

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
ИРКУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

ХИМИЯ

Задачи по общей химии

***Учебное пособие для самостоятельной работы
студентов 1 курса технических направлений и
специальностей***

**Издательство
Иркутского государственного технического университета**

2008

Задачи по общей химии. Учебное пособие для самостоятельной работы студентов 1 курса технических направлений и специальностей.

Составили: Ю.Н. Пожидаев, В.П. Зуева, О.В. Лебедева, З.Н. Топшиноева, Г.М. Белозерова, А.Н. Шабанова. – Иркутск: 2008. 118 с.

Пособие включает задачи по наиболее важным разделам курса химии, решение которых способствует усвоению и закреплению изучаемого материала.

Разделы имеют краткое теоретическое введение, методические рекомендации по решению типовых задач, задачи для самостоятельного решения. Пособие также включает справочный материал.

Библиогр. 5 назв. Табл. 5.

Рецензент: д-р хим. наук, профессор кафедры химической технологии Иркутского государственного технического университета Н.С. Шаглаева.

Оглавление

№ раздела	Наименование раздела	стр.
1.	Важнейшие классы неорганических соединений	5
2.	Эквивалент. Закон эквивалентов	13
3.	Строение атома	21
4.	Периодическая система элементов Д.И. Менделеева	30
5.	Химическая связь и строение молекул	37
6.	Энергетика и направление химических процессов	48
7.	Скорость химических реакций	55
8.	Химическое равновесие	59
9.	Способы выражения концентрации растворов	65
10.	Свойства разбавленных растворов неэлектролитов	72
11.	Ионное произведение воды. Водородный показатель	76
12.	Реакции обмена в растворах электролитов	81
13.	Гидролиз солей	85
14.	Коллоидные растворы	89
15.	Окислительно-восстановительные реакции	94
16.	Электродные потенциалы. Гальванические элементы	100
17.	Коррозия металлов	107
18.	Электролиз	112
	Библиографический список	120
	Приложение	121

1.

Важнейшие классы неорганических соединений

Все вещества делятся на простые и сложные. Сложные вещества подразделяются на четыре важнейших класса: оксиды, кислоты, основания, соли.

Оксиды – это сложные вещества, состоящие из двух элементов, одним из которых является кислород в степени окисления -2.

Степень окисления (с.о.) – это заряд элемента в соединении, вычисленный, исходя из предположения, что соединение состоит из ионов. Определение степени окисления проводят, используя следующие положения:

1. Степень окисления элемента в простом веществе, например, в Zn, Ca, H₂, Br₂, S, O₂, равна нулю.

2. Степень окисления кислорода в соединениях обычно равна -2. Исключения составляют пероксиды H₂⁺¹O₂⁻¹, Na₂⁺¹O₂⁻¹ и фторид кислорода O⁺²F₂.

3. Степень окисления водорода в большинстве соединений равна +1, за исключением солеобразных гидридов, например, Na⁺¹H⁻¹.

4. Постоянную степень окисления имеют щелочные металлы (+1); щелочноземельные металлы, бериллий и магний (+2); фтор (-1).

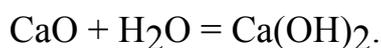
5. Алгебраическая сумма степеней окисления элементов в нейтральной молекуле равна нулю, в сложном ионе – заряду иона.

В качестве примера рассчитаем степень окисления хрома в соединении K₂Cr₂O₇ и азота в анионе (NO₂)⁻

$$\begin{array}{lcl} \text{K}_2^{+1} \text{Cr}_2^x \text{O}_7^{-2} & 2 \cdot (+1) + 2x + 7(-2) = 0 & x = +6 \\ (\text{NO}_2)^- & x + 2(-2) = -1 & x = +3 \end{array}$$

Оксиды разделяются на несолеобразующие (N₂O, NO, SiO) и солеобразующие. Солеобразующие оксиды по химическим свойствам делятся на **основные** (Na₂O, CaO, MgO), **кислотные** (CO₂, SO₃, P₂O₅, CrO₃, Mn₂O₇) и **амфотерные** (ZnO, BeO, Al₂O₃, Cr₂O₃, PbO, SnO).

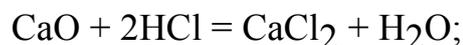
1. **Основные оксиды** щелочных и щелочноземельных металлов взаимодействуют с **водой**, образуя щелочи:



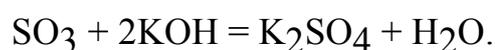
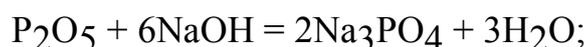
Кислотные оксиды, взаимодействуя с **водой**, образуют кислоты:



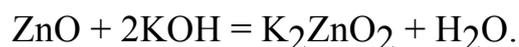
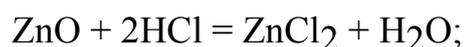
2. **Основные оксиды** взаимодействуют с **кислотами** с образованием соли и воды:



Кислотные оксиды взаимодействуют с **основаниями** с образованием соли и воды:



Амфотерные оксиды взаимодействуют с **кислотами** как основные и с **основаниями** как кислотные:



3. При взаимодействии **основных и кислотