

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
ВЯТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Химический факультет

Кафедра общей химии

А.В. Ковалевский, В.И. Вшивцев, С.В. Жуковин

ХИМИЯ

Учебное пособие
по решению типовых задач.
Контрольные задания
для студентов-заочников
нехимических специальностей

Утверждено Ученым советом
Вятского государственного
университета в качестве
учебного пособия

Киров 2009

Печатается по решению редакционно-издательского совета
Вятского государственного университета

УДК 54(07)
К 561

ИНПИ ВятГУ У 000373

Рецензент: профессор кафедры химии ВГГУ Е.А. Шишкин

Ковалевский А.В. Химия: Учебное пособие по решению типовых задач.
Контрольные задания по самостоятельной работе / А.В. Ковалевский, В.И.
Вшивцев, С.В. Жуковин. Киров: Издательство ВятГУ, 2009. – 98 с.

Настоящее учебное пособие разработано в соответствии с Государственным стандартом высшего профессионального образования по инженерно-техническим (нехимическим) специальностям для студентов заочного обучения всех нехимических специальностей. Издание второе, исправленное.

Печатается в авторской редакции

Подписано в печать

Бумага офсетная.

Заказ №

Тираж 100+3

Текст напечатан с оригинал-макета, предоставленного авторами.

Усл. печ.л.

Печать матричная.

Бесплатно

610 000, г. Киров, ул. Московская, 36.

Оформление обложки, изготовление – ПРИП ВятГУ.

Лицензия ПД № 01124 от 24.06.01 г.

© Вятский государственный университет, 2009

© А.В. Ковалевский, 2009

© В.И. Вшивцев, 2009

© С.В. Жуковин, 2009

Оглавление

ЦЕЛЬ ИЗУЧЕНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ «ХИМИЯ»	4
ПРОГРАММА КУРСА «ХИМИЯ»	4
КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ ДЛЯ ЭКЗАМЕНА (ЗАЧЕТА)	7
ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ	9
СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ СОСТАВА РАСТВОРА	9
I. Массовая доля	9
II. Молярная концентрация	11
III. Молярная концентрация эквивалента	12
IV. Молярная концентрация	15
V. Титр раствора	16
КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ	18
СТРОЕНИЕ АТОМА	21
ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ	24
ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ	29
ТЕРМОХИМИЯ	29
ЭНТАЛЬПИЙНЫЙ И ЭНТРОПИЙНЫЙ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССОВ	32
ПОНЯТИЕ ОБ ЭНЕРГИИ ГИББСА	34
КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ	38
ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ	40
КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ	46
ИОННО-МОЛЕКУЛЯРНЫЕ (ИОННЫЕ) РЕАКЦИИ ОБМЕНА	49
КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ	55
ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ	57
КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ	61
ЭЛЕКТРОДНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ, ЭЛЕКТРОДВИЖУЩИЕ СИЛЫ	64
КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ	70
КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ	74
ЭЛЕКТРОЛИЗ	77
КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ	79
ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ. ПОЛИМЕРЫ	82
КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ	86
КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ	88
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	90
Приложение	91
ТАБЛИЦА ВАРИАНТОВ КОНТРОЛЬНЫХ ЗАДАНИЙ	91

ЦЕЛЬ ИЗУЧЕНИЯ ДИСЦИПЛИНЫ «ХИМИЯ»

Целью изучения данной дисциплины в вузе является формирование у студентов фундаментальных знаний по теоретическим основам химии, а также отчетливых и прочных представлений об основных и практически важных химических свойствах простых веществ и их соединений. Знание химии необходимо для плодотворной творческой деятельности современного специалиста любого направления. Современный инженер должен использовать в своей работе новейшие достижения химии и активно участвовать в разработке новых материалов путем выдвижения перед химиками конкретных задач.

Одной из основных задач курса является формирование современного научного представления о материи и ее формах, о веществе и его строении, о механизме превращения химических соединений.

ПРОГРАММА КУРСА «ХИМИЯ»

1. Введение

Предмет общей химии. Материя, формы существования материи: вещество и поле. Простое вещество и химический элемент.

2. Основные химические понятия и стехиометрические законы

Атом, молекула, эквивалент. Моль. Молярная масса. Закон сохранения массы вещества, закон постоянства состава, закон эквивалентов, закон Авогадро.

3. Строение атома. Периодический закон и периодическая система Д.И. Менделеева

Ядерная модель атома Резерфорда. Строение атома водорода по Бору. Представление о квантах энергии. Понятие о корпускулярно-волновой природе электрона. Электронное облако и атомная орбиталь. Квантовые числа, их физический смысл. s-, p-, d-, f- орбитали. Размещение электронов в атомах. Принцип

Паули, принцип наименьшей энергии, правило Гунда, правило Клечковского. Электронные формулы атомов. Периодический закон и строение атома. Структура периодической системы. Определение химических свойств элементов по их положению в периодической системе. Энергия ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность.

4. Химическая связь и строение молекул

Типы химической связи. Метод валентных связей. Основные параметры химической связи (энергия, длина, направленность, насыщенность). Механизмы образования ковалентной связи. Гибридизация орбиталей и пространственная структура молекул. Полярная и неполярная связь. Понятие об ионной связи.

5. Элементы химической термодинамики

Понятие о внутренней энергии и энтальпии. Закон Гесса, стандартные теплоты образования химических соединений и применение их для расчетов. Энтропия, энергия Гиббса.

6. Химическая кинетика и химическое равновесие

Скорость химической реакции и ее зависимость от различных факторов. Закон действующих масс. Константа скорости реакции. Зависимость скорости реакции от температуры. Активные молекулы. Энергия активации. Катализ гомогенный и гетерогенный.

Обратимые реакции. Химическое равновесие. Принцип смещения равновесия Ле-Шателье.

7. Общие свойства растворов

Общая характеристика растворов. Физические и химические процессы при растворении. Теория растворов Менделеева. Тепловые явления при растворении. Способы выражения состава растворов. Осмотическое давление. Понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения растворов. Законы Вант-Гоффа и Рауля.

8. Растворы электролитов

Особенности применения к ним законов Рауля и Вант-Гоффа. Теория электролитической диссоциации. Роль растворителя. Зависимость диссоциации электролита от характера химических связей в молекуле.

Степень диссоциации, ее зависимость от концентрации. Сильные и слабые электролиты. Константа диссоциации слабых электролитов. Ионные реакции и ионно-молекулярные уравнения реакций.

Электролитическая диссоциация воды. Ионное произведение воды. Водородный показатель рН. Гидролиз солей. Типы гидролиза солей.

9. Окислительно-восстановительные реакции

Окисление – восстановление. Степень окисления. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций.

10. Вопросы электрохимии. Гальванические элементы. Электролиз

Понятие об электродных потенциалах. Стандартный электродный потенциал. Ряд стандартных электродных потенциалов. Гальванические элементы. ЭДС. Уравнение Нернста. Химические источники электрической энергии. Аккумуляторы.

Электролиз как процесс, обратный работе гальванического элемента. Последовательность разряда частиц на электродах. Электролиз с нерастворимыми и растворимыми анодами. Законы Фарадея. Практическое применение электролиза.

11. Коррозия и защита металлов

Основные виды коррозии: химическая и электрохимическая. Основные методы защиты металлов от коррозии.

12. Органические соединения. Полимеры

Классификация органических соединений. Углеводороды и галогенопроизводные. Кислород и азотсодержащие органические соединения.

Понятие об органических полимерах. Методы синтеза органических полимеров. Пластмассы.

Важнейшие полимеры и пластмассы, применяемые в хозяйстве.

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ ДЛЯ ЭКЗАМЕНА (ЗАЧЕТА)

1. Роль химии в развитии основных отраслей промышленности.
2. Основные стехиометрические законы химии. Границы их применимости.
3. Волновые свойства электрона. Квантовые числа, их физический смысл.
4. Строение электронных оболочек атомов. Принципы Паули и наименьшей энергии. Правило Гунда.
5. Энергия ионизации атомов и сродство к электрону. Электроотрицательность.
6. Периодический закон, периодическая система Менделеева – периоды, ряды, группы с точки зрения строения атома.
7. Описание химической связи методом ВС. Механизмы образования ковалентной связи.
8. Свойства ковалентной связи: энергия, насыщенность, направленность. π - и σ - связи.
9. Гибридизация орбиталей. Строение молекул.
10. Внутренняя энергия, энтальпия. Закон Гесса.
11. Энергия Гиббса и ее изменение при химических процессах.
12. Скорость химических реакций. Понятие об активных молекулах. Энергия активации.
13. Зависимость скорости реакции от различных факторов: концентрации, температуры, катализаторов.
14. Обратимые реакции. Химическое равновесие.
15. Константа химического равновесия. Принцип Ле-Шателье.
16. Общая характеристика и классификация растворов. Способы выражения состава растворов.
17. Осмотическое давление. Закон Вант-Гоффа.

18. Понижение давления пара над раствором, повышение температуры кипения, понижение температуры замерзания растворов. Законы Рауля.

19. Растворы электролитов. Отклонения от законов Рауля и Вант-Гоффа для растворов электролитов.

20. Электролитическая диссоциация, ее причины.

21. Степень электролитической диссоциации, ее зависимость от концентрации. Сильные и слабые электролиты.

22. Константа диссоциации слабых электролитов. Ступенчатая диссоциация.

23. Ионные реакции обмена.

24. Электролитическая диссоциация воды. Ионное произведение воды. Водородный показатель pH.

25. Гидролиз солей.

26. Окислительно-восстановительные реакции.

27. Понятие об электродном потенциале. Стандартный электродный потенциал. Ряд стандартных электродных потенциалов.

28. Уравнение Нернста. Гальванические элементы.

29. Аккумуляторы.

30. Электролиз. Последовательность разряда частиц на электродах. Перенапряжение. Законы электролиза. Применение электролиза.

31. Коррозия металлов. Вопросы экономики, связанные с коррозией металлов. Химическая и электрохимическая коррозия.

32. Методы защиты металлов от коррозии.

33. Источники органических веществ. Классификация органических соединений.

34. Полимеры, методы получения полимеров.

35. Полимеры, применяемые в народном хозяйстве.

36. Жесткость воды. Методы умягчения воды.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ СОСТАВА РАСТВОРА

Состав раствора определяется количеством растворенного вещества и растворителя. Существует несколько способов количественного выражения состава растворов. Рассмотрим наиболее часто применяемые способы в химической практике.

I. Массовая доля показывает, какую часть от данной массы раствора составляет масса растворенного вещества. Это безразмерная величина, выражающаяся в долях единицы (ω) или в процентах ($\omega \%$), она определяется по формуле:

$$\omega = \frac{m_{p.v-va}}{m_{p-ra}} \text{ или}$$

$$\omega\% = \frac{m_{p.v-va}}{m_{p-ra}} \cdot 100\%,$$

где $m_{p.v-va}$ – масса растворенного вещества,

m_{p-ra} – масса раствора.

Например, раствор серной кислоты с массовой долей H_2SO_4 20% – это раствор, в 100 г которого содержится 20 г кислоты и 80 г воды. Если известен объем раствора, то, зная плотность этого раствора, можно найти его массу по формуле

$$m_{p-ra} = V \cdot \rho,$$

где V – объем раствора, мл;

ρ – плотность раствора, г/мл.

Кроме того, масса раствора может быть найдена как сумма масс растворенного вещества ($m_{p.v-va}$) и растворителя ($m_{p-ля}$):

$$m_{p-ра} = m_{p.v-ва} + m_{p-ля}.$$

Пример 1. Какова массовая доля раствора, полученного в результате растворения 200 г Na_2SO_4 в 550 г воды?

Решение. Определяем массу раствора:

$$m_{p-ра} = m(Na_2SO_4) + m(H_2O),$$

$$m_{p-ра} = 200 + 550 = 750 \text{ (г)}.$$

Найдем массовую долю полученного раствора:

$$\omega\% = \frac{m(Na_2SO_4)}{m_{p-ра}} \cdot 100\%,$$

$$\omega\% = \frac{200 \cdot 100\%}{750} = 26,6\%,$$

Пример 2. Сколько граммов H_2SO_4 необходимо для приготовления 2 л 20%-ного раствора серной кислоты ($\rho = 1,143$ г/моль)?

Решение. Находим массу раствора, который требуется приготовить:

$$m_{p-ра} = V \cdot \rho = 1,143 \cdot 2000 = 2286 \text{ (г)}.$$

Определим массу H_2SO_4 , необходимую для приготовления данного раствора:

$$m_{\text{р-ра}} = \frac{\omega\% \cdot m_{\text{р-ра}}}{100\%},$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{20\% \cdot 2286}{100} = 457,2 \text{ (г)}.$$

II. Молярная концентрация.

Молярная концентрация $C_{(x)}$ выражается числом молей растворенного вещества, содержащегося в 1 л раствора. Единица измерения – моль/л. Молярная концентрация может быть рассчитана по формуле

$$C_{(x)} = \frac{m_{\text{р.в-ва}}}{M_{(X)} \cdot V} \text{ или}$$

$$C_{(x)} = \frac{v_{(X)}}{V},$$

где x – вещество;

$M_{(x)}$ – молярная масса растворенного вещества, г/моль;

V – объем раствора, л;

$m_{\text{р.в-ва}}$ – масса растворенного вещества, г;

$v_{(x)}$ – количество растворенного вещества, моль.

Пример 3. В 2 л раствора фосфорной кислоты содержится 38 г H_3PO_4 .

Вычислить молярную концентрацию раствора.

Решение. Вычисляем молярную массу H_3PO_4 :

$$M(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1 \cdot 3 + 31 + 16 \cdot 4 = 98 \text{ (г/моль)}.$$

Находим молярную концентрацию раствора:

$$C_{(X)} = \frac{m_{p.в-ва}}{M_{(X)} \cdot V},$$

$$C(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{38}{98 \cdot 2} = 0,194 \text{ (моль/л)}.$$

III. Молярная концентрация эквивалента (эквивалентная концентрация или устаревшее название – нормальная концентрация).

$C_{(1/Z_{(X)})}$ показывает число молей эквивалента растворенного вещества, содержащегося в 1 л раствора. Единица измерения – моль/л.

$$C_{(1/Z_{(X)})} = \frac{n_{(X)}}{V} \text{ или}$$

$$C_{(1/Z_{(X)})} = \frac{m_{(X)}}{M_{\text{Э}(X)} \cdot V},$$

где $n_{(X)}$ – число молей эквивалента растворенного вещества;

$M_{\text{Э}(X)}$ – молярная масса эквивалента растворенного вещества, г/моль;

$m_{(X)}$ – масса растворенного вещества, г;

V – объем раствора, л;

$1/Z$ – фактор эквивалентности ($f_{\text{ЭКВ.}}$).

Фактор эквивалентности – это число, обозначающее, какая доля реальной частицы вещества эквивалентна одному иону водорода в данной кислотно-основной реакции или одному электрону в данной окислительно-восстановительной реакции. Фактор эквивалентности может равняться единице или может быть меньше ее.

Например:

$$f_{\text{экв}}(\text{HCl}) = 1;$$

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

$$f_{\text{экв}} = 1/Z,$$

где Z – число эквивалентности.

Масса 1 моля эквивалента элемента называется его **молярной массой эквивалента** и численно равна относительной массе эквивалента, выраженной в граммах на моль. Молярная масса эквивалента равна произведению фактора эквивалентности на молярную массу вещества:

$$M_{\text{э(х)}} = f_{\text{экв}} \cdot M_{(\text{х})} = \frac{M_{(\text{X})}}{Z}$$

Для определения числа эквивалентности Z необходимо учитывать класс неорганического вещества и тип протекающей химической реакции. Так, для гидроксидов Z определяется числом гидроксильных групп, т.е. кислотностью, например:

$$M_{\text{э}}(\text{Al}(\text{OH})_3) = \frac{M(\text{Al}(\text{OH})_3)}{3} = \frac{78}{3} = 26 \text{ (г/моль)}.$$

Для кислот Z определяется числом ионов водорода, способных замещаться на ионы металла, т.е. основностью кислоты, например:

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

Для солей Z определяется произведением валентности металла на число атомов металла, например:

$$M_3(\text{CaCl}_2) = \frac{M(\text{CaCl}_2)}{2 \cdot 1} = \frac{111}{2} = 55,5 \text{ (г/моль)}.$$

Если известна молярная концентрация раствора $C_{(x)}$, то молярная концентрация эквивалента $C_{(1/Z \cdot x)}$ может быть найдена по формуле

$$C_{(1/Z(x))} = C_{(x)} \cdot Z.$$

Пример 4. Сколько граммов Na_2SO_4 потребуется для приготовления 2 л раствора с молярной концентрацией эквивалента 0,4 моль/л? Чему равна молярная концентрация этого раствора?

Решение. Определим молярную массу эквивалентов соли Na_2SO_4 .

$$M_3(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{M(\text{Na}_2\text{SO}_4)}{2 \cdot 1} = \frac{142}{2} = 71 \text{ (г/моль)}.$$

Используя формулу для расчета молярной концентрации эквивалента

$$C_{(1/Z(x))} = \frac{m_{\text{р.в-ва}}}{M_{\text{Э}(x)} \cdot V},$$

находим массу Na_2SO_4 :

$$m(\text{Na}_2\text{SO}_4) = C_{1/Z}(\text{Na}_2\text{SO}_4) \cdot M_3(\text{Na}_2\text{SO}_4) \cdot V = 0,4 \cdot 71 \cdot 2 = 56,8 \text{ (г)}.$$

Молярная концентрация этого раствора составляет

$$C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{C_{1/Z}(\text{Na}_2\text{SO}_4)}{Z} = \frac{0,4}{2} = 0,2 \text{ (моль/л)}.$$

Пример 5. 20,0 мл раствора хлорида калия реагируют с 23,53 мл раствора нитрата серебра, молярная концентрация эквивалента которого равна 0,02 моль/л. Вычислить молярную концентрацию эквивалента раствора хлорида калия?

