂ O ₅ (к)	-1492	-1348,8	114,5
PbO (к)	-219,3	-189,1	66,1
PbO ₂ (к)	-276,6	-218,3	74,9
PbS(ТВ)	-100,42	-98,77	91,21
PbSO ₄ (ТВ)	-920,48	-813,67	148,57
PbBr ₂ (ТВ)	-277,4	-260,7	161

Окончание таблицы 1

1	2	3	4
Pb(NO ₃) ₂ (тв)	-451,9	-	-
Pb(NO ₃) ₂ (ақ)	-421,3	-	-
S (тв, ромбич.)	0	0	31,80
S (тв, моноклин.)	+0,33	+0,1	32,6
S ²⁻ (ақ)	+33,1	+85,8	-14,6
SO ₂ (г)	-296,83	-300,19	248,22
SO ₃ (г)	-395,72	-371,06	256,76
H ₂ SO ₄ (ж)	-813,99	-690,00	156,90
SO ₄ ²⁻ (ақ)	-909,27	-744,53	20,1
HSO ₄ ⁻ (ақ)	-887,34	-755,91	131,8
HS ⁻ (ақ)	-17,6	+12,08	62,08
H ₂ S(г)	-20,17	-33	205,6
SOCl ₂ (ж)	-245,6	-	-
Si(тв)	0	0	18,8
SiO ₂ (тв)	-859,4	-805,2	41,84
SiCl ₄ (ж)	-640,1	-572,8	239,3
V (тв)	0	0	28,9
Zn (тв)	0	0	41,63
Zn ²⁺ (ақ)	-153,89	-147,06	-112,1
ZnO(тв)	-348,28	-318,30	43,64

Таблица 2

Термодинамические свойства органических соединений
при 298,15 К и 1 бар

Вещество	$\Delta_f H^\circ$, кДж·моль ⁻¹	$\Delta_f G^\circ$, кДж·моль ⁻¹	S° , Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹
1	2	3	4
Углеводороды, галогенуглеводороды			
CH ₄ (г)	-74,81	-50,72	186,26
C ₂ H ₂ (г)	+226,73	+209,20	200,94
C ₂ H ₄ (г)	+52,26	+68,15	219,56
C ₂ H ₆ (г)	-84,68	-32,82	229,60
C ₃ H ₆ (г), пропен	+20,42	+62,78	267,05
C ₃ H ₆ (г), циклопропан	+53,30	+104,45	237,55
C ₃ H ₈ (г), пропан	-103,85	-23,49	269,91
C ₄ H ₈ (г), 1-бутен	-0,13	+71,39	305,71
C ₄ H ₈ (г), <i>цис</i> -2-бутен	-6,99	+65,95	300,94
C ₄ H ₈ (г), <i>транс</i> -2-бутен	-11,17	+63,06	296,59
C ₄ H ₁₀ (г), бутан	-126,15	-17,03	310,23
C ₅ H ₁₂ (г), пентан	-146,44	-8,20	348,40
C ₆ H ₆ (г)	+82,93	+129,72	269,31
C ₆ H ₆ (ж)	+49,0	+124,3	173,3
C ₆ H ₁₂ (г), циклогексан	-123,14	+31,91	298,35
C ₆ H ₁₄ (г), гексан C ₆ H ₅ CH ₃ (г), толуол C ₈ H ₈ (г), стирол	-167,19	-0,07	388,51
C ₈ H ₁₀ (г), этилбензол	+50,0	+122,10	320,77
C ₈ H ₁₈ (г), октан	+147,22	+213,89	345,21
C ₁₀ H ₈ (тв), нафталин	-29,79	+130,70	360,56

Окончание таблицы 2

1	2	3	4
$CCl_4(z)$	-100,42	-58,23	310,12
Спирты и фенолы			
CH_3OH (ж)	-238,66	-166,27	126,8
CH_3OH (г)	-200,66	-161,96	239,81
C_2H_5OH (ж)	-277,69	-174,78	160,7
C_2H_5OH (г)	-235,10	-168,49	282,70
C_6H_5OH (ТВ)	-164,85	-50,21	144,01
Карбоновые кислоты			
$HCOOH$ (ж)	-424,72	-361,35	128,95
CH_3COOH (ж)	-484,5	-389,9	159,8
$CH_3CO_2^-$ (aq)	-486,01	-369,31	86,6
C_6H_5COOH (ТВ)	-385,1	-245,3	167,6
Альдегиды и кетоны			
$HCHO$ (г)	-115,90	-109,94	218,77
CH_3CHO (г)	-166,19	-128,86	250,3
CH_3COCH_3 (г)	-217,57	-153,05	294,93
Взрывчатые вещества			
$C_6H_2CH_3(NO_2)_3$	-514,1	-	-
CH_3NO_2 (г)	-113,1	-	-
$C_3H_5O_3(NO_2)_3$ (ж)	-234,0	-	-
$C(CH_2ONO_2)_4$ (ТВ)	-345,7	-	-
$C_6H_2(NO_2)_3OH$ (ТВ)	54,3	-	-
$C_3H_6N_6O_6$ (ТВ)	89,0	-	-

Стандартные электродные потенциалы металлических электродов E^0 298 К

Электрод	Электродная реакция	E^0 , В
Li ⁺ /Li	Li ⁺ + e ⇌ Li	-3,045
K ⁺ /K	K ⁺ + e ⇌ K	-2,925
Ba ²⁺ /Ba	Ba ²⁺ + 2e ⇌ Ba	-2,906
Ca ²⁺ /Ca	Ca ²⁺ + 2e ⇌ Ca	-2,866
Na ⁺ /Na	Na ⁺ + e ⇌ ⇌ Na	-2,714
La ³⁺ /La	La ³⁺ + 3e ⇌ La	-2,522
Mg ²⁺ /Mg	Mg ²⁺ + 2e ⇌ Mg	-2,363
Be ²⁺ /Be	Be ²⁺ + 2e ⇌ Be	-1,847
Al ³⁺ /Al	Al ³⁺ + 3e ⇌ Al	-1,662
Ti ²⁺ /Ti	Ti ²⁺ + 2e ⇌ Ti	-1,628
V ²⁺ /V	V ²⁺ + 2e ⇌ V	-1,186
Mn ²⁺ /Mn	Mn ²⁺ + 2e ⇌ Mn	-1,180
Cr ²⁺ /Cr	Cr ²⁺ + 2e ⇌ Cr	-0,913
Zn ²⁺ /Zn	Zn ²⁺ + 2e ⇌ Zn	-0,763
Cr ³⁺ /Cr	Cr ³⁺ + 3e ⇌ Cr	-0,744
Ga ³⁺ /Ga	Ga ³⁺ + 3e ⇌ Ga	-0,529
Fe ²⁺ /Fe	Fe ²⁺ + 2e ⇌ Fe	-0,44
Cd ²⁺ /Cd	Cd ²⁺ + 2e ⇌ Cd	-0,403
In ³⁺ /In	In ³⁺ + 3e ⇌ In	-0,34
Tl ⁺ /Tl	Tl ⁺ + e ⇌ Tl	-0,336
Co ²⁺ /Co	Co ²⁺ + 2e ⇌ Co	-0,277
Ni ²⁺ /Ni	Ni ²⁺ + 2e ⇌ Ni	-0,25
Mo ³⁺ /Mo	Mo ³⁺ + 3e ⇌ Mo	-0,2
Sn ²⁺ /Sn	Sn ²⁺ + 2e ⇌ Sn	-0,136
Pb ²⁺ /Pb	Pb ²⁺ + 2e ⇌ Pb	-0,126
Fe ³⁺ /Fe	Fe ³⁺ + 3e ⇌ Fe	-0,036
Pt H ⁺ /H ₂	2H ⁺ + 2e ⇌ H ₂	0,00
Bi ³⁺ /Bi	Bi ³⁺ + 3e ⇌ Bi	+0,215
Cu ²⁺ /Cu	Cu ²⁺ + 2e ⇌ Cu	+0,337
Cu ⁺ /Cu	Cu ⁺ + e ⇌ Cu	+0,521
Hg ₂ ²⁺ /Hg	Hg ₂ ²⁺ + 2e ⇌ Hg	+0,792
Ag ⁺ /Ag	Ag ⁺ + e ⇌ Ag	+0,8
Os ²⁺ /Os	Os ²⁺ + 2e ⇌ Os	+0,85
Hg ²⁺ /Hg	Hg ²⁺ + 2e ⇌ Hg	+0,854
Pd ²⁺ /Pd	Pd ²⁺ + 2e ⇌ Pd	+0,987

Окончание таблицы 1

Электрод	Электродная реакция	E^0 , В
Pt^{2+}/Pt	$\text{Pt}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Pt}$	+1,200
Au^{3+}/Au	$\text{Au}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Au}$	+1,498
Au^+/Au	$\text{Au}^+ + e \rightleftharpoons \text{Au}$	+1,691