Решение. По закону эквивалентов объемы реагирующих растворов обратно пропорциональны их молярным концентрациям эквивалентов:

$$\frac{V(KCl)}{V(AgNO_3)} = \frac{C_{1/Z}(AgNO_3)}{C_{1/Z}(KCl)},$$

$$C_{1/Z}(KCl) = \frac{23,53 \cdot 0,02}{20} = 0,023 \text{ (моль/л)}$$

IV. Молярная концентрация (C_m) выражается числом молей растворенного вещества, содержащихся в 1000 г растворителя. Единица измерения – моль/кг.

$$C_m = \frac{m_{p.v-ва} \cdot 1000}{M(X) \cdot m_{p-ля}},$$

где $m_{p-ля}$ – масса растворителя.

Пример 6. Определить молярную концентрацию раствора, содержащего 54 г глюкозы $C_6H_{12}O_6$ в 250 г воды.

Решение. Зная молярную массу глюкозы:

$$M(C_6H_{12}O_6) = 12 \cdot 6 + 1 \cdot 12 + 16 \cdot 6 = 180 \text{ (г/моль)}, \text{ находим}$$

$$C_m = \frac{m(C_6H_{12}O_6) \cdot 1000}{M(C_6H_{12}O_6) \cdot m(H_2O)},$$

$$C_m = \frac{54 \cdot 1000}{180 \cdot 250} = 1,2 \text{ (моль/ 1000 г H}_2\text{O)}.$$

Пример 7. Определить молярную концентрацию 10%-ного водного раствора этилового спирта C_2H_5OH .

Решение. Находим молярную массу этилового спирта:

$$M(C_2H_5OH) = 12 \cdot 2 + 5 + 16 + 1 = 46 \text{ (г/моль)}.$$

В условии дана массовая доля растворенного вещества, что позволяет в формуле для расчета C_m использовать числа единиц массы растворенного вещества (10 ед.м. C_2H_5OH) и растворителя (90 ед.м. H_2O):

$$C_m = \frac{m(C_2H_5OH) \cdot 1000}{M(C_2H_5OH) \cdot m(H_2O)} = \frac{10 \cdot 1000}{46 \cdot 90} = 2,4 \text{ (моль/1000 г H}_2\text{O)}.$$

V. Титр раствора показывает, какая масса вещества содержится в растворе объемом 1 мл.

Зная молярную концентрацию эквивалента раствора ($C_{1/z}$) и молярную массу эквивалента растворенного вещества ($M_э$), титр легко найти по формуле

$$T = \frac{C_{1/z} \cdot M_э}{1000}.$$

Часто необходимо уметь переводить от одного выражения состава раствора к другому.

Пример 8. К 1 л раствора гидроксида калия с массовой долей КОН 10% и плотностью 1,092 г/мл прилили 0,5 л раствора гидроксида калия с массовой долей КОН 5% и плотностью 1,045 г/мл. Объем смеси довели до 2 л. Вычислите молярную концентрацию полученного раствора.

Решение. Масса одного литра 10%-ного раствора КОН $1,092 \text{ г/мл} \cdot 1000 \text{ мл} = 1092 \text{ г}$. Масса второго раствора КОН равна $500 \text{ мл} \cdot 1,045 \text{ г/мл} = 522,5 \text{ г}$ КОН. В этих растворах содержится

$$0,1 \cdot 1092 = 109,2 \text{ г КОН,}$$

$$522,5 \cdot 0,05 = 26,125 \text{ г КОН.}$$

В общем объеме полученного раствора (2 л) содержание КОН составляет $109,2 + 26,125 = 135,325 \text{ г}$. Отсюда молярная концентрация этого раствора

$$C(\text{КОН}) = \frac{135,325}{2 \cdot 56,1} = 1,2 \text{ моль/л,}$$

где 56,1 г/моль – молярная масса КОН.

Пример 9. Какой объем раствора серной кислоты плотностью 1,84 г/мл с массовой долей H_2SO_4 96% потребуется для приготовления 3 л раствора с молярной концентрацией эквивалента 0,4 моль/л?

Решение. Молярная масса эквивалента

$$\text{H}_2\text{SO}_4 = \frac{M}{2} = \frac{98,08}{2} = 49,04 \text{ г/моль.}$$

Для приготовления 3 л раствора с молярной концентрацией эквивалента 0,4 моль/л требуется $49,04 \cdot 0,4 \cdot 3 = 58,848$ г H_2SO_4 . Масса 1 мл 96%-ной кислоты 1,84 г. В этом растворе содержится $1,84 \cdot 96/100 = 1,766$ г H_2SO_4 . Следовательно, для приготовления 3 л раствора с молярной концентрацией эквивалента 0,4 моль/л надо взять $58,848/1,766 = 33,32$ мл этой кислоты.

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

1. Вычислите молярную концентрацию и молярную концентрацию эквивалента раствора хлорида кальция плотностью 1,178 г/мл с массовой долей CaCl_2 20%.

2. Чему равна молярная концентрация эквивалента раствора гидроксида натрия плотностью 1,328 г/мл с массовой долей NaOH 30%? К 1 л этого раствора прилили 5 л воды. Вычислите массовую долю NaOH в полученном растворе.

3. К 3 л раствора азотной кислоты с массовой долей HNO_3 10% и плотностью 1,054 г/мл прибавили 5 л раствора азотной кислоты с массовой долей HNO_3 2% и плотностью 1,009 г/мл. Вычислите массовую долю HNO_3 и молярную концентрацию в полученном растворе, объем которого 8 л.

4. Вычислите молярную концентрацию эквивалента и молярную концентрацию раствора азотной кислоты с массовой долей HNO_3 20,8% и плотностью 1,12 г/мл. Сколько граммов кислоты содержится в 4 л этого раствора?

5. Вычислите молярную концентрацию и молярную концентрацию эквивалента раствора хлорида алюминия с массовой долей AlCl_3 16% и плотностью 1,149 г/мл.

6. Сколько и какого вещества останется в избытке, если к 75 мл раствора H_2SO_4 с молярной концентрацией эквивалента 0,3 моль/л прибавить 125 мл раствора KOH с молярной концентрацией эквивалента 0,2 моль/л?

7. Для осаждения в виде AgCl всего серебра, содержащегося в 100 мл раствора AgNO_3 , потребовалось 50 мл раствора HCl с молярной концентрацией эк-

вивалента $0,2$ моль/л. Какова молярная концентрация эквивалента раствора AgNO_3 ? Какая масса AgCl выпала в осадок?

8. Какой объем раствора соляной кислоты с массовой долей HCl 20% и плотностью $1,10$ г/мл требуется для приготовления 1 л раствора кислоты с массовой долей HCl $10,17\%$ и плотностью $1,05$ г/мл?

9. Смешали 10 мл раствора азотной кислоты с массовой долей HNO_3 10% плотностью $1,056$ г/мл и 100 мл раствора азотной кислоты с массовой долей HNO_3 30% плотностью $1,184$ г/мл. Вычислите массовую долю HNO_3 в полученном растворе.

10. Какой объем раствора гидроксида калия плотностью $1,538$ г/мл с массовой долей KOH 50% требуется для приготовления 3 л раствора гидроксида калия плотностью $1,048$ г/мл с массовой долей KOH 6% ?

11. Какой объем раствора карбоната натрия с массовой долей Na_2CO_3 10% и плотностью $1,105$ г/мл требуется для приготовления 5 л раствора карбоната натрия с массовой долей Na_2CO_3 2% и плотностью $1,02$ г/мл?

12. На нейтрализацию 31 мл раствора щелочи с молярной концентрацией эквивалента $0,16$ моль/л требуется 217 мл раствора H_2SO_4 . Чему равны молярная концентрация эквивалента и титр раствора H_2SO_4 ?

13. Какой объем раствора кислоты молярной концентрацией эквивалента $0,3$ моль/л требуется для нейтрализации раствора, содержащего $0,32$ г NaOH в 40 мл?

14. На нейтрализацию 1 л раствора, содержащего $1,4$ г KOH , требуется 50 мл раствора кислоты. Вычислите молярную концентрацию эквивалента раствора кислоты.

15. Какая масса HNO_3 содержалась в растворе, если на нейтрализацию его потребовалось 35 мл раствора NaOH с молярной концентрацией эквивалента $0,4$ моль/л? Каков титр раствора NaOH ?

16. Какую массу NaNO_3 нужно растворить в 400 г воды, чтобы приготовить раствор нитрата натрия с массовой долей NaNO_3 20% ?

17. Смешали 300 г раствора хлорида натрия с массовой долей NaCl 20% и 500 г раствора хлорида натрия с массовой долей NaCl 40%. Чему равна массовая доля соли в полученном растворе?

18. Смешали 247 г раствора серной кислоты с массовой долей H_2SO_4 62% и 145 г раствора серной кислоты с массовой долей H_2SO_4 18%. Какова массовая доля H_2SO_4 в полученном растворе?

19. Из 700 г раствора серной кислоты с массовой долей H_2SO_4 60% выпариванием удалили 200 г воды. Чему равна массовая доля H_2SO_4 в оставшемся растворе?

20. Из 10 кг раствора соли с ее массовой долей 20% при охлаждении выделилось 400 г соли. Чему равна массовая доля соли охлажденного раствора?

СТРОЕНИЕ АТОМА

Пример 1. Что такое квантовые числа? Какие значения они могут принимать?

Решение. Движение электрона в атоме носит вероятностный характер. Околоядерное пространство, в котором с наибольшей вероятностью (0,9-0,95) может находиться электрон, называется атомной орбиталью (АО). Атомная орбиталь, как любая геометрическая фигура, характеризуется тремя параметрами (координатами), получившими название квантовых чисел (n , l , m_l). Квантовые числа принимают не любые, а определенные, дискретные (прерывные) значения. Соседние значения квантовых чисел различаются на единицу. Квантовые числа определяют размер (n), форму (l) и ориентацию (m_l) атомной орбитали в пространстве. Занимая ту или иную атомную орбиталь, электрон образует электронное облако, которое у электронов одного и того же атома может иметь различную форму. Формы электронных облаков аналогичны АО. Их также называют электронными или атомными орбиталями. Электронное облако характеризуется четырьмя квантовыми числами (n , l , m_l и m_s). Эти квантовые числа связаны с физическими свойствами электрона, и число n (главное квантовое число) характеризует энергетический (квантовый) уровень электрона: число l (орбитальное) – момент количества движения (энергетический подуровень), число m_l (магнитное) – магнитный момент, m_s – спиновое число. Спин электрона возникает за счет вращения его вокруг собственной оси. Электроны в атоме должны отличаться хотя бы одним квантовым числом (принцип Паули), поэтому в АО могут находиться не более двух электронов, отличающихся своими спинами ($m_s = \pm 1/2$). В табл.1 приведены значения и обозначения квантовых чисел, а также число электронов на соответствующем энергетическом уровне и подуровне.

Пример 2. Составьте электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 16 и 22. Покажите распределение электронов этих атомов по квантовым (энергетическим) ячейкам.

Решение. Электронные формулы отображают распределение электронов в атоме по энергетическим уровням, подуровням (атомным орбиталям). Электронная конфигурация обозначается группами символов $n l^x$, где n – главное квантовое число; l – орбитальное квантовое число (вместо него указывают соответствующее буквенное обозначение – s, p, d, f); x – число электронов в данном подуровне (орбитали). При этом следует учитывать, что электрон занимает тот энергетический подуровень, на котором он обладает наименьшей энергией – меньшая сумма $n + l$ (правило Клечковского). Последовательность заполнения энергетических уровней и подуровней следующая:

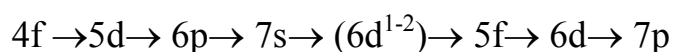
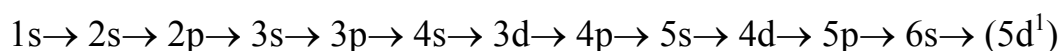
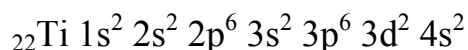
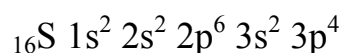


Таблица 1

Значения квантовых чисел и максимальное число электронов на квантовых уровнях и подуровнях

Квантовый уровень				Магнитное квантовое число m_l	Число квантовых состояний (орбиталей)		Максимальное число электронов	
обозначение	главное квантовое число n	обозначение	орбитальное квантовое число l		в подуровне $(2l+1)$	в уровне n^2	в подуровне $2(2l+1)$	в уровне $2n^2$
K	1	s	0	0	1	1	2	2
L	2	s	0	0	1	4	2	8
		p	1	-1 0; +1	3		6	
M	3	s	0	0	1		2	
		p	1	-1 0; +1	3	9	6	18
		d	2	-2; -1 0; +1; +2	5		10	
N	4	s	0	0	1		2	
		p	1	-1 0; +1	3		6	
		d	2	-2; -1 0; +1; +2	5	16	10	32
		f	3	-3; -2; -1 0; +1; +2; +3	7		14	

Так как число электронов в атоме того или иного элемента равно его порядковому номеру в таблице Д.И.Менделеева, то для элементов № 16 (серы) и № 22 (титан) электронные формулы имеют вид



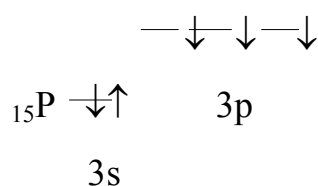
Электронная структура атома может быть также изображена в виде схем размещения электронов в квантовых (энергетических) ячейках, которые являются схематическим изображением атомных орбиталей (АО). Квантовую ячейку обозначают в виде прямоугольника □, кружка O или линейки —, а электроны в этих ячейках обозначают стрелками. В каждой квантовой ячейке может быть не более двух электронов с противоположными спинами $\downarrow\uparrow$, $\downarrow\uparrow$, $\downarrow\uparrow$. В данном пособии применяют линейки. Орбитали данного подуровня заполняются сначала по одному электрону с одинаковыми спинами, а затем по второму электрону с противоположными спинами (правило Хунда) (обычно указывают внешний слой и предвнешний – если d-элемент):



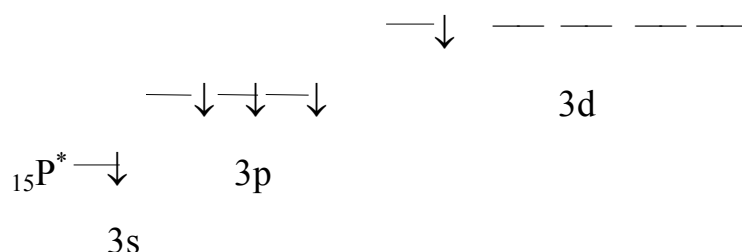
ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ

Пример 1. Какую валентность, обусловленную неспаренными электронами (спинвалентность), может проявлять фосфор в нормальном и возбужденном (*) состояниях?

Решение. Распределение электронов внешнего энергетического уровня фосфора $...3s^2 3p^3$ (учитывая правило Хунда, $3s^2 3p_x 3p_y 3p_z$) по квантовым ячейкам имеет вид



Атомы фосфора имеют свободные d-орбитали, поэтому возможен переход одного 3s-электрона в 3d-состояние:



Отсюда валентность (спинвалентность) фосфора в нормальном состоянии равна трем, а в возбужденном – пяти.

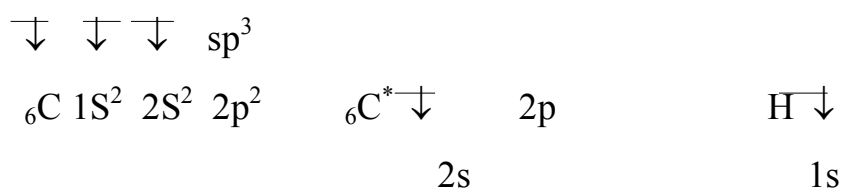
Пример 2. Что такое гибридизация валентных орбиталей? Какое строение имеют молекулы типа AB_n , если связь в них образуется за счет sp , sp^2 , sp^3 – гибридизация орбиталей атома А?

Решение. Теория валентных связей (ВС) предполагает участие в образовании ковалентных связей не только “чистых” АО, но и “смешанных”, так называемых гибридных, АО. При гибридизации первоначальная форма и энергии

орбиталей (электронных облаков) взаимно изменяются и образуются орбитали (облака) новой одинаковой формы и одинаковой энергии. Число гибридных орбиталей равно числу исходных. Ответ на поставленный вопрос отражен в табл. 2.

Пример 3. Как метод ВС описывает образование химических связей между атомами углерода и водорода в молекуле метана?

Решение. Атом углерода в невозбужденном и возбужденном состояниях:



В образовании связей в атоме участвуют электроны второго энергетического уровня: один s-электрон и три p-электрона, которые занимают четыре равноценных гибридных орбитали (sp^3 -гибридизация), располагающиеся под углом 109° . Молекула CH_4 -тетраэдр.

Таблица 2

Гибридизация орбиталей и пространственная конфигурация молекул

Тип молекулы	Исходные орбитали атома А	Тип гибридизации	Число гибридных орбиталей атома А	Пространственная конфигурация молекулы
AB_2	s+p	sp	2	Линейная
AB_3	s+p+p	sp^2	3	Треугольная
AB_4	s+p+p+p	sp^3	4	Тетраэдрическая
AB_5	s+p+p+p+d	sp^3d	5	Бипирамида
AB_6	s+p+p+p+d+d	sp^3d^2	6	Октаэдр

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

21. а) Напишите электронную формулу атома элемента с порядковым номером 28. Покажите распределение электронов этого атома по квантовым ячейкам. К какому электронному семейству относится этот элемент?

б) Как метод валентных связей (ВС) объясняет строение молекулы воды?