**Константы ионизации ($K_{\text{дисс}}$) некоторых кислот и оснований
в водных растворах при 298 К**

ЭЛЕКТРОЛИТ	$K_{\text{дисс}}$	ЭЛЕКТРОЛИТ	$K_{\text{дисс}}$
Азотистая кислота HNO_2	$4 \cdot 10^{-4}$	Олово (II) гидроксид Sn(OH)_2 K_2	$1,0 \cdot 10^{-12}$
Алюминия гидроксид Al(OH)_3 K_3	$1,38 \cdot 10^{-9}$	Свинца гидроксид Pb(OH)_2 K_1 K_2	$9,6 \cdot 10^{-4}$ $3 \cdot 10^{-8}$
Аммония гидроксид NH_4OH	$1,8 \cdot 10^{-5}$	Селенистая кислота H_2SeO_3 K_1 K_2	$1,3 \cdot 10^{-3}$ $3,2 \cdot 10^{-9}$
Борная кислота H_3BO_3 K_1 K_2 K_3	$5,8 \cdot 10^{-10}$ $1,8 \cdot 10^{-13}$ $1,6 \cdot 10^{-14}$	Селеноводород H_2Se K_1 K_2	$1,7 \cdot 10^{-4}$ $1 \cdot 10^{-11}$
Бромноватистая кислота HOBr	$2,1 \cdot 10^{-9}$	Сернистая кислота H_2SO_3 K_1 K_2	$1,6 \cdot 10^{-2}$ $6,3 \cdot 10^{-8}$
Водород пероксида H_2O_2 K_1	$2,0 \cdot 10^{-12}$	Сероводород H_2S K_1 K_2	$6 \cdot 10^{-8}$ $1 \cdot 10^{-14}$
Железа(II) гидро- ксид Fe(OH)_2 K_2	$1,3 \cdot 10^{-4}$	Теллуристая кислота H_2TeO_3 K_1 K_2	$2,7 \cdot 10^{-3}$ $1,8 \cdot 10^{-8}$
Железа(III) гидро- ксид Fe(OH)_3 K_2 K_3	$1,82 \cdot 10^{-11}$ $1,35 \cdot 10^{-12}$	Теллуриводородная кислота H_2Te K_1 K_2	$2,3 \cdot 10^{-3}$ $1 \cdot 10^{-11}$
Иодноватистая кислота HOI	$2,3 \cdot 10^{-11}$	Угльная кислота H_2CO_3 K_1 K_2	$4,5 \cdot 10^{-7}$ $4,7 \cdot 10^{-11}$
Кадмия гидроксид Cd(OH)_2 K_2	$5 \cdot 10^{-3}$	Уксусная кислота CH_3COOH	$1,8 \cdot 10^{-5}$
Кремневая кислота H_2SiO_3 K_1 K_2	$2,2 \cdot 10^{-10}$ $1,6 \cdot 10^{-12}$	Хлорноватистая кислота HOCl	$5 \cdot 10^{-8}$
Магния гидроксид Mg(OH)_2 K_1	$3,0 \cdot 10^{-3}$	Фосфорная кислота H_3PO_4 K_1 K_2 K_3	$7,1 \cdot 10^{-3}$ $6,2 \cdot 10^{-8}$ $5 \cdot 10^{-13}$
Марганца гидроксид Mn(OH)_2 K_2	$5 \cdot 10^{-4}$	Фосфористая кислота H_3PO_3 K_1 K_2	$3,1 \cdot 10^{-2}$ $1,6 \cdot 10^{-7}$
Меди гидроксид Cu(OH)_2 K_2	$3,4 \cdot 10^{-7}$	Фтороводородная кислота HF	$6,6 \cdot 10^{-4}$
Муравьиная кислота HCOOH	$1,8 \cdot 10^{-4}$	Цинка гидроксид Zn(OH)_2 K_1 K_2	$4,4 \cdot 10^{-5}$ $1,5 \cdot 10^{-9}$
Мышьяковая кислота H_3AsO_4 K_1 K_2 K_3	$5,6 \cdot 10^{-3}$ $1,7 \cdot 10^{-7}$ $3,0 \cdot 10^{-12}$	Циановодород HCN	$6,2 \cdot 10^{-10}$
Никеля гидроксид Ni(OH)_2 K_2	$2,5 \cdot 10^{-5}$	Щавелевая кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ K_1 K_2	$5,6 \cdot 10^{-2}$ $5,4 \cdot 10^{-5}$

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Основная:

1. Глинка, Н.Л. Общая химия: учебник / Н.Л. Глинка – М. : Издательство Юрайт; ИД Юрайт, 2011. – 886 с.
2. Глинка Н.Л. Общая химия: учеб. пособие /Н.Л. Глинка – М. : Издательство стер. —М. : Издательство Кнорус, 2013. – 752 с.