22. а) Напишите электронную формулу атома элемента с порядковым номером 26. Покажите распределение электронов этого атома по квантовым ячейкам. К какому электронному семейству относится этот элемент?

б) Какую ковалентную связь называют полярной? Что служит количественной мерой полярности ковалентной связи? Исходя из значений электроотрицательности атомов соответствующих элементов, определите, какая из связей: HI , ICl , BrF – наиболее полярна.

23. а) Какое максимальное число электронов могут занимать s-, p-, d-, f-орбитали данного энергетического уровня? Почему?

б) Какой способ образования ковалентной связи называют донорно-акцепторным? Какие химические связи имеются в ионе BF_4^- ? Укажите донор и акцептор.

24. а) Напишите электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 25 и 34. К какому электронному семейству относится каждый из этих атомов?

б) Как метод валентных связей (ВС) объясняет линейное строение молекулы BeCl_2 ?

25. а) Какие орбитали атомов заполняются электронами раньше:

4s или 3d; 5s или 4p? Почему?

б) Какую ковалентную связь называют σ -связью и какую π -связью? Разберитесь на примере молекулы азота.

26. а) Напишите электронные формулы ионов S^{2-} и Ca^{2+} .

б) Как метод валентных связей (ВС) объясняет тетраэдрическое строение молекулы CCl_4 ?

27. а) Какие орбитали атома заполняются раньше: $4d$ или $5s$; $6s$ или $5p$? Почему?

б) Как метод валентных связей (ВС) объясняет треугольное строение молекулы BF_3 ?

28. а) Сколько атомных орбиталей содержит третий энергетический уровень?

б) Что называют электрическим моментом диполя? Какая из молекул HCl , HBr , HI имеет наибольший момент диполя?

29. а) Пользуясь правилом Хунда, расположите электроны по орбиталям для атома железа.

б) Как метод валентных связей (ВС) объясняет пирамидальное строение молекулы NF_3 ?

30. а) Напишите электронную формулу атома элемента с порядковым номером 40. Сколько свободных d -орбиталей у атома этого элемента?

б) Как метод валентных связей (ВС) объясняет угловое строение молекулы H_2S ?

31. а) Напишите электронные формулы ионов F^- и Mn^{2+} .

б) Как метод валентных связей (ВС) объясняет тетраэдрическое строение молекулы SiF_4 ?

32. а) Напишите электронную формулу атома элемента с порядковым номером 15. Чему равен максимальный спин p -электронов у атома этого элемента?

б) Какую химическую связь называют водородной? Между молекулами каких веществ она образуется? Почему H_2O и HF , имея меньшую молекулярную массу, плавятся и кипят при более высоких температурах, чем их аналоги?

33. а) Напишите электронную формулу атома элемента с порядковым номером 23. Сколько свободных d -орбиталей в атоме этого элемента?

б) Каков тип гибридизации электронных облаков в молекуле AlF_3 ? Какую пространственную конфигурацию имеет эта молекула?

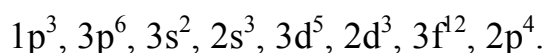
34. а) Какие элементы в периодической системе называются s-, p-, d- и f-элементами? Приведите примеры.

б) Какой тип гибридизации электронных облаков в молекуле PF_5 ? Какую пространственную конфигурацию имеет эта молекула?

35. а) Структура валентного электронного слоя атома элемента выражается $\dots 5s^2 5p^5$; $\dots 4d^5 5s^2$. Определите номера этих элементов.

б) Какие силы молекулярного взаимодействия называют ориентационными, индукционными и дисперсионными?

36. а) Среди приведенных ниже электронных конфигураций укажите невозможные и объясните причину невозможности их реализации:



б) Какой тип гибридизации атомных орбиталей серы осуществляется при образовании молекулы SF_6 ? Какую пространственную конфигурацию имеет эта молекула?

37. а) Напишите электронную формулу атома элемента с порядковым номером 24, учитывая, что происходит “провал” одного 4s-электрона на 3d-подуровень. Чему равен максимальный спин d-электронов у атома этого элемента?

б) Как метод валентных связей (ВС) объясняет пирамидальное строение молекулы PH_3 ?

38. а) Квантовые числа для электронов внешнего энергетического уровня атомов некоторого элемента имеют следующие значения: $n = 4$, $l = 0$, $m = 0$, $m_s = 1/2$. Напишите электронную формулу атома этого элемента.

б) Как метод валентных связей объясняет пирамидальное строение молекулы PF_3 ?

39. а) В чем заключается принцип Паули? Может ли быть на каком-нибудь подуровне атома p^7 или d^{12} -электронов? Почему?

б) Как метод валентных связей объясняет пирамидальное строение молекулы NH_3 ?

40. а) Составьте электронную формулу атома элемента с порядковым номером 42, учитывая, что происходит “провал” одного $5s$ -электрона на $4d$ -подуровень. К какому электронному семейству относится этот элемент?

б) Как метод валентных связей объясняет тетраэдрическое строение молекулы SiH_4 ?

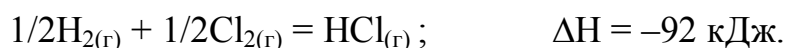
ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

К важнейшим величинам, характеризующим химические системы, относятся энтальпия H , энтропия S и энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал) G . Все эти величины являются функциями состояния, т.е. зависят только от начального и конечного состояний системы, но не зависят от пути реакции.

ТЕРМОХИМИЯ

Термохимия занимается изучением тепловых эффектов химических процессов, которые протекают либо с выделением, либо с поглощением теплоты. Первые называются **экзотермическими**, вторые – **эндотермическими**. Количество выделенной или поглощенной теплоты называют **тепловым эффектом процесса**. Вместо этого термина используют также термин “**изменение энтальпии**” или просто “**энтальпия**” процесса. $\Delta H = H_2 - H_1$, где 1 и 2 – начальное и конечное состояния системы. Химические уравнения, в которых указан тепловой эффект реакции, называются термохимическими. Тепловой эффект ΔH считают положительным для эндотермических процессов и отрицательным – для экзотермических. Значение ΔH реакции указывают после уравнения реакции (через точку с запятой). Значение ΔH относят к числу молей веществ, уча-

ствующих в реакции, которое указывают стехиометрическими коэффициентами (часто они бывают дробными). Кроме того, в термохимических уравнениях отмечают состояние веществ (жидкое, газообразное, твердое). Если специально не оговорено, то ΔH приводится для стандартной температуры и стандартного давления. Между системами реагентов и конечных продуктов ставят знак равенства, а не стрелку. Слово “моль” в единицах измерения кДж/моль опускают, так как ΔH относится не к одному молю, если стехиометрический коэффициент не равен единице:



Основной закон термохимии был сформулирован русским ученым Гессом в 1940 г: **если из данных исходных веществ можно различными способами получить заданные конечные продукты, то независимо от путей их получения суммарный тепловой эффект будет одним и тем же.** Из закона Гесса вытекают два важных вывода:

- тепловой эффект реакции равен сумме теплот образования продуктов реакции за вычетом суммы теплот образования исходных веществ;
- тепловой эффект реакции равен сумме теплот сгорания исходных веществ за вычетом суммы теплот сгорания продуктов реакции.

Первое следствие имеет общее значение, второе важно для органических соединений.

Под **теплотой (энтальпией) образования** обычно понимают тепловой эффект образования одного моля вещества из простых веществ, устойчивых при 25⁰С и 1 атм.

Стандартная энтальпия образования вещества (ΔH^0) – это изменение энтальпии в процессе образования данного вещества в стандартном состоянии

из термодинамически устойчивых форм простых веществ, также находящихся в стандартном состоянии.

Для многих веществ стандартные теплоты образования известны и сведены в таблицы. Составление таких таблиц упрощает расчеты, так как путем комбинации нескольких сот известных величин можно получить значения ΔH для десятка тысяч реакций, не прибегая к эксперименту.

Пример. Рассчитайте стандартное изменение энтальпии реакции



пользуясь стандартными теплотами образования реагирующих веществ. Сколько теплоты выделится (поглотится) при разложении карбоната бария количеством вещества 15 моль?

Решение.

$$\Delta H^0_{\text{х.р}} = \Delta H^0 [\text{BaO}_{(\text{тв})}] + \Delta H^0 [\text{CO}_{2(\text{г})}] - \Delta H^0 [\text{BaCO}_{3(\text{тв})}].$$

Пользуясь табличными данными, получаем:

$$\Delta H^0_{\text{х.р}} = -557,6 + (-393,3) - (-1217,6) = 266,7 \text{ (кДж/моль)}.$$

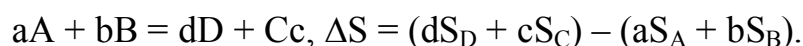
При разложении 15 молей BaCO_3 поглотится $15 \cdot 266,7 = 4000$ (кДж).

Состоянию простых веществ всегда соответствует $\Delta H^0 = 0$. Кроме того, при алгебраическом суммировании теплот следует учитывать стехиометрические коэффициенты в химических уравнениях.

ЭНТАЛЬПИЙНЫЙ И ЭНТРОПИЙНЫЙ ФАКТОРЫ ПРОЦЕССОВ

Направление, в котором самопроизвольно протекает химическая реакция, определяется двумя факторами. С одной стороны, система стремится перейти в состояние с наименьшей энтальпией. С другой стороны, система стремится к беспорядку. Мерой неупорядоченности системы является энтропия (S). Она растет при плавлении или возгонке твердого вещества, при кипении жидкости, т.е. при переходе вещества из состояния с меньшей энергией в состояние с большей энергией. Ростом энтропии сопровождается химическое взаимодействие, протекающее с увеличением объема. Наоборот, все процессы, связанные с увеличением упорядоченности, например отвердевание, конденсация, связаны с уменьшением энтропии. Уменьшением энтропии сопровождается и химическая реакция, протекающая с уменьшением объема, например полимеризация.

Изменение энтропии ΔS в химических реакциях вычисляют как разность между энтропиями конечного и начального состояний. Например, для реакции, протекающей в системе



При расчете ΔS следует иметь в виду, что для простых веществ $S \neq 0$ (в отличие от ΔH). Единицей измерения энтропии является Дж/моль·К.

Энтропия в стандартном состоянии называется стандартной и обозначается S^0 . Эти значения сведены в табл. 3.

Пример 1. Вычислите изменение энтропии для реакции, протекающей по уравнению



и объясните полученный результат.

Решение. Согласно изложенному выше

$$\Delta S = S(\text{C}_2\text{H}_2) + 3S(\text{H}_2) - 2S(\text{CH}_4)$$

Воспользуемся табличными данными:

$$\Delta S = 200,9 + 3 \cdot 130,4 - 2 \cdot 186,0 = 220 \text{ (Дж/моль}\cdot\text{К)}.$$

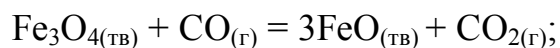
$\Delta S > 0$. Возрастание энтропии в данном примере связано с увеличением объема системы.

Поскольку ΔH измеряется в кДж/ моль, а ΔS – кДж/моль·К, то для количественного сопоставления этих тенденций нужно выразить характеризующие их факторы в одинаковых единицах измерения. Такое преобразование можно осуществить, умножив ΔS на T , учитывая, что в величине $T\Delta S$ оба сомножителя выражают стремление к беспорядку.

Произведение $T\Delta S$ (кДж/моль) является энтропийным фактором процесса, а ΔH (кДж/моль) – энтальпийным фактором. В состоянии равновесия две тенденции – стремление частиц к объединению в более крупные агрегаты и, наоборот, их стремление к дезагрегации одинаковы, т.е. энтальпийный ΔH и энтропийный $T\Delta S$ факторы компенсируют друг друга. При этом справедливо равенство $\Delta H = T\Delta S$.

Это равенство является условием термодинамического равновесия системы. Из этого условия всегда можно рассчитать температуру, при которой начнется тот или иной процесс.

Пример 2. Рассчитайте, при какой температуре начнется реакция восстановления Fe_3O_4 , протекающая по уравнению:



$\Delta H = +34,2$ кДж/моль, если изменение энтропии в данном процессе $\Delta S = 31,02$ Дж/моль·К.

Решение. Исходим из условия, что $\Delta H = T\Delta S$. Отсюда: $T = \Delta H/\Delta S$. Подставим значения ΔH и ΔS :

$$T = \frac{34,2 \text{ кДж} / \text{моль}}{0,03102 \text{ кДж} / \text{моль} \cdot \text{К}} = 1102,4 \text{ К.}$$

ПОНЯТИЕ ОБ ЭНЕРГИИ ГИББСА

Для решения вопроса о возможности протекания реакции недостаточно обладать “химической интуицией”. Необходим количественный критерий принципиальной осуществимости реакции. Химические процессы характеризуются своим потенциалом, который уменьшается в самопроизвольно протекающих реакциях. Этот потенциал называют изобарно-изотермическим потенциалом или просто изобарным потенциалом. Его обозначают буквой G в честь американского ученого Гиббса, который ввел в термодинамику эту функцию. В его же честь эту величину принято также называть энергией Гиббса.

Условием принципиальной осуществимости процесса, т.е. возможности самопроизвольного протекания реакции, является неравенство $\Delta G < 0$, где ΔG – убыль изобарного потенциала.

Подобно энтальпии H энергию Гиббса G определить нельзя. Однако можно точно измерить разность ΔG для различных процессов. Для вычисления зна-

чения ΔG реакции применим метод расчета, аналогичный способу вычисления ΔH и ΔS реакции.

Например, для процесса $aA + bB = cC + dD$ имеем

$$\Delta G = [d\Delta G(D) + c\Delta G(C)] - [a\Delta G(A) + b\Delta G(B)].$$

При этом, как и для ΔH , значения ΔG простых веществ равны нулю.

Величина ΔG связана с ΔH и ΔS соотношением

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

Изменение энергии Гиббса для процессов, в которых каждое вещество находится в стандартном состоянии, принято обозначать ΔG^0 . Эти значения (как и ΔH^0 и S^0) также сведены в табл. 3.

Пример. Может ли в стандартных условиях самопроизвольно протекать в прямом направлении реакция $Fe_2O_{3(тв)} + 3H_{2(г)} = 2Fe_{(тв)} + 3H_2O_{(ж)}$? Задачу решите на основании стандартных теплот образования и абсолютных стандартных энтропий реагирующих веществ.

Решение. Воспользовавшись табличными данными, как показано выше, найдем: $\Delta H^0_{x.p.} = -35,4$ кДж/моль, а $\Delta S^0_{x.p.} = -213,8$ Дж/моль·К.

Подставим эти значения в уравнение

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

$$\Delta G^0 = -35,4 \text{ кДж/моль} - 298(-213,8 \cdot 10^{-3} \text{ кДж/моль}).$$

$$\Delta G^0 = 28,34 \text{ кДж}; \quad \Delta G > 0.$$

Значит, в данных условиях реакция невозможна.

Стандартные термодинамические величины некоторых веществ

Вещество (формула)	Состо- яние	ΔH^0 , кДж/моль	S^0 , Дж/(моль·К)	ΔG^0 , кДж/моль
1	2	3	4	5
BaCO ₃	тв.	-1217,6	112,0	-1138,8
BaO	тв.	-557,6	70,2	-528,4
BeCO ₃	тв.	-1201,1	112,2	-944,8
BeO	тв.	-610,3	14,2	-581,6
C _(графит)	тв.	0,0	5,7	0,0
CO	г.	-110,3	197,7	-137,3
CO ₂	г.	-393,3	213,6	-394,4
CH ₄	г.	-74,8	186,0	-50,79
C ₂ H ₂	г.	226,9	200,9	209,2
C ₂ H ₄	г.	52,3	219,6	
CH ₃ OH	ж.	-238,8	126,9	
C ₂ H ₅ OH	ж.	-277,8	160,8	
CaO	тв.	-634,9	39,7	
Ca(OH) ₂	тв.	-985,0	+83,0	-897,1
CaCO ₃	тв.	-985,6	76,0	-1128,0
Cl ₂	г.	0,0	222,8	0,0
Fe	тв.	0,0	27,2	0,0
FeO	тв.	-266,2	53,9	-244,3
Fe ₂ O ₃	тв.	-821,4	88,9	
Fe ₃ O ₄	тв.	-1116,0	146,3	-1014,2
H ₂	г.	0,0	130,4	0,0
HCl	г.	-92,3	186,4	
H ₂ O	г.	-241,6	188,5	-228,6
H ₂ O	ж.	-285,5	69,8	-237,2
N ₂	г.	0,0	191,4	0,0
NH ₃	г.	-46,0	192,3	
NH ₄ Cl	тв.	-315,2	94,5	
NO	г.	90,3	210,2	86,7
O ₂	г.	0,0	204,8	0,0
PCl ₃	г.	-306,0	311,4	
PCl ₅	г.	-591,5	324,3	
Ti	тв.	0,0	302,6	
TiO ₂	тв.	-940,1	50,1	

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

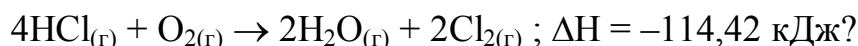
41. Рассчитайте стандартные изменения энтальпии реакции

$\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{тв})} + 3\text{CO}_{(\text{г})} = 2\text{Fe}_{(\text{тв})} + 3\text{CO}_{2(\text{г})}$, пользуясь стандартными теплотами образования реагирующих веществ. Сколько теплоты выделится (поглотится) при образовании железа массой 224 г?

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

43. Вычислите, сколько теплоты выделится при сгорании 165 л ацетилена (нормальные условия), если продуктами сгорания являются диоксид углерода и пары воды.

44. При какой температуре наступит равновесие в системе



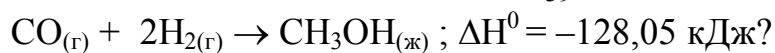
45. Восстановление Fe_3O_4 оксидом углерода идет по уравнению

$\text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{тв})} + \text{CO}_{(\text{г})} = 3\text{FeO}_{(\text{тв})} + \text{CO}_{2(\text{г})}$. Вычислите ΔG^0 и сделайте вывод о возможности самопроизвольного протекания этой реакции при стандартных условиях. Чему равно ΔS^0 в этом процессе?

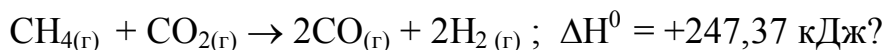
46. Напишите термохимическое уравнение реакции горения одного моля этилового спирта, в результате которой образуются пары воды и диоксид углерода. Вычислите теплоту образования $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{ж})}$, если известно, что при сгорании 11,5 г его выделилось 308,71 кДж теплоты.

47. Чем можно объяснить, что при стандартных условиях невозможна экзотермическая реакция $\text{H}_{2(\text{г})} + \text{CO}_{2(\text{г})} = \text{CO}_{(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$; $\Delta H^0 = -2,85 \text{ кДж}$? Зная тепловой эффект реакции и абсолютные стандартные энтропии соответствующих веществ, определите ΔG^0 этой реакции.

48. При какой температуре наступит равновесие системы



49. При какой температуре наступит равновесие системы



50. На основании стандартных теплот образования и абсолютных стандартных энтропий соответствующих веществ вычислите ΔG^0 реакции, протекающей по уравнению $4\text{NH}_3(г) + 5\text{O}_2(г) = 4\text{NO}(г) + 6\text{H}_2\text{O}(г)$.

Возможна ли эта реакция при стандартных условиях?

51. На основании стандартных теплот образования и абсолютных стандартных энтропий соответствующих веществ вычислите ΔG^0 реакции, протекающей по уравнению $\text{CO}_2(г) + 4\text{H}_2(г) = \text{CH}_4(г) + 2\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$.

Возможна ли эта реакция при стандартных условиях?

52. Вычислите ΔH^0 , ΔS^0 и ΔG^0 реакции, протекающей по уравнению $\text{Fe}_2\text{O}_3(тв) + 3\text{H}_2(г) = 2\text{Fe}_{(тв)} + 3\text{H}_2\text{O}(г)$. Возможна ли реакция восстановления Fe_2O_3 водородом при 500 К и 2000 К?

53. Какие из карбонатов BeCO_3 или BaCO_3 можно получить по реакции взаимодействия соответствующих оксидов с CO_2 ? Какая реакция идет наиболее энергично? Вывод сделайте, вычислив ΔG^0 реакций.

54. При получении одного моля эквивалента гидроксида кальция из $\text{CaO}_{(тв)}$ и $\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$ выделяется 32,53 кДж теплоты. Напишите термохимическое уравнение этой реакции и вычислите теплоту образования оксида кальция.

55. На основании стандартных теплот образования и абсолютных стандартных энтропий соответствующих веществ вычислите ΔG^0 реакции, протекающей по уравнению $\text{CO}_{(г)} + 3\text{H}_2(г) = \text{CH}_4(г) + \text{H}_2\text{O}(г)$.

Возможна ли эта реакция при стандартных условиях?

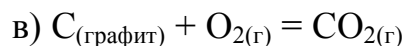
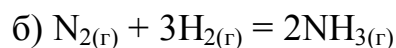
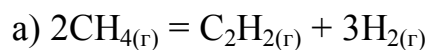
56. Вычислите ΔH^0 , ΔS^0 и ΔG^0 реакции, протекающей по уравнению $\text{TiO}_2(тв) + 2\text{C}_{(графит)} = \text{Ti}_{(тв)} + 2\text{CO}(г)$. Возможна ли реакция восстановления TiO_2 графитом при температурах 1000 К и 3000 К?

57. На основании стандартных теплот образования и абсолютных стандартных энтропий соответствующих веществ вычислите ΔG^0 реакции, протекающей по уравнению $C_2H_{4(g)} + 3O_{2(g)} = 2CO_{2(g)} + 2H_2O_{(ж)}$.

58. Определите, при какой температуре начнется реакция восстановления Fe_3O_4 , протекающая по уравнению $Fe_3O_{4(ТВ)} + CO_{(г)} = 3FeO_{(ТВ)} + CO_{2(г)}$; $\Delta H^0 = +34,55 \text{ кДж}$.

59. Вычислите, при какой температуре начнется диссоциация пентахлорида фосфора, протекающая по уравнению $PCl_{5(г)} = PCl_{3(г)} + Cl_{2(г)}$; $\Delta H^0 = +92,59 \text{ кДж}$.

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



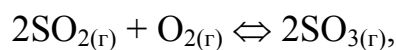
Почему в этих реакциях $\Delta S^0 > 0$, $\Delta S^0 < 0$, $\Delta S^0 \approx 0$?

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Химическая кинетика занимается изучением скорости химической реакции и ее зависимости от концентрации реагирующих веществ, температуры и других факторов.

Зависимость скорости реакции от концентрации выражается законом действующих масс: **скорость химической реакции прямопропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых с показателем степени, равным коэффициенту перед формулой данного вещества в стехиометрическом уравнении реакции.**

Пример 1. Во сколько раз изменится скорость прямой и обратной реакций в системе



если объем газовой смеси уменьшить в три раза?

Решение. Обозначим концентрации всех веществ: $[\text{SO}_2] = a$, $[\text{O}_2] = b$, $[\text{SO}_3] = c$. Согласно закону действующих масс скорости прямой и обратной реакций до изменения объема:

$$v_{\text{пр}} = k_1 \cdot a^2 \cdot b \quad \text{и}$$

$$v_{\text{обр}} = k_2 \cdot c^2.$$

После уменьшения объема гомогенной системы в три раза концентрация каждого из реагирующих веществ увеличится в три раза: $[\text{SO}_2] = 3a$, $[\text{O}_2] = 3b$, $[\text{SO}_3] = 3c$. При новых концентрациях скорости прямой и обратной реакций будут равны:

$$v'_{\text{пр}} = k_1 \cdot (3a)^2 \cdot 3b = 27 k_1 \cdot a^2 \cdot b$$

$$\text{и } v'_{\text{обр}} = k_2 \cdot (3c)^2 = 9 k_2 \cdot c^2.$$

Отсюда:

$$\frac{v'_{\text{пр}}}{v_{\text{пр}}} = \frac{27 \cdot k_1 \cdot a^2 \cdot b}{k_1 \cdot a^2 \cdot b} = 27$$

$$\frac{v'_{\text{обр}}}{v_{\text{обр}}} = \frac{9 \cdot k_2 \cdot c^2}{k_2 \cdot c^2} = 9$$

Следовательно, скорость прямой реакции увеличилась в 27 раз, а обратной – только в 9 раз.

Зависимость скорости реакции от температуры выражается **эмпирическим правилом Вант-Гоффа** по формуле:

$$v_{t_2} = v_{t_1} \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$

где v_{t_1} – скорость реакции при температуре t_1 ;

v_{t_2} – скорость реакции при температуре t_2 ;

γ – температурный коэффициент скорости реакции.

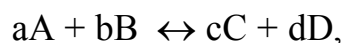
Пример 2. Вычислите, во сколько раз увеличится скорость реакции, протекающей в газовой фазе, при повышении температуры от 30^0 до 70^0C , если температурный коэффициент скорости реакции равен 2.

Решение. Согласно правилу Вант-Гоффа:

$$v_{t_2} = v_{t_1} \cdot 2^{\frac{70-30}{10}} = v_{t_1} \cdot 2^4 = 16v_{t_1}$$

Следовательно, скорость реакции v_{t_2} при температуре 70^0C больше скорости реакции v_{t_1} при температуре 30^0C в 16 раз.

Для обратимой реакции, протекающей по схеме:



скорости прямой и обратной реакций равны:

$$v_{\text{пр}} = k_1 [A]^a \cdot [B]^b \text{ и}$$

$$v_{\text{обр}} = k_2 [C]^c \cdot [D]^d.$$

С течением времени обратимые реакции приходят к равновесию, т.е. к такому состоянию системы, когда скорости прямой и обратной реакций становятся равными, т.е. $v_{\text{пр}} = v_{\text{обр}}$ или

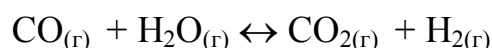
$$k_1 [A]^a \cdot [B]^b = k_2 [C]^c \cdot [D]^d, \text{ отсюда}$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} = K_p,$$

где K_p – константа химического равновесия.

В случае гетерогенных систем выражение для константы равновесия упрощается: в него не входят концентрации твердых фаз.

Пример 3. Константа равновесия гомогенной системы



при некоторой температуре равна 1. Вычислите концентрации всех веществ при равновесии, если исходные концентрации $[\text{CO}]_{\text{исх}}=3$ моль/л, $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{исх}}=2$ моль/л.

Решение. При равновесии скорости прямой и обратной реакций равны, а отношение констант этих скоростей постоянно и называется константой равновесия данной системы:

$$v_{\text{пр}} = k_1 [\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}] ;$$

$$v_{\text{обр}} = k_2 [\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2];$$

$$K_p = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]}{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}.$$

В условии задачи даны исходные концентрации, тогда как в выражение K_p входят только равновесные концентрации всех веществ системы. Предположим, что к моменту равновесия концентрация $[\text{CO}_2]_p = x$ моль/л. Согласно уравнению системы, число молей образовавшегося водорода при этом будет также x моль/л. По столько же молей расходуется CO и H_2O для образования по x молей CO_2 и H_2 . Следовательно, равновесные концентрации всех четырех веществ составят: $[\text{CO}_2]_p = [\text{H}_2]_p = x$ моль/л; $[\text{CO}]_p = (3 - x)$ моль/л; $[\text{H}_2\text{O}]_p = (2 - x)$ моль/л. Зная константу равновесия, находим значение x , а затем исходные концентрации всех веществ:

$$1 = \frac{x \cdot x}{(3 - x)(2 - x)};$$

$$x^2 = 6 - 2x - 3x + x^2; \quad 5x = 6; \quad x = 1,2 \text{ моль/л.}$$

Таким образом, искомые равновесные концентрации:

$$[\text{CO}_2]_p = 1,2 \text{ моль/л,}$$

$$[\text{H}_2]_p = 1,2 \text{ моль/л,}$$

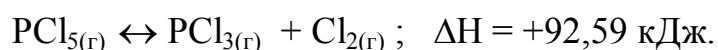
$$[\text{CO}]_p = 3 - 1,2 = 1,8 \text{ моль/л,}$$

$$[\text{H}_2\text{O}]_p = 2 - 1,2 = 0,8 \text{ моль/л.}$$

Направление смещения равновесия реакции определяется принципом Ле Шателье-Брауна: **если на систему, находящуюся в равновесии, производится какое-либо воздействие, то в системе возникают процессы, препятствующие**

щие этому воздействию. Так, увеличение концентрации исходных веществ смещает равновесие реакции в сторону уменьшения их концентрации, т.е. в сторону образования продуктов реакции. При увеличении давления равновесие смещается в сторону реакции, идущей с уменьшением давления, т.е. в сторону образования меньшего числа молей газообразных веществ. Повышение температуры вызывает смещение равновесия в сторону эндотермической реакции.

Пример 4. Эндотермическая реакция разложения пентахлорида фосфора протекает по уравнению



Как надо изменить а) температуру; б) давление; в) концентрации всех реагентов, чтобы сместить равновесие в сторону прямой реакции – разложения PCl_5 ?

Решение. Смещением или сдвигом химического равновесия называют изменение равновесных концентраций реагирующих веществ в результате изменения одного из условий реакции. Направление, в котором сместилось равновесие, определяется по принципу Ле-Шателье: а) так как реакция разложения PCl_5 эндотермическая ($\Delta H > 0$), то для смещения равновесия в сторону прямой реакции нужно повысить температуру; б) так как в данной системе разложение PCl_5 ведет к увеличению объема (из одной молекулы газа образуются две газообразные молекулы), то для смещения равновесия вправо надо уменьшить давление; в) смещения равновесия в указанном направлении можно добиться как увеличением концентрации PCl_5 , так и уменьшением концентраций PCl_3 , и Cl_2 .

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

61. Окисление серы и ее диоксида протекает по уравнениям:

а) $S_{(к)} + O_2 = 2SO_{2(г)}$ и б) $2SO_{2(г)} + O_2 = 2SO_{3(г)}$. Как изменятся скорости этих реакций, если объемы каждой из систем уменьшить в 4 раза?

62. Напишите выражение для константы равновесия гомогенной системы $N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3$. Как изменится скорость прямой реакции – образования аммиака, если увеличить концентрацию водорода в три раза?

63. Реакция идет по уравнению $N_2 + O_2 = 2NO$. Концентрации исходных веществ до начала реакции были: $[N_2]_{исх} = 0,049$ моль/л; $[O_2]_{исх} = 0,01$ моль/л. Вычислите концентрации этих веществ в момент, когда концентрация оксида азота (II) стала равной 0,005 моль/л.

64. Гомогенный процесс синтеза аммиака идет по схеме $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$. Концентрации участвующих в реакции веществ $[N_2] = 0,80$ моль/л; $[H_2] = 1,5$ моль/л; $[NH_3] = 0,10$ моль/л. Вычислите концентрацию водорода и аммиака в момент, когда концентрация азота стала равной 0,5 моль/л.

65. При некоторой температуре константа скорости реакции, протекающей в гомогенной системе $H_2 + I_2 = 2HI$, равна 0,16. Исходные концентрации реагирующих веществ $[H_2] = 0,04$ моль/л; $[I_2] = 0,05$ моль/л. Вычислите начальную скорость этой реакции и ее скорость, когда $[H_2] = 0,03$ моль/л.

66. Во сколько раз уменьшится скорость реакции, протекающей в газовой фазе, если понизить температуру от $120^{\circ}C$ до $80^{\circ}C$? Температурный коэффициент скорости реакции равен 3.

67. Как изменится скорость реакции, протекающей в газовой фазе, при повышении температуры на $60^{\circ}C$, если температурный коэффициент скорости данной реакции равен 2?

68. В гомогенной системе $CO + Cl_2 \leftrightarrow COCl_2$ равновесные концентрации реагирующих веществ: $[CO] = 0,2$ моль/л; $[Cl_2] = 0,3$ моль/л; $[COCl_2] =$

=1,2 моль/л. Вычислите константу равновесия системы и исходные концентрации хлора и оксида углерода (II).

69. Реакция протекает по схеме $A + 2B \leftrightarrow C$. Равновесные концентрации реагирующих газов: $[A] = 0,06$ моль/л; $[B] = 0,12$ моль/л; $[C] = 0,216$ моль/л. Вычислите константу равновесия системы и исходные концентрации веществ А и В.

70. Гомогенная реакция протекает в системе $A + B \leftrightarrow C + D$. Равновесие установилось при концентрациях веществ: $[B] = 0,05$ моль/л и $[C] = 0,02$ моль/л. Константа равновесия системы равна 0,04. Вычислите исходные концентрации веществ А и В.

71. Константа скорости реакции разложения N_2O , протекающей по уравнению $2N_2O = 2N_2 + O_2$, равна $5 \cdot 10^{-4}$. Начальная концентрация N_2O равна 6 моль/л. Вычислите начальную скорость реакции и ее скорость в момент, когда прореагирует 50% исходного соединения.

72. Напишите выражение для константы равновесия гетерогенной системы $CO_2 + C \leftrightarrow 2CO$. Как изменится скорость прямой реакции – образования оксида углерода (II), если концентрацию оксида углерода (IV) уменьшить в 4 раза? Как следует изменить давление, чтобы повысить выход CO?

73. Реакция протекает в гетерогенной системе $C + H_2O_{(г)} \leftrightarrow CO + H_2$. Напишите выражение для константы равновесия обратной реакции. Как следует изменить концентрации веществ и давление в системе, чтобы сместить равновесие в сторону обратной реакции – образования водяных паров?

74. Равновесие гомогенной системы $4HCl_{(г)} + O_2 \leftrightarrow 2H_2O_{(г)} + 2Cl_{2(г)}$ установилось при следующих концентрациях реагирующих веществ: $[H_2O]_p = 0,14$ моль/л; $[Cl_2]_p = 0,14$ моль/л; $[HCl]_p = 0,20$ моль/л; $[O_2]_p = 0,32$ моль/л. Вычислите исходные концентрации хлороводорода и кислорода.

75. Вычислите константу равновесия прямой реакции, протекающей в гомогенной системе $CO_{(г)} + H_2O_{(г)} \leftrightarrow CO_{2(г)} + H_{2(г)}$, если равновесные концентра-

ции реагирующих веществ равны: $[\text{CO}]_p = 0,004$ моль/л; $[\text{H}_2\text{O}]_p = 0,064$ моль/л; $[\text{CO}_2]_p = 0,016$ моль/л и $[\text{H}_2]_p = 0,016$ моль/л. Чему равны исходные концентрации оксида углерода (II) и воды?

76. Константа равновесия гомогенной системы $\text{CO}_{(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)} \leftrightarrow \text{CO}_{2(г)} + \text{H}_{2(г)}$ при некоторой температуре равна 1. Вычислите равновесные концентрации всех реагирующих веществ, если исходные концентрации оксида углерода (II) и воды равны соответственно 0,10 моль/л и 0,40 моль/л.

77. Реакция протекает в гомогенной системе согласно уравнению $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{NH}_3$. Константа равновесия при некоторой температуре оказалась равной 0,1. Равновесные концентрации водорода и аммиака соответственно равны 0,20 моль/л и 0,08 моль/л. Вычислите равновесную и исходную концентрации азота.

78. Исходные концентрации оксида азота (II) и хлора равны соответственно 0,5 моль/л и 0,2 моль/л. Реакция протекает в гомогенной системе согласно схеме $2\text{NO} + \text{Cl}_2 \leftrightarrow 2 \text{NOCl}$. Вычислите константу равновесия прямой реакции, если известно, что к моменту равновесия прореагировало 20% оксида азота (II).