Дополнительная:

1. Волков, А.И. Справочник по общей и неорганической химии / А.И. Волков, И.М. Жарский. —Мн. : Издательство Букмастер, 2013. – 224 с.
2. Глинка, Н. Л. Задачи и упражнения по общей химии : учеб. пособие для вузов / Н. Л. Глинка. —М. : Издательство стер. Кнорус, 2011. – 240 с.
3. Денисов, В.В. Общая и неорганическая химия: учеб. пособие // Денисов, В.В. и др.; под ред. В.В. Денисова, В.М. Таланова; гриф Межд.А. —М. : Издательство Феникс, 2013. – 575 с.
4. Земский Г.Т. Физико-химические и огнеопасные свойства органических химических соединений. (Справочник в двух книгах). Кн.1., Кн.2./ Г.Т. Земский. —М.: ФГУ ВНИИПО МЧС России, 2009. – 502с., 458с.
5. Общая и неорганическая химия. Современный курс : учеб. пособие для бакалавров и специалистов / И. В. Росин, Л. Д. Томина. —М. : Издательство Юрайт, 2012. — 1338 с.
6. Общая и неорганическая химия. Лабораторный практикум : учеб. пособие для бакалавров и специалистов / С. С. Бабкина, И. В. Росин, Л. Д. Томина [и др.]. — М. : Издательство Юрайт, 2012. — 481 с.
7. Салем Р.Р., Шароварников А.Ф. Общая химия. Учебное пособие. — М. : Издательство Феникс, 2012. – 472 с.
8. Физическая химия : учебник для бакалавров / Н. С. Кудряшева, Л. Г. Бондарева. — М. : Издательство Юрайт, 2012. — 340 с.
9. Интернет-ресурсы:
 - <http://www.hemi.nsu.ru> – Основы химии. Электронный учебник;
 - <http://www.chem.km.ru> – Мир химии. (Образовательный сайт, содержащий теоретические сведения по различным разделам химии, справочные таблицы);
 - <http://lib.inorg.chem.msu.ru>. – Материалы по общей химии: основные понятия химии, строение атома, химическая связь.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	С. 3
ОБЩИЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ.....	4
Тема 1. Основные понятия и законы неорганической и органической химии	6
Тема 2. Строение атома. Химическая связь .	18
Тема 3. Периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева. Окисление и восстановление	28
Тема 4. Элементы неорганической химии. Классы неорганических соединений	43
Тема 5. Химические системы: растворы	52
Тема 6. Электрохимические системы	71
Тема 7. Химические системы: термодинамика и кинетика	87
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	106
Приложение 1. Варианты заданий для выполнения контрольной работы.....	106
Приложение 2. Важнейшие фундаментальные постоянные. Международная система единиц (СИ). Производные единицы системы СИ.....	109
Приложение 3. Электроотрицательность химических элементов по Полингу.....	111
Приложение 4. Растворимость веществ	112
Приложение 5. Термодинамические характеристики некоторых веществ при 298 К	120
Приложение 6. Стандартные электродные потенциалы металлических электродов E ⁰ 298 К.....	125
Приложение 7. Константы ионизации (K _{дисс}) некоторых кислот и оснований в водных растворах при 298 К	127
СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	128

Составители:
Лебедева Наталья Шаимльевна
Чеснокова Любовь Николаевна
Петров Андрей Вячеславович
Кузнецов Владимир Васильевич
Потёмкина Ольга Владимировна

Химия: Задания для выполнения контрольной работы №1

В учебном пособии в конспективной форме рассмотрены основные теории, законы, правила и положения разделов «Введение в общую химию», «Элементы физической химии» дисциплины «Химия». Пособие содержит методические рекомендации по выполнению контрольной работы №1 для слушателей ФЗО (специальность 280705.65 «Пожарная безопасность»), задания для выполнения контрольной работы. Рассмотрены примеры решения типовых задач по дисциплине, приведены некоторые справочные данные, необходимые для иллюстрации изложенного учебного материала пособия и для решения задач контрольной работы.

Рекомендуется слушателям факультета заочного обучения, курсантам и студентам ОО, обучающимся по специальности 280705.65, направлению подготовки бакалавра «Техносферная безопасность», профилям 280706.62 «Пожарная безопасность», 280707.62 «Защита в чрезвычайных ситуациях».

Редактор: Ю.В. Шмелева

Подписано в печать

2013

Формат 60x84 1/16

Заказ №

Тираж 50 экз.

Бумага писчая

Отделение организации научных исследований

Ивановского института ГПС МЧС России,
153040, г. Иваново, пр. Строителей, 33.