79. Почему при изменении давления смещается равновесие системы $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{NH}_3$ и не смещается равновесие системы $\text{N}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{NO}$? Ответ мотивируйте на основании расчета скоростей прямой и обратной реакций в этих системах до и после изменения давления. Напишите выражения для констант равновесия каждой из данных систем.

80. При некоторой температуре равновесие гомогенной системы $2\text{NO} + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{NO}_2$ установилось при следующих концентрациях реагирующих веществ: $[\text{NO}]_p = 0,2$ моль/л; $[\text{O}_2]_p = 0,1$ моль/л; $[\text{NO}_2]_p = 0,1$ моль/л. Вычислите константу равновесия и исходные концентрации оксида азота (II) и кислорода.

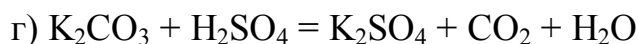
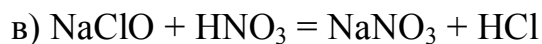
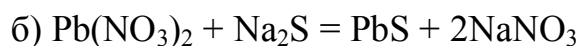
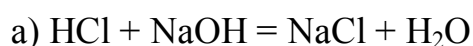
ИОННО-МОЛЕКУЛЯРНЫЕ (ИОННЫЕ) РЕАКЦИИ ОБМЕНА

При решении этого раздела используются данные табл.4.

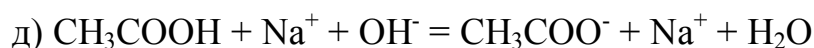
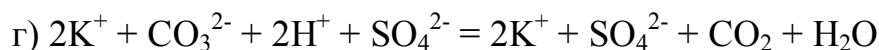
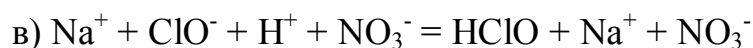
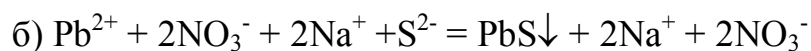
Ионно-молекулярные, или просто ионные, уравнения реакций обмена отражают состояние электролита в растворе. В этих уравнениях сильные растворимые электролиты, поскольку они полностью диссоциированы, записывают в виде ионов, а слабые электролиты, малорастворимые и газообразные вещества записывают в молекулярной форме. К сильным электролитам относятся соли; кислоты: HClO_4 , HClO_3 , HCl , HBr , HI , HMnO_4 , HNO_3 , H_2SO_4 ; основания щелочных и щелочно-земельных металлов: LiOH , NaOH , KOH , RbOH , CsOH , Ca(OH)_2 , Sr(OH)_2 , Ba(OH)_2 , Ra(OH)_2 .

Пример 1. Написать ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия между растворами следующих веществ: а) HCl и NaOH ; б) $\text{Pb(NO}_3)_2$ и Na_2S ; в) NaClO и HNO_3 ; г) K_2CO_3 и H_2SO_4 ; д) CH_3COOH и NaOH .

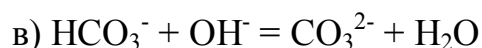
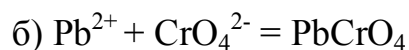
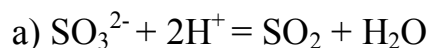
Решение. Запишем уравнения взаимодействия указанных веществ в молекулярном виде:



Отметим, что взаимодействие этих веществ возможно, так как в результате происходит связывание ионов с образованием слабых электролитов (H_2O , HClO), осадка (PbS), газа (CO_2). В реакции (д) два слабых электролита, но так как реакции идут в сторону большего связывания ионов и вода – более слабый электролит, чем уксусная кислота, то равновесие реакции смещено в сторону образования воды. Ионно-молекулярные уравнения:



Пример 2. Составьте молекулярные уравнения реакций, которым соответствуют следующие ионно-молекулярные уравнения:



Решение. В левой части данных ионно-молекулярных уравнений указаны свободные ионы, которые образуются при диссоциации растворимых сильных электролитов, следовательно, при составлении молекулярных уравнений следует исходить из соответствующих растворимых сильных электролитов. Например:

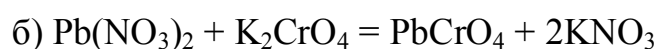
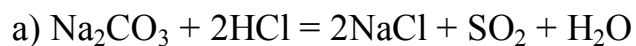


Таблица 4

РАСТВОРИМОСТЬ СОЛЕЙ И ОСНОВАНИЙ В ВОДЕ



Анионы	Катионы																			
	Li ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	Cu ²⁺	Ag ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺	Zn ²⁺	Hg ²⁺	Al ³⁺	Sn ²⁺	Pb ²⁺	Bi ³⁺	Cu ⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	
Cl ⁻	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	-	Р	Р	Р	Р	Р
Br ⁻	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	Р	М	-	Р	Р	Р	Р	Р
I ⁻	Р	Р	Р	-	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Н	-	Р	Р	Р	-	Р
NO ₃ ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
CH ₃ COO ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	-	Р	Р	-	Р
S ²⁻	Р	Р	Р	Н	Н	-	Р	Р	Р	Н	Н	-	Н	Н	Н	-	Н	Н	Н	Н
SO ₃ ²⁻	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	-	-	Н	Н	-	Н	Н	-	Н
SO ₄ ²⁻	Р	Р	Р	Р	М	Р	М	Н	Н	Р	-	Р	Р	Н	-	Р	Р	Р	Р	Р
CO ₃ ²⁻	Р	Р	Р	-	Н	Н	Н	Н	Н	Н	-	-	-	Н	Н	-	Н	Н	-	Н
SiO ₃ ²⁻	Р	Р	-	-	-	Н	Н	Н	Н	Н	-	Н	-	Н	-	-	Н	Н	Н	Н
CrO ₄ ²⁻	Р	Р	Р	Н	Н	Р	М	М	Н	Н	Н	-	-	Н	Н	Р	Н	Н	-	-
PO ₄ ³⁻	Н	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
OH ⁻	Р	Р	Р	Н	-	Н	М	М	Р	Н	-	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н

Р - растворимое, М - малорастворимое, Н - практически нерастворимое вещество, прочерк означает, что вещество не существует или разлагается водой

ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

Химическое обменное взаимодействие ионов растворенной соли с водой, приводящие к образованию слабодиссоциирующих продуктов (молекул слабых кислот или оснований, анионов кислых и катионов основных солей) и сопровождающееся изменением рН среды, называется **гидролизом соли**.

Пример. Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей: а) KCN, б) Na₂CO₃, в) ZnSO₄. Определите реакцию среды растворов этих солей.

Решение. а) Цианид калия KCN – соль слабой одноосновной кислоты HCN и сильного основания KOH. При растворении в воде молекулы KCN полностью диссоциирует на катионы K⁺ и анионы CN⁻. Катионы K⁺ не могут связывать ионы OH⁻ воды, так как KOH – сильный электролит. Анионы же CN⁻ связывают ионы H⁺ воды, образуя молекулы слабого электролита HCN. Соль гидролизуется по аниону. Ионно-молекулярное уравнение гидролиза:



или в молекулярной форме



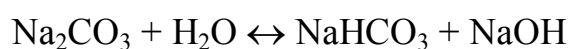
В результате гидролиза в растворе появляется некоторый избыток ионов OH⁻, поэтому раствор KCN имеет щелочную реакцию (рН > 7).

а) Карбонат натрия Na₂CO₃ – соль слабой двух основной кислоты H₂CO₃ и сильного основания. В этом случае ионы соли CO₃²⁻, H⁺ воды, образуют анионы кислой соли HCO₃⁻, а не молекулы H₂CO₃, так как ионы HCO₃⁻ диссоциируют

гораздо слабее, чем молекулы H_2CO_3 . В обычных условиях гидролиз идет по первой ступени. Соль гидролизуется по аниону. Ионно-молекулярное уравнение гидролиза:

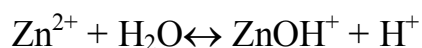


или в молекулярной форме:

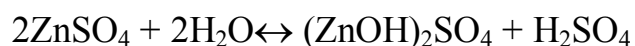


В растворе появляется избыток ионов OH^- , раствор Na_2CO_3 имеет щелочную реакцию ($\text{pH} > 7$).

б) Сульфат цинка ZnSO_4 – соль слабого многокислотного основания $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и сильной кислоты H_2SO_4 . В этом случае катионы Zn^{2+} связывают гидроксильные ионы воды, образуя катионы основной соли ZnOH^+ . Образование молекул $\text{Zn}(\text{OH})_2$ не происходит, так как ионы ZnOH^+ диссоциируют гораздо слабее, чем молекулы $\text{Zn}(\text{OH})_2$. В обычных условиях гидролиз идет по первой ступени. Соль гидролизуется по катиону. Ионно-молекулярное уравнение гидролиза:



или в молекулярной форме:



В растворе появляется избыток ионов водорода, поэтому раствор ZnSO_4 имеет кислую реакцию ($\text{pH} < 7$).

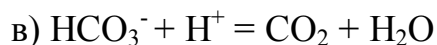
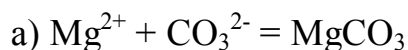
КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

81. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между: а) NaHCO_3 и NaOH ; б) K_2SiO_3 и HCl ;

в) BaCl_2 и Na_2SO_4 .

82. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между: а) K_2S и HCl ; б) KOH и $\text{Cr}(\text{OH})_3$; в) FeSO_4 и $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.

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

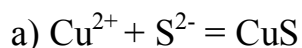


84. Какие из веществ: $\text{Al}(\text{OH})_3$, H_2SO_4 , $\text{Ba}(\text{OH})_2$ – будут взаимодействовать с гидроксидом калия? Выразите эти реакции молекулярными и ионно-молекулярными уравнениями.

85. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между: а) CuSO_4 и H_2S ; б) BaCO_3 и HNO_3 ;

в) FeCl_3 и KOH .

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



87. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между: а) $\text{Sn}(\text{OH})_2$ и HCl ; б) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и H_2SO_4 ;

в) NH_4Cl и $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

88. Какие из веществ: KHCO_3 , CH_3COOH , NiSO_4 , Na_2S - взаимодействуют с раствором серной кислоты? Запишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения этих реакций.

89. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между: а) $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и NaOH ; б) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и HNO_3 ; в) NiOHCl и HCl .

90. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между: а) AgNO_3 и K_2CrO_4 ; б) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и KI ; в) CdSO_4 и Na_2S .

91. Какие из солей $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, K_2S , RbNO_3 , KCl подвергаются гидролизу? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза соответствующих солей. Какое значение $\text{pH} (>7<)$ имеют растворы этих солей?

92. Какое значение $\text{pH} (>7<)$ имеют растворы солей Na_2S , AlCl_3 , NiSO_4 ? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза этих солей.

93. Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, Na_2CO_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Какое значение $\text{pH} (>7<)$ имеют растворы этих солей?

94. Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей CH_3COOK , ZnSO_4 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. Какое значение $\text{pH} (>7<)$ имеют растворы этих солей?

95. Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей Na_3PO_4 , K_2S , CuSO_4 . Какое значение $\text{pH} (>7<)$ имеют растворы этих солей?

96. Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей CuCl_2 , K_2CO_3 , $\text{Cr}(\text{NO}_3)_2$. Какое значение $\text{pH} (>7<)$ имеют растворы этих солей?

97. Какие из солей $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, Na_2SO_3 подвергаются гидролизу? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидро-

лиза соответствующих солей. Какое значение pH ($>7<$) имеют растворы этих солей?

98. Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей Na_2S , K_2CO_3 , CoCl_2 . Какое значение pH ($>7<$) имеют растворы этих солей?

99. Какие из солей K_2CO_3 , FeCl_3 , K_2SO_4 , ZnCl_2 подвергаются гидролизу? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза соответствующих солей. Какое значение pH ($>7<$) имеют растворы этих солей?

100. Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей K_3PO_4 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$? Какое значение pH ($>7<$) имеют растворы этих солей?

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Окислительно-восстановительными называют реакции, сопровождающиеся изменением степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ. Под степенью окисления (n) понимают тот условный заряд атома, который вычисляется, исходя из предположения, что молекула состоит только из ионов. **Степень окисления** – это тот условный заряд, который приобрел бы атом элемента, если предположить, что он принял или отдал то или иное число электронов. Окисление-восстановление – это единый, взаимосвязанный процесс. Окисление приводит к повышению степени окисления восстановителя, а восстановление – к ее понижению у окислителя. Повышение или понижение степени окисления атомов отражается в электронных уравнениях. Окислитель принимает электроны, а восстановитель их отдает.

О способности того или иного вещества проявлять окислительные, восстановительные или двойственные (как окислительные, так и восстановительные) свойства можно судить по степени окисления атомов окислителя и восстановителя. Атом того или иного элемента в своей высшей степени окисления не

может ее повысить (отдать электрон) и проявляет только окислительные свойства, а в своей низшей степени окисления не может ее понизить (принять электрон) и проявляет только восстановительные свойства. Атом же элемента, имеющий промежуточную степень окисления, может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства.

$N^{5+}(HNO_3)$, $S^{6+}(H_2SO_4)$ – проявляют только окислительные свойства

$N^{4+}(NO_2)$, $S^{4+}(SO_2)$

$N^{3+}(KNO_2)$

$N^{2+}(NO)$, $S^{2+}(SO)$

$N^{1+}(N_2O)$

$N^0(N_2)$, $S^0(S_2, S_8)$

$N^{1-}(NH_2OH)$, $S^{1-}(H_2S_2)$

$N^{2-}(N_2H_4)$

$N^{3-}(NH_3)$, $S^{2-}(H_2S)$ – проявляют только восстановительные свойства.

проявляют окислительные
и восстановительные свойства

При окислительно-восстановительных реакциях валентность атомов может не меняться. Валентность определяет число связей, образованных данным атомом, и поэтому знака не имеет.

В молекуле азота N_2 , $:N :: N$: валентность азота равна 3, степень окисления азота равна 0. В молекуле аммиака NH_3 $H:N$: валентность азота равна 3, степень окисления азота равна -3 , так как три пары электронов притянуты к азоту.

В $N_2 \rightarrow NH_3$ валентность азота не меняется, а изменяется степень окисления.

Пример 1. Могут ли происходить окислительно-восстановительные реакции между веществами:

а) H_2S и HI ; б) H_2S и H_2SO_3 ; в) H_2SO_3 и $HClO_4$?

Решение. а) степень окисления серы в H_2S $n(S) = -2$, в HI $n(I) = -1$. Так как сера и йод находятся в своей низшей степени окисления, то оба взятые веществ-

ва проявляют только восстановительные свойства и взаимодействовать друг с другом не могут;

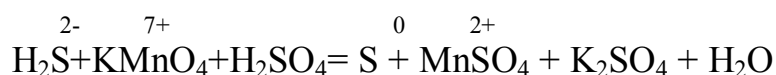
б) в H_2S $n(\text{S}) = -2$ (низшая), в H_2SO_3 $n(\text{S}) = +4$ (промежуточная). Следовательно, взаимодействие этих веществ возможно, причем H_2SO_3 является окислителем.

в) в H_2SO_3 $n(\text{S}) = +4$ (промежуточная), в HClO_4 $n(\text{Cl}) = +7$ (высшая). Взятые вещества могут взаимодействовать, H_2SO_3 в этом случае будет проявлять восстановительные свойства.

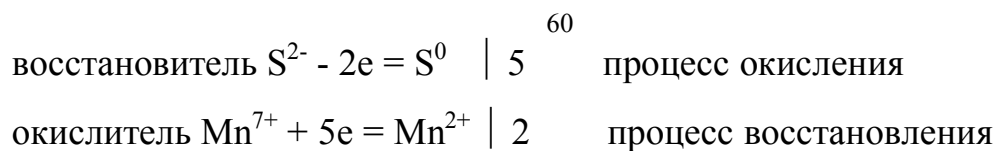
Пример 2. Исходя из степени окисления (n) азота, серы и марганца в соединениях NH_3 , HNO_2 , HNO_3 , H_2S , H_2SO_3 , H_2SO_4 , MnO_2 , KMnO_4 , определите, какие из них могут быть только восстановителями, только окислителями и какие проявляют как окислительные, так и восстановительные свойства.

Решение. Степень окисления $n(\text{N})$ в указанных соединениях соответственно равна: -3 (низшая), $+3$ (промежуточная), $+5$ (высшая); $n(\text{S})$ соответственно равна: -2 (низшая), $+4$ (промежуточная), $+6$ (высшая); $n(\text{Mn})$ соответственно равна: $+4$ (промежуточная), $+7$ (высшая). Отсюда: NH_3 , H_2S – только восстановители; HNO_3 , H_2SO_4 , KMnO_4 – только окислители; HNO_2 , H_2SO_3 , MnO_2 – окислители и восстановители.

Пример 3. Составьте уравнение окислительно-восстановительной реакции, идущей по схеме

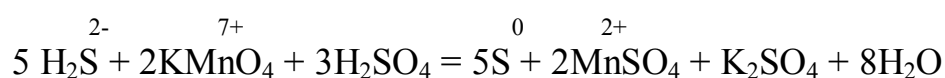


Решение. Написание уравнения реакции сводится к нахождению и расстановке коэффициентов. Коэффициенты определяют методом электронного баланса с помощью электронных уравнений. Вычисляем, как изменяют свою степень окисления восстановитель и окислитель, и отражаем это в электронных уравнениях:



Общее число электронов, отданных восстановителем, должно быть равно числу электронов, которое присоединяет окислитель.

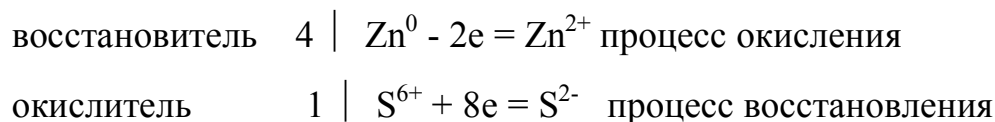
И, наконец, находим коэффициенты при окислителе и восстановителе, а затем при других реагирующих веществах. Окончательное уравнение реакции будет иметь вид



Правильность написания уравнения проверяется путем подсчета атомов каждого элемента в левой и правой частях уравнения.

Пример 4. Составьте уравнение реакции взаимодействия цинка с концентрированной серной кислотой, учитывая максимальное восстановление серы.

Решение. Цинк проявляет только восстановительные свойства. В концентрированной серной кислоте окислительную функцию несет сера (+6). Максимальное восстановление серы означает, что она приобретает минимальную степень окисления. Минимальная степень окисления серы как р-элемента VI группы равна – 2. Цинк как металл II группы имеет постоянную степень окисления +2. Отражаем сказанное в электронных уравнениях:



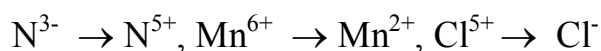
Составляем уравнение реакции:



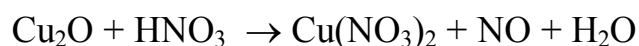
Перед H_2SO_4 стоит коэффициент 5, а не 1, ибо четыре молекулы H_2SO_4 идут на связывание четырех ионов Zn^{2+} .

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

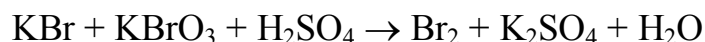
101. Составьте электронные уравнения и укажите, какой процесс – окисление или восстановление – происходит при следующих превращениях:



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



102. Исходя из степени окисления хлора в соединениях HCl , HClO_3 , KClO_4 , определите, какое из них является только окислителем, только восстановителем и какое может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства. Почему? На основании электронных уравнений расставьте коэффициенты в уравнении реакции, идущей по схеме

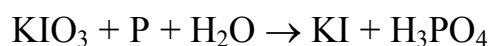
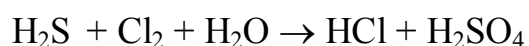


103. Могут ли происходить окислительно-восстановительные реакции между веществами: а) PH_3 и HBr ; б) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и H_3PO_3 ; в) HNO_3 и H_2S ? Почему?

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

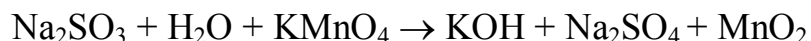


104. Реакции выражаются схемами:

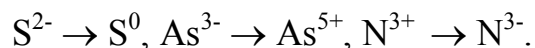


Составьте электронные уравнения. Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций. Для каждой реакции укажите, какое вещество является окислителем, какое восстановителем; какое вещество окисляется, какое - восстанавливается.

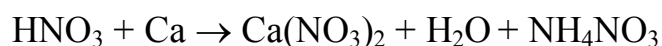
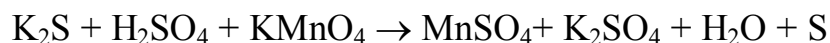
105. На основании электронных уравнений расставьте коэффициенты в уравнении реакции, идущей по схеме



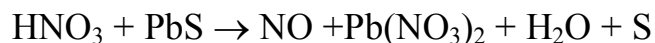
Составьте электронные уравнения и укажите, какой процесс - окисления или восстановления происходит:



106. Смотрите условие задачи 104.

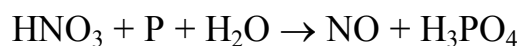
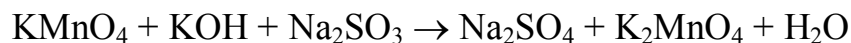


107. На основании электронных уравнений расставьте коэффициенты в уравнении реакции, идущей по схеме

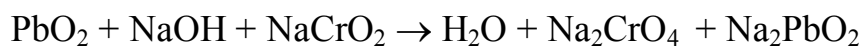


Исходя из степени окисления фосфора в соединениях PH_3 , H_3PO_4 , H_3PO_3 , определите, какое из них является только окислителем, только восстановителем и какое из них может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства. Почему?

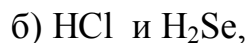
108. Смотрите условие задачи 104.



109. Исходя из степени окисления серы, йода и хрома в соединениях H_2SO_3 , KI , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, определите, какое из них является только окислителем, только восстановителем и какое может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства. Почему? На основании электронных уравнений расставьте коэффициенты в уравнении реакции, идущей по схеме



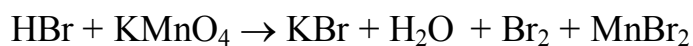
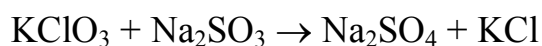
110. Могут ли происходить окислительно-восстановительные реакции между веществами:



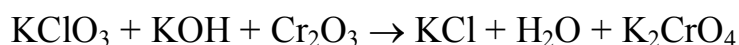
в) HI и HNO_2 ? Почему? На основании электронных уравнений расставьте коэффициенты в уравнении реакции, идущей по схеме



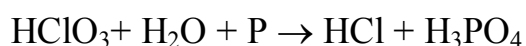
111. Смотрите условие задачи 104.



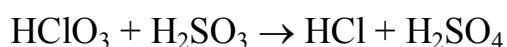
112. Смотрите условие задачи 104.



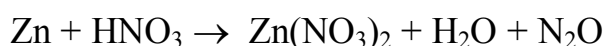
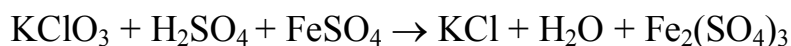
113. Смотрите условие задачи 104.



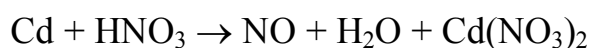
114. Смотрите условие задачи 104.



115. Смотрите условие задачи 104.

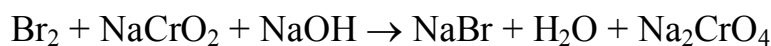


116. Смотрите условие задачи 104.

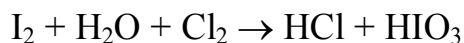


117. Смотрите условие задачи 104.

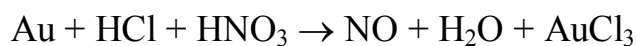




118. Смотрите условие задачи 104.



119. Смотрите условие задачи 104.



120. Смотрите условия задачи 104.



ЭЛЕКТРОДНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ, ЭЛЕКТРОДВИЖУЩИЕ СИЛЫ

При погружении металла в воду или в раствор содержащий его ионы на границе раздела электрод – электролит возникает двойной электрический слой, обуславливающий возникновение электродного потенциала. Поясним это на следующем примере. В металле существует динамическое равновесие



где Me – атом металла;

Me^{n+} – ион металла в электроде;

n – заряд иона;

e – электрон.

При погружении металла в воду его ионы поверхностного слоя под действием полярных молекул растворителя воды отрываются и гидратированными переходят в раствор. В результате такого перехода поверхность металла заряжается отрицательно, а близлежащие слои раствора – положительно. По мере перехода ионов металла в раствор увеличивается как отрицательный заряд по-

верхности металла, так и положительный заряд раствора, при этом все чаще ионы металла начинают притягиваться обратно на металлическую пластину. Накопление ионов металла в растворе начинает тормозить дальнейшее растворение металла. В результате устанавливается динамическое равновесие:



Электростатическое притяжение между гидратированными катионами в растворе и избыточными электронами на поверхности металла образует двойной электрический слой (плоский конденсатор). Это приводит к возникновению на границе раздела электрод – электролит разности потенциалов, или скачка потенциала, который и обуславливает возникновение электродного потенциала. При погружении металла в раствор содержащий ионы этого же металла происходят аналогичные процессы.

Электродный потенциал зависит от природы металла, концентрации его ионов в растворе и температуры. Эта зависимость выражается уравнением Нернста

$$E_{\text{Ox/Red}} = E^0_{\text{Ox/Red}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} = E^0_{\text{Ox/Red}} + \frac{0,059}{n} \lg a_{\text{Ox}},$$

где $E^0_{\text{Ox/Red}}$ – стандартный электродный потенциал (активность катионов металла $a_{\text{Ox}} = 1$, температура $t = 25^\circ \text{C}$ давление для газов $p = 1 \text{ атм.}$).

Помним, что активность связана с концентрацией следующим выражением: $a = fC$, где f – коэффициент активности (табличные значения); C – концентрация. В сильно разбавленных растворах $f = 1$.

R = 8,314 Дж/моль·град – универсальная газовая постоянная;

T – температура по шкале Кельвина;

n – количество молей электронов;

$F = 96500 \text{ А}\cdot\text{с/моль}$ – число Фарадея;

a_{Ox} – активность окисленной формы;

a_{Red} – активность восстановленной формы (активность чистого металла $a_{\text{Red}}=1$).

Последнее выражение в уравнении Нернста получено подстановкой R, F при $t=25^\circ\text{C}$.

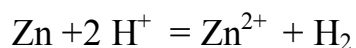
Стандартный электродный потенциал металла численно определен относительно стандартного водородного электрода сравнения, потенциал которого условно принят за 0 В.

Взяв в качестве электрода цинк ($a_{\text{Zn}^{2+}}=1$, $t=25^\circ\text{C}$) и соединив его с водородным стандартным электродом сравнения, получаем гальванический элемент, схема которого запишется следующим образом:



где одна косая черта обозначает границу раздела электрод-электролит, а две косые черты - границу раздела двух растворов.

В этом элементе осуществляется следующая реакция:



Электродвижущая сила такого гальванического элемента и равна стандартному электродному потенциалу цинка со знаком минус.

Располагая металлы в порядке возрастания их стандартных электродных потенциалов, получаем ряд стандартных потенциалов металлов, представленный в табл. 5.

На основании расположения металлов можно сделать следующие выводы:

- чем левее в ряду стандартных потенциалов находится металл, тем он активнее, тем легче окисляется и труднее восстанавливается;

- все металлы, стоящие левее водорода, вытесняют его из водных растворов кислот, анионы которых не проявляют окислительных свойств, а стоящие правее не вытесняют;

- каждый металл, не разлагающий воду, восстанавливает все следующие за ним металлы из растворов их солей;

Таблица 5

Стандартные электродные потенциалы металлов

Электрод	E° , В	Электрод	E° , В
1	2	3	4
Li ⁺ /Li	-3,05	Cd ²⁺ /Cd	-0,40
Rb ⁺ /Rb	-2,93	Co ²⁺ /Co	-0,28
K ⁺ /K	-2,92	Ni ²⁺ /Ni	-0,25
Cs ⁺ /Cs	-2,92	Sn ²⁺ /Sn	-0,14
Ba ²⁺ /Ba	-2,90	Pb ²⁺ /Pb	-0,13
Ca ²⁺ /Ca	-2,87	Fe ³⁺ /Fe	-0,04
Na ⁺ /Na	-2,71	2H ⁺ /H ₂	-0,00
Mg ²⁺ /Mg	-2,37	Sb ³⁺ /Sb	+0,20
Al ³⁺ /Al	-1,70	Bi ³⁺ /Bi	+0,22
Ti ²⁺ /Ti	-1,60	Cu ²⁺ /Cu	+0,34
Zr ⁴⁺ /Zr	-1,58	Cu ⁺ /Cu	+0,52
Mn ²⁺ /Mn	-1,18	Hg ₂ ²⁺ /2Hg	+0,79
V ²⁺ /V	-1,18	Ag ⁺ /Ag	+0,80
Cr ²⁺ /Cr	-0,91	Hg ²⁺ /Hg	+0,85
Zn ²⁺ /Zn	-0,76	Pt ²⁺ /Pt	+1,19
Cr ³⁺ /Cr	-0,74	Au ³⁺ /Au	+1,50
Fe ²⁺ /Fe	-0,44	Au ⁺ /Au	+1,70

- чем дальше расположены друг от друга металлы, тем большую ЭДС будет иметь созданный из них гальванический элемент.

Для всех самопроизвольно протекающих электрохимических процессов справедливо выражение

$$\Delta G = - n F \varepsilon,$$

где ΔG – изменение изобарно-изотермического потенциала (энергия Гиббса);

ε – ЭДС

С учетом того, что $\varepsilon = E_{\text{катода}} - E_{\text{анода}}$ получаем критерий самопроизвольного протекания электрохимических процессов:

$$E_{\text{катода}} > E_{\text{анода}} .$$

Если это условие выполняется, то, как будет показано далее, гальванический элемент работает, идут коррозионные процессы и протекает окислительно-восстановительная реакция

$$(E_{\text{окислителя}} > E_{\text{восстановителя}}).$$

Химические источники электрической энергии (ХИЭЭ) – это устройства для непосредственного превращения химической энергии пространственно разделенных окислительно-восстановительных процессов в электрическую. ХИЭЭ, состоящий из одной гальванической ячейки (один катод, один анод), представляет гальванический элемент. **Батарея** – это два и более гальванических элемента, соединенных электрически, имеющих общий корпус выводы, маркировку.

При разряде ХИЭЭ на отрицательном электроде протекает процесс окисления, на положительном электроде – процесс восстановления.

Пример. Составить схему, написать уравнения электродных процессов и вычислить ЭДС элемента, состоящего из кадмиевого и свинцового электродов,

помещенных в растворы своих солей, причем, $[Cd^{2+}] = 0,1$ моль/л, $f_{Cd^{2+}} = 0,1$; $[Pb^{2+}] = 0,02$ моль/л, $f_{Pb^{2+}} = 0,5$.

Решение. По табл. 5 находим стандартные электродные потенциалы металлов: $E_{Cd^{2+}/Cd}^0 = -0,4$ В, $E_{Pb^{2+}/Pb}^0 = -0,13$ В.

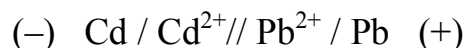
С учетом уравнения Нернста находим потенциалы электродов

$$E_{Cd^{2+}/Cd} = -0,4 + \frac{0,059}{2} \lg (0,1 \cdot 0,1) = -0,46 \text{ В,}$$

$$E_{Pb^{2+}/Pb} = -0,13 + \frac{0,059}{2} \lg (0,02 \cdot 0,5) = -0,19 \text{ В.}$$

Более активным металлом является кадмий (имеет более электроотрицательное значение потенциала), следовательно, электроны во внешней цепи протекут от кадмия ("−") к свинцу ("+").

Запишем электродные процессы и схему гальванического элемента



Вычислим ЭДС гальванического элемента:

$$\varepsilon = E_k - E_a = -0,19 - (-0,46) = 0,27 \text{ В}$$

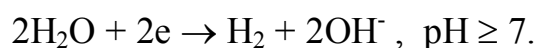
КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

Коррозия – необратимое самопроизвольное разрушение металлов и сплавов под действием окружающей среды.

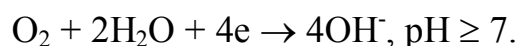
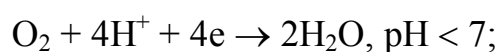
По механизму коррозию делят на два типа: химическую и электрохимическую. Химическая коррозия – разрушение металла под действием сухих газов и неэлектролитов. При химической коррозии взаимодействие металла с окислительным компонентом коррозионной среды протекает в виде гетерогенной химической реакции. Электрохимическая коррозия – это разрушение металла под действием электролитов. Коррозия в этом случае протекает в виде двух сопряженных реакций: анодной (окисление металла) и катодной (восстановление окислительного компонента коррозионной среды). Окислителями (деполяризаторами) являются ионы водорода (коррозия с водородной деполяризацией) и (или) молекулярный растворенный кислород (коррозия с кислородной деполяризацией), могут быть и другие окислительные компоненты.

Катодные процессы в зависимости от среды можно представить следующими уравнениями:

- восстановление ионов водорода



- ионизация кислорода



Отличие процессов электрохимической коррозии от процессов, протекающих в гальваническом элементе, заключается в отсутствии внешней электрохимической цепи, т.е. химическая энергия реакции окисления металла передается не в виде работы, а в виде теплоты.

Одним из способов защиты металлов является его изоляция от коррозионной среды (в частности, металлические покрытия). Их разделяют на катодные и анодные. К катодным покрытиям относят такие, потенциал которых более электроположителен, чем потенциал металла изделия. У анодных покрытий потенциал металла покрытия более электроотрицателен, чем потенциал металла изделия.

К электрохимическим методам защиты металла от коррозии относится протекторная защита. Она реализуется при электрическом соединении изделия с металлом, обладающим более электроотрицательным потенциалом. В этом случае протектор (жертвенный анод) окисляется, а изделие (катод) не корродирует.

Чтобы выяснить, протекает ли процесс электрохимической коррозии и, если протекает, то с какой деполяризацией, проводят расчет, используя табл. 6,7,8.

Пример. Записать уравнения, описывающие процесс коррозии никелированного железа при появлении трещины в покрытии в кислой среде ($pH=0$). Определить, с какой деполяризацией протекает процесс коррозии, если плотность тока коррозии составляет 1 mA/cm^2 . Определить тип покрытия.

Решение. 1. Находим потенциалы железного и никелевого электродов в кислой среде (табл. 2):

$$E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,32 \text{ В},$$

$$E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0,03 \text{ В}.$$

Таблица 6

Электродные потенциалы металлов
в различных средах, В

Электрод	Среда		
	нейтральная	кислая	щелочная
Mg ²⁺ /Mg	-1,40	-1,57	-1,14
Al ³⁺ /Al	-0,57	-0,50	-0,38
Mn ²⁺ /Mn	-1,00	-0,88	-0,72
Ta ²⁺ /Ta	0,00	0,39	-0,30
Zn ²⁺ /Zn	-0,78	-0,84	-1,13
Cr ³⁺ /Cr	-0,08	0,05	-0,20
W ³⁺ /W	-0,02	0,23	-0,33
Fe ²⁺ /Fe	-0,40	-0,32	-0,10
Cd ²⁺ /Cd	-0,53	-0,51	-0,50
Co ²⁺ /Co	-0,14	-0,16	-0,09
Mo ²⁺ /Mo	0,10	0,35	-0,28
Ni ²⁺ /Ni	-0,01	-0,03	-0,04
Sn ²⁺ /Sn	-0,21	-0,25	-0,84
Pb ²⁺ /Pb	-0,29	-0,23	-0,51
Sb ³⁺ /Sb	-0,06	0,19	-0,46
Bi ³⁺ /Bi	-0,02	0,02	-0,24
Cu ²⁺ /Cu	0,06	0,15	0,03
Ag ⁺ /Ag	0,23	0,28	0,25
Hg ⁺ /Hg	0,30	0,33	0,16
Au ³⁺ /Au	0,25	0,35	0,21

Таблица 7

Потенциалы H⁺/H₂ и O₂/OH⁻ электродов
в различных средах при контакте системы с воздухом
и температуре 25°C, В (без учета перенапряжения)

Среда	Электрод	
	H ⁺ /H ₂	O ₂ /OH ⁻
Щелочная	-0,64	0,39
Нейтральная	-0,23	0,81
Кислая	+0,19	1,29

Перенапряжение выделения водорода и ионизации
кислорода при плотности тока 1 мА/см²
на различных металлах, В

Электрод	Перенапряжение водорода	Перенапряжение кислорода
Свинец	1,05	1,44
Цинк	0,83	1,75
Графит	0,65	1,17
Олово	0,63	1,21
Сурьма	0,63	-
Алюминий	0,58	-
Кадмий	0,51	1,38
Медь	0,48	1,05
Германий	0,39	-
Железо	0,36	1,07
Молибден	0,35	-
Серебро	0,34	0,97
Кобальт	0,32	1,25
Никель	0,30	1,09
Вольфрам	0,26	-
Платина блестящая	0,07	0,00

Анодом в данной коррозионной паре является железо, так как обладает более электроотрицательным потенциалом. Никель по отношению к железу является катодным покрытием.

2. Рассчитываем потенциалы выделения водорода и ионизации кислорода с учетом их перенапряжения на катоде по следующим формулам:

$$E_{\text{выд}} \text{H}_2 = E_{\text{H}^+/\text{H}_2} - \Delta E_{\text{выд}} \text{H}_2 \text{ на Ni} = 0,19 - 0,3 = -0,11 \text{ В,}$$

$$E_{\text{ион}} \text{O}_2 = E_{\text{O}_2/\text{OH}^-} - \Delta E_{\text{ион}} \text{O}_2 \text{ на Ni} = 1,29 - 1,09 = 0,2 \text{ В,}$$

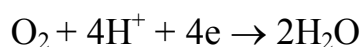
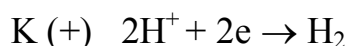
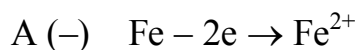
где E_{H^+/H_2} и E_{O_2/OH^-} – потенциалы, соответственно, водородного и кислородного электродов в кислой среде в контакте с воздухом (табл. 7);

$\Delta E_{\text{выд. } H_2 \text{ на Ni}}$ и $\Delta E_{\text{ион. } O_2 \text{ на Ni}}$ – перенапряжение выделения водорода и ионизации кислорода на катоде (табл. 8).

3. Определяем, что является окислителем в образовавшейся коррозионной паре (по известному критерию $E_{\text{катода}} > E_{\text{анода}}$), для чего сравниваем потенциалы выделения водорода и ионизации кислорода с потенциалом анода (с потенциалом железа).

В данном случае потенциал анодного процесса более электроотрицателен, чем потенциалы выделения водорода и ионизации кислорода, т.е. коррозия протекает и с водородной, и с кислородной деполяризациями. Другими словами, железо окисляется и ионами водорода, и молекулярным растворенным кислородом.

4. Записываем электронные уравнения катодного и анодного процессов:



КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

121. При каком условии будет работать гальванический элемент, электроды которого сделаны из одного и того же металла? Составьте схему, напишите электронные уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС гальванического элемента, в котором один никелевый электрод находится в 0,001М растворе, а другой такой же электрод – в 0,01 М растворе сульфата никеля. Коэффициент активности ионов принять $f=1$.

122. Составьте схему, напишите электронные уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС гальванического элемента, состоящего из свинцовой и магниевой пластин, опущенных в растворы своих солей с концентрацией $[Pb^{2+}] = [Mg^{2+}] = 0,01$ моль/л. Изменится ли ЭДС этого элемента, если концентрацию каждого из ионов увеличить в одинаковое число раз? Коэффициент активности ионов принять $f=1$.

123. Составьте схемы двух гальванических элементов, в одном из которых никель является катодом, а в другом анодом. Напишите для каждого из этих элементов электронные уравнения реакций, протекающих на катоде и на аноде.

124. Железная и серебряные пластины соединены внешним проводником и погружены в раствор серной кислоты. Составьте схему данного гальванического элемента и напишите электронные уравнения процессов, происходящих на аноде и на катоде.

125. Составьте схему, напишите электронные уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС гальванического элемента, состоящего из пластин кадмия и магния, опущенных в растворы своих солей с концентрацией $[Mg^{2+}] = [Cd^{2+}] = 0,01$ моль/л. Изменится ли значение ЭДС, если концентрацию каждого из ионов понизить до 0,0001 моль/л? Коэффициент активности ионов принять $f=1$.

126. Составьте схему гальванического элемента, состоящего из пластин цинка и железа, погруженных в растворы их солей. Напишите электронные уравнения процессов, протекающих на аноде и на катоде. Какой концентрации надо было взять ионы железа (моль/л), чтобы ЭДС элемента стала равной нулю, если $[Zn^{2+}] = 0,001$ моль/л? Коэффициент активности ионов принять $f=1$.

127. Составьте схему гальванического элемента, в основе которого лежит реакция, протекающая по уравнению $Ni + Pb(NO_3)_2 = Ni(NO_3)_2 + Pb$

Напишите электродные уравнения анодного и катодного процессов. Вычислите ЭДС этого элемента, если $[Ni^{2+}] = 0,01$ моль/л, $[Pb^{2+}] = 0,0001$ моль/л. Коэффициент активности ионов принять $f=1$.

128. Какие химические процессы протекают на электродах при заряде и разряде свинцового аккумулятора.

129. Какие химические процессы протекают на электродах при заряде и разряде кадмий-никелевого аккумулятора?

130. Какие химические процессы протекают на электродах при заряде и разряде железо-никелевого аккумулятора?

131. В чем заключается сущность протекторной защиты? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов, протекающих при протекторной защите магнием изделия из стали (железа), находящегося в речной воде, полагая, что среда нейтральная ($\text{pH} = 7$). Плотность тока коррозии составляет 1 мА/см^2 .

132. Железную пластину, покрытую медью, опустили в раствор электролита, имеющего кислую среду ($\text{pH} < 7$). Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов, протекающих при коррозии указанной металлической системы в случае нарушения целостности покрытия, полагая, что в электролите содержится растворенный кислород, плотность тока коррозии составляет 1 мА/см^2 . Какое это покрытие: анодное или катодное?

133. Железную пластину, покрытую медью, опустили в раствор электролита, имеющего щелочную среду ($\text{pH} > 7$).

(Далее см. условие задачи 132.)

134. Цинковую пластину, покрытую оловом, опустили в раствор, имеющего кислую среду ($\text{pH} < 7$).

(Далее см. условие задачи 132.)

135. Оцинкованное железо опустили в раствор электролита, имеющего щелочную среду ($\text{pH} > 7$).

(Далее см. условие задачи 132.)

136. Никелевую пластину, покрытую кадмием, опустили в раствор электролита, имеющего кислую среду ($\text{pH} < 7$).

(Далее см.условие задачи 132.)

137. Никелевую пластину, покрытую кадмием, опустили в раствор электролита, имеющего щелочную среду ($\text{pH} > 7$).

(Далее см.условие задачи 132.)

138. Пластины из луженого железа опустили в раствор электролита, имеющего щелочную среду ($\text{pH} > 7$).

(Далее см.условие задачи 132.)

139. Пластины из луженого железа опустили в раствор электролита, имеющего кислую среду ($\text{pH} < 7$).

(Далее см.условие задачи 132.)

140. Какое покрытие металла называют анодным, катодным? Приведите примеры анодного и катодного покрытия железа. Анодное или катодное покрытие более эффективно защищает металл от коррозии в случае нарушения целостности покрытия? Почему?

ЭЛЕКТРОЛИЗ

Пример 1. Какая масса меди выделится на катоде при электролизе раствора CuSO_4 в течение 1 ч при силе тока 4 А?

Решение. Согласно законам Фарадея,

$$m = \frac{M_{\text{Э}} \cdot I \cdot t}{F},$$

где m – масса вещества, выделившегося на электроде, г;

$M_{\text{Э}}$ – молярная масса эквивалента вещества, г/моль;

I – сила тока, А;

t – продолжительность электролиза, с;

$F = 96500$ Кл – число Фарадея.

$$M_{\text{Э(Cu)}} = \frac{63,54}{2} = 31,77 \text{ (г/моль)}; t = 60 \cdot 60 = 3600 \text{ (с)}.$$

Используя формулу закона Фарадея, находим

$$m_{\text{(Cu)}} = \frac{31,77 \cdot 4 \cdot 3600}{96500} = 4,74 \text{ (г)}.$$

Пример 2. Вычислите молярную массу эквивалента металла, зная, что при электролизе раствора хлорида этого металла пропущено 38800 Кл электричества и на катоде выделилось 11,742 г металла.

Решение. Из формулы закона Фарадея

$$M_{\text{Э}} = \frac{m \cdot F}{I \cdot t} = \frac{11,742 \cdot 96500}{38800} = 29,35 \text{ (г/моль)},$$

где $I \cdot t = 38800$ Кл – количество пропущенного электричества.

Пример 3. При электролизе раствора в течение 1 ч 40 мин 25 с на катоде выделилось 1,4 л водорода (н.у.). Чему равна сила тока?

Решение. Из формулы закона Фарадея

$$I = \frac{m \cdot F}{M_{\text{Э}} \cdot t}$$

Поскольку известен объем водорода, то отношение $\frac{m}{M_{\text{Э}}}$ заменим отно-

шением $\frac{V(\text{H}_2)}{V_{\text{Э}}(\text{H}_2)}$,

где $V(\text{H}_2)$ – объем водорода, л (н.у.);

$V_{\text{Э}}(\text{H}_2)$ – объем молярной массы эквивалента водорода, л.

Тогда

$$I = \frac{V(\text{H}_2) \cdot F}{V_{\text{Э}}(\text{H}_2) \cdot t} = \frac{1,4 \cdot 96500}{11,2 \cdot 6025} = 2 \text{ (A)},$$

где $V_{\text{Э}}(\text{H}_2) = 11,2$ л;

$t = 6025$ с.

Пример 4. Какая масса гидроксида калия образовалась у катода при электролизе раствора K_2SO_4 , если на аноде выделилось 11,2 л кислорода (н.у.)?

Решение. Объем молярной массы эквивалента кислорода $V_{\text{Э}}(\text{O}_2) = 5,6$ л. Следовательно, на аноде выделилось $\nu = 11,2/5,6 = 2$ моля эквивалента кислорода. Такое же количество КОН образовалось у катода. Находим массу образовавшегося гидроксида калия:

$$m = \nu \cdot M_{\text{Э}(\text{KOH})} = 2 \cdot 56,11 = 112,22 \text{ (г)},$$

где $\nu = 2$ моля – количества вещества;

$M_{\text{Э}(\text{KOH})} = 56,11$ г/моль – молярная масса эквивалента КОН.

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

141. Электролиз раствора K_2SO_4 проводили при силе тока 5 А в течение 3 ч. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на электродах. Какая масса воды при этом разложилась, и чему равен объем газов (н.у.), выделившихся на катоде и аноде?

142. При электролизе соли некоторого металла в течение 1,5 ч при силе тока 1,8 А на катоде выделилось 1,75 г этого металла. Вычислите молярную массу эквивалента металла.

143. При электролизе раствора Cu SO_4 на аноде выделилось 168 мл газа (н.у.). Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на электродах, и вычислите, какая масса меди выделилась на катоде.

144. Электролиз раствора Na_2SO_4 проводили в течение 5 ч при силе тока 7 А. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на электродах. Какая масса воды при этом разложилась, и чему равен объем газов (н.у.), выделившихся на катоде и аноде?

145. Электролиз раствора нитрата серебра проводили при силе тока 2 А в течение 4 ч. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на электродах. Какая масса серебра выделилась на катоде, и каков объем газа (н.у.), выделившегося на аноде?

146. Электролиз раствора сульфата некоторого металла проводили при силе тока 6 А в течение 45 мин, в результате чего на катоде выделилось 5,49 г металла. Вычислите молярную массу эквивалента металла.

147. На сколько граммов уменьшится масса серебряного анода, если электролиз раствора AgNO_3 проводить при силе тока 2 А в течение 38 мин 20 с? Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на электродах.

148. Электролиз раствора сульфата цинка проводили в течение 5 ч, в результате чего выделилось 6 л кислорода (н.у.). Составьте уравнения электродных процессов и вычислите силу тока.

149. Электролиз раствора CuSO_4 проводили с медным анодом в течение 4 ч при силе тока 50 А. При этом выделилось 224 г меди. Вычислите выход по току (отношение массы выделившегося вещества к теоретически возможной). Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на электродах в случае медного и угольного анода.

150. Электролиз раствора NaI проводили при силе тока 6А в течение 2,5ч. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на угольных электродах, и вычислите массу вещества, выделившегося на катоде и аноде?

151. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на угольных электродах при электролизе раствора AgNO_3 . Если электролиз проводить с серебряным анодом, то его масса уменьшится на 5,4 г. Определите расход электричества при этом.

152. Электролиз раствора CuSO_4 проводили в течение 15 мин при силе тока 2,5 А. Выделилось 0,72 г меди. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на электродах в случае медного и угольного анода. Вычислите выход по току (отношение массы выделившегося вещества к теоретически возможной).

153. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на графитовых электродах при электролизе расплавов и водных растворов NaCl и KOH. Сколько литров (н.у.) газа выделится на аноде при электролизе гидроксида калия, если электролиз проводить в течение 30 мин при силе тока 0,5 А?

154. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на графитовых электродах при электролизе раствора KBr. Какая масса вещества выделяется на аноде и катоде, если электролиз проводить в течение 1 ч 35 мин при силе тока 15 А?

155. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на угольных электродах при электролизе раствора CuCl_2 . Вычислите массу меди, выделившейся на катоде, если на аноде выделилось 560 мл газа (н.у.).

156. При электролизе соли трехвалентного металла при силе тока 1,5 А в течение 30 мин на катоде выделилось 1,071 г металла. Вычислите атомную массу металла.

157. При электролизе растворов MgSO_4 и ZnCl_2 , соединенных последовательно с источником тока, на одном из катодов выделилось 0,25 г водорода.

Какая масса вещества выделится на другом катоде; на анодах?

158. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на угольных электродах при электролизе раствора Na_2SO_4 . Вычислите массу вещества, выделяющегося на катоде, если на аноде выделяется 1,12 л газа (н.у.). Какая масса H_2SO_4 образуется при этом возле анода?

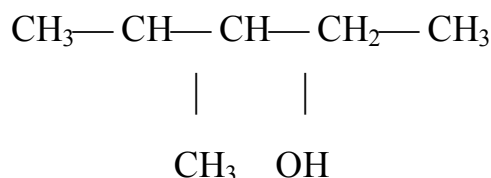
159. При электролизе раствора соли кадмия израсходовано 3434 Кл электричества. Выделилось 2 г кадмия. Чему равна молярная масса эквивалента кадмия?

160. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на электродах при электролизе раствора KOH . Чему равна сила тока, если в течение 1 ч 15 мин 20 с на аноде выделилось 6,4 г газа? Сколько литров газа (н.у.) выделилось при этом на катоде?

ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ. ПОЛИМЕРЫ

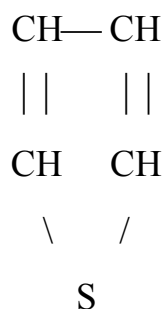
Органическими называют соединения, в состав которых входит в обязательном порядке углерод. Классификацию органических соединений проводят по двум основным признакам – по строению углеродной цепи и по составу.

По строению цепи органические соединения делятся на ациклические и циклические. К ациклическим относятся органические соединения с открытой (незамкнутой) цепью углеродных атомов, например:



Такие соединения называют также соединениями жирного ряда или **алифатическими**. **Циклическими** называют соединения с замкнутой цепью углеродных атомов. При этом различают карбоциклические и гетероциклические соединения. **Карбоциклические** – это соединения, в состав которых входят циклы, образованные только атомами углерода. В свою очередь, карбоцикличе-

ские соединения могут быть алициклическими и ароматическими (содержащими бензольное кольцо). Гетероциклические соединения содержат циклы, в состав которых наряду с атомами углерода входят и другие (гетеро-) атомы, например тиофен:



По составу различают следующие классы органических соединений:

- углеводороды (в их состав входят углерод и водород);
- галогенопроизводные (в их состав наряду с углеродом и водородом входит галоген);
- кислородсодержащие (в их состав, кроме углерода и водорода, входит кислород);
- азотсодержащие (в их составе, кроме углерода и водорода, азот, часто кислород);
- серусодержащие (кроме углерода и водорода в их состав входит сера, часто кислород);
- элементоорганические соединения (в частности, металлоорганические соединения).

Внутри каждого из этих классов проводится классификация по функциональным группам. Например, кислородсодержащие соединения делятся на:

- спирты (функциональная группа -ОН);

$$\text{O}$$

- альдегиды (функциональная группа $-\text{C} \begin{array}{l} // \\ \text{O} \end{array}$);

$$\text{O} \begin{array}{l} \backslash \\ \text{H} \end{array}$$

- кетоны (функциональная группа -С-);

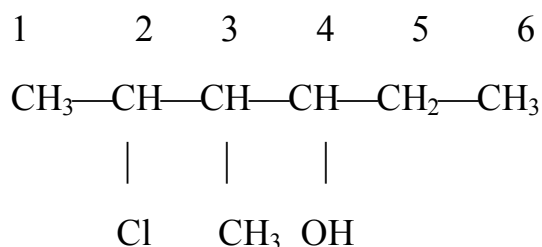
O

- кислоты (функциональная группа $-C^{II}$) и другие.

\OH

Кроме того, внутри каждого класса различают две группы соединений – предельные и непредельные.

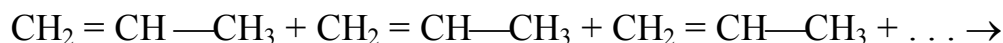
Существует несколько систем названий (номенклатур) органических соединений. Наиболее распространенными являются тривиальная, рациональная и систематическая. Последняя является международной. Согласно этой номенклатуре за основу названия берут самую длинную цепь углеродных атомов. Цепь нумеруют с того конца, к которому ближе находится боковое ответвление или функциональная группа. Называют не вошедшие в основную цепь радикалы. Перед названием каждого радикала указывают номер углеродного атома, с которым связан каждый радикал. Если одинаковых радикалов несколько, указывают их общее количество с помощью приставок ди-, три-, тетра- и т.д. Затем дают полное название углеводорода, принятого за основу. При этом в случае предельных соединений пишется суффикс “ан”, в случае этиленовых – “ен”, ацетиленовых – “ин”. Положение функциональной группы записывается в конце названия (в случае спиртов – окончание “ол”, в случае альдегидов – “аль”, кетонов – “он” и т.д.) Пример:



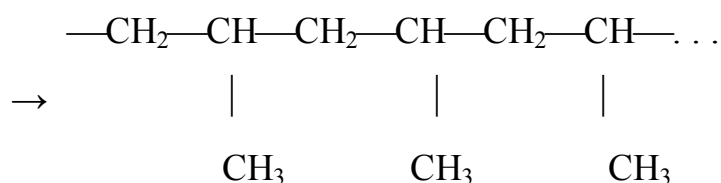
2-хлор 3-метил гексанол-4

Теория химического строения органических соединений была предложена в 1861 году А.М.Бутлеровым. Эта теория позволила на научной основе обоб-

щить большой фактический материал и на много лет предопределила развитие органической химии. В настоящее время известны органические соединения, в состав которых входят практически все элементы периодической системы элементов Д.И.Менделеева. Химические свойства органических соединений определяются как строением углеродного скелета (предельные, этиленовые, ацетиленовые), так и составом (углеводороды, спирты, альдегиды, кислоты, аминокислоты, сульфокислоты и т.д.). В технике широко используется способность атомов углерода образовывать длинные цепи, лежащие в основе важного класса органических соединений – полимеров. Полимеры могут быть получены как путем полимеризации, так и по реакции поликонденсации. Эти две реакции отличаются друг от друга тем, что при полимеризации происходит соединение мономерных молекул друг с другом за счет разрыва двойных связей (без образования побочных продуктов), а при поликонденсации полимер образуется за счет функциональных групп разных классов соединений (при этом в качестве побочных образуются низкомолекулярные соединения). Например:

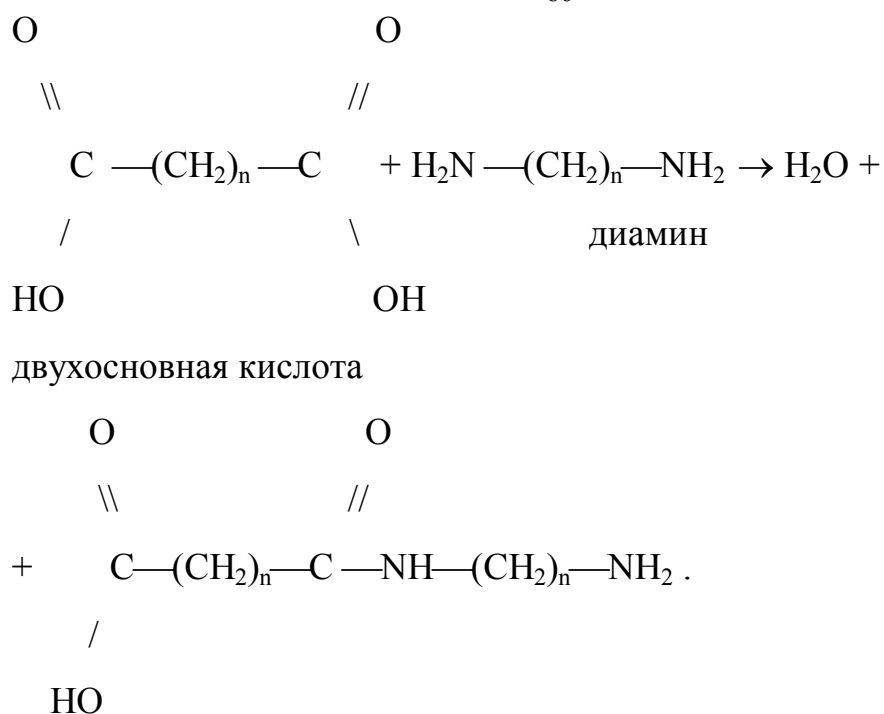


пропилен



полипропилен

Это реакция полимеризации. Примером реакции поликонденсации является реакция между бифункциональными соединениями, например:



Получился димер. К нему точно так же присоединяется третья, четвертая и т.д. молекулы мономера. В результате образуется полимер.

Полимеры находят широкое применение в быту, в промышленности и в других областях нашей жизни. Именно поэтому в каждом контрольном задании есть вопрос по полимерам.

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

161. Напишите структурную формулу акриловой (простейшей непредельной одноосновной карбоновой) кислоты и уравнение реакции взаимодействия этой кислоты с метиловым спиртом. Составьте схему полимеризации образовавшегося продукта.

162. Как из карбида кальция и воды, применив реакцию Кучерова, получить уксусный альдегид, а затем винулацетат? Напишите уравнения соответствующих реакций. Составьте схему полимеризации винулацетата.

163. Какой общей формулой выражается состав этиленовых углеводов? Какие химические реакции наиболее характерны для них? Что такое полимеризация, поликонденсация?

164. Как можно получить винилхлорид, имея в распоряжении карбид кальция, хлорид натрия, серную кислоту и воду? Напишите уравнения соответствующих реакций. Составьте схему полимеризации винилхлорида.

165. Полимером какого непредельного углеводорода является натуральный каучук? Напишите структурную формулу этого углеводорода. Как называют процесс превращения каучука в резину? Чем по своему строению и свойствам различаются каучук и резина?

166. Какой общей формулой выражается состав насыщенных углеводородов? Наиболее характерные реакции для них? Напишите структурные формулы всех изомеров гексана.

167. Напишите структурную формулу метакриловой кислоты. Какое соединение получается при взаимодействии ее с метиловым спиртом? Напишите уравнение реакции. Составьте схему полимеризации образовавшегося продукта.

168. Какие углеводороды называют диеновыми? Приведите примеры. Какая общая формула выражает состав этих углеводородов? Составьте схему полимеризации бутадиена (дивинила).

169. Какие углеводороды называют олефинами (алкенами)? Приведите примеры. Какая общая формула выражает состав этих углеводородов? Составьте схему получения полиэтилена.

170. Чем отличаются друг от друга реакции полимеризации и поликонденсации? Приведите примеры получения полимеров на основе этих реакций.

171. Каковы различия в составах предельных и непредельных углеводородов? Сравните их химические свойства. Напишите реакцию получения изопрена из изопентана.

172. Какие соединения называют аминокислотами? Напишите формулу простейшей аминокислоты. Составьте схему реакции поликонденсации аминокaproновой кислоты. Назовите образовавшийся полимер.

173. Какие соединения называют альдегидами? Какое свойство альдегидов лежит в основе реакции “серебряного зеркала”? Составьте схему получения винилхлорида из ацетилен.

174. Как называют углеводороды, представителем которого является изопрен? Составьте схему получения полимера реакцией сополимеризации изопрена и изобутилена.

175. Какие соединения называют элементарноорганическими, кремнийорганическими? Укажите важнейшие свойства кремнийорганических полимеров. Как влияет на свойства кремнийорганических полимеров увеличение числа органических радикалов, связанных с атомами кремния?

176. Какая общая формула выражает состав алкинов? Их основные свойства. Напишите реакции получения ацетилен на основе карбида кальция и метана.

177. Напишите уравнение реакции дегидратации пропилового спирта. Составьте схему полимеризации полученного соединения.

178. Какие полимеры называют стереорегулярными? Чем объясняется более высокая температура плавления и большая механическая прочность стереорегулярных полимеров по сравнению с нерегулярными?

179. Какие полимеры называют термопластичными, терморезистивными? Приведите примеры.

180. Какие соединения называются ароматическими? Их общая формула. Приведите реакции сульфирования, нитрования бензола.

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

Контрольные задания по химии преследуют различные цели:

- а) научить студента систематически самостоятельно работать, используя книги, учебные пособия по химии, возможные консультации,
- б) проверить знания студента-заочника.

Выполнение заданий способствует усвоению программного материала, значительно облегчает последующую сдачу экзамена.

Оформление контрольного задания по следующему порядку.

Студент, высылающий задание должен указывать:

1) фамилию, имя, отчество; 2) свой шифр; 3) адрес; 4) номер варианта; 5) дату выполнения задания; 6) подпись.

Условия задач приводить обязательно. Ответы на задачи и вопросы должны быть краткими (и одновременно исчерпывающими), четкими и аккуратно написанными.

Следует избегать лишних рассуждений. Запись необходимых химических формул и уравнений обязательна. Следует помнить о необходимости оставлять в тетради поля шириной 4 – 5 см для заметок рецензента.

Получив работу и рецензию на нее, студент должен исправить ошибки в этой же тетради.

Каждый студент выполняет задание, номер которого совпадает с двумя последними цифрами его шифра. Пример: номер шифра 02 - ПГС-186, в котором двум последним цифрам (86) соответствует вариант контрольного задания 86.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Коровин Н.В. Курс общей химии. - М.: Высшая школа, 1980, 1998.
2. Глинка Н.Л. Общая химия. - Л.: Химия, 1980-1987.
3. Глинка Н.Л. Общая химия. - М.: Интеграл-Пресс, 2006.
4. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии. - Л.: Химия, 1985.
5. Гольбрайх З.Е., Маслов Е.И. Сборник задач и упражнений по химии. - М.: Высшая школа, 1997.

Приложение**ТАБЛИЦА ВАРИАНТОВ КОНТРОЛЬНЫХ ЗАДАНИЙ**

Номер варианта	Номера задач, относящихся к данному заданию
01	1, 21, 41, 61, 81, 101, 121, 141, 161
02	2, 22, 42, 62, 82, 102, 122, 142, 162
03	3, 23, 43, 63, 83, 103, 123, 143, 163
04	4, 24, 44, 64, 84, 104, 124, 144, 164
05	5, 25, 45, 65, 85, 105, 125, 145, 165
06	6, 26, 46, 66, 86, 106, 126, 146, 166
07	7, 27, 47, 67, 87, 107, 127, 147, 167
08	8, 28, 48, 68, 88, 108, 128, 148, 168
09	9, 29, 49, 69, 89, 109, 129, 149, 169
10	10, 30, 50, 70, 90, 110, 130, 150, 170
11	11, 31, 51, 71, 91, 111, 131, 151, 171
12	12, 32, 52, 72, 92, 112, 132, 152, 172
13	13, 33, 53, 73, 93, 113, 133, 153, 173
14	14, 34, 54, 74, 94, 114, 134, 154, 174
15	15, 35, 55, 75, 95, 115, 135, 155, 175
16	16, 36, 56, 76, 96, 116, 136, 156, 176
17	17, 37, 57, 77, 97, 117, 137, 157, 177
18	18, 38, 58, 78, 98, 118, 138, 158, 178
19	19, 39, 59, 79, 99, 119, 139, 159, 179

20	20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180
21	1, 22, 43, 64, 85, 106, 127, 148, 169
22	2, 23, 44, 65, 86, 107, 128, 149, 170
23	3, 24, 45, 66, 87, 108, 129, 150, 171
24	4, 25, 46, 67, 88, 109, 130, 151, 172
25	5, 26, 47, 68, 89, 110, 131, 152, 173
26	6, 27, 48, 69, 90, 111, 132, 153, 174
27	7, 28, 49, 70, 91, 112, 133, 154, 175
28	8, 29, 50, 71, 92, 113, 134, 155, 176
29	9, 30, 51, 72, 93, 114, 135, 156, 177
30	10, 31, 52, 73, 94, 115, 136, 157, 178
31	11, 32, 53, 74, 95, 116, 137, 158, 179
32	12, 33, 54, 75, 96, 117, 138, 159, 180
33	13, 34, 55, 76, 97, 118, 139, 160, 161
34	14, 35, 56, 77, 98, 119, 140, 141, 162
35	15, 36, 57, 78, 99, 120, 121, 142, 163
36	16, 37, 58, 79, 100, 101, 122, 143, 164
37	17, 38, 59, 80, 81, 102, 123, 144, 165
38	18, 39, 59, 65, 86, 107, 128, 145, 166
39	19, 21, 40, 44, 65, 108, 129, 146, 167
40	20, 23, 45, 67, 88, 109, 130, 147, 168

41	2, 24, 46, 68, 89, 110, 131, 148, 170
42	3, 25, 47, 69, 90, 111, 132, 149, 171
43	4, 26, 48, 70, 91, 112, 133, 150, 172
44	5, 27, 49, 71, 92, 113, 134, 151, 173
45	6, 28, 50, 72, 93, 114, 135, 152, 174
46	7, 29, 51, 73, 94, 115, 136, 153, 175
47	8, 30, 52, 74, 95, 116, 137, 154, 176
48	9, 31, 53, 75, 96, 117, 138, 155, 177
49	10, 32, 54, 76, 97, 118, 139, 156, 178
50	11, 33, 55, 77, 98, 119, 140, 157, 179
51	12, 34, 56, 78, 99, 120, 122, 158, 180
52	13, 35, 57, 79, 100, 101, 121, 159, 169
53	14, 36, 58, 80, 85, 112, 123, 160, 161
54	15, 37, 59, 61, 84, 113, 124, 141, 162
55	16, 38, 60, 62, 83, 106, 125, 143, 163
56	17, 33, 41, 63, 82, 101, 126, 142, 164
57	18, 40, 42, 61, 81, 102, 127, 144, 165
58	19, 21, 43, 62, 87, 103, 128, 145, 166
59	20, 22, 41, 62, 88, 104, 129, 146, 167
60	1, 24, 42, 64, 89, 105, 130, 147, 168
61	3, 25, 43, 65, 90, 106, 131, 148, 169

62	4, 26, 44, 66, 91, 107, 132, 149, 170
63	5, 27, 45, 67, 92, 108, 133, 150, 171
64	6, 28, 46, 68, 93, 109, 134, 151, 172
65	7, 29, 47, 69, 94, 110, 135, 152, 173
66	8, 30, 48, 70, 95, 111, 136, 153, 174
67	9, 31, 49, 71, 96, 112, 137, 154, 175
68	10, 32, 50, 72, 97, 113, 138, 155, 176
69	11, 33, 51, 73, 98, 114, 139, 156, 177
70	12, 34, 52, 74, 99, 115, 140, 157, 178
71	13, 35, 53, 75, 100, 116, 139, 158, 179
72	14, 36, 54, 76, 86, 117, 132, 159, 180
73	15, 37, 55, 77, 87, 118, 133, 160, 162
74	16, 38, 56, 78, 88, 119, 124, 142, 161
75	17, 39, 57, 79, 83, 120, 125, 141, 163
76	18, 40, 58, 80, 82, 101, 126, 143, 164
77	19, 23, 59, 61, 81, 102, 127, 144, 165
78	20, 21, 60, 62, 100, 103, 128, 145, 166
79	4, 22, 51, 63, 99, 104, 129, 146, 167
80	5, 23, 52, 64, 98, 105, 130, 147, 168
81	6, 24, 53, 65, 97, 106, 131, 148, 169
82	7, 25, 54, 66, 96, 107, 132, 149, 170

83	8, 26, 55, 67, 95, 108, 133, 150, 171
84	9, 27, 56, 68, 94, 109, 134, 151, 172
85	10, 28, 57, 69, 93, 110, 135, 152, 173
86	11, 29, 58, 70, 92, 111, 136, 153, 174
87	12, 30, 59, 71, 91, 112, 137, 154, 175
88	13, 31, 60, 72, 90, 113, 138, 155, 176
89	14, 32, 41, 73, 89, 114, 139, 156, 177
90	15, 33, 42, 74, 88, 115, 140, 157, 178
91	16, 34, 43, 75, 87, 116, 131, 158, 179
92	17, 35, 44, 76, 86, 117, 132, 159, 180
93	18, 36, 45, 77, 85, 118, 133, 160, 161
94	19, 37, 46, 78, 84, 119, 134, 160, 162
95	20, 38, 47, 79, 80, 120, 135, 152, 163
96	1, 39, 48, 80, 82, 110, 136, 143, 164
97	2, 40, 49, 61, 81, 111, 137, 144, 165
98	3, 24, 50, 62, 100, 112, 136, 145, 166
99	4, 25, 51, 63, 99, 113, 139, 146, 167
100	5, 26, 52, 64, 98, 114, 140, 147, 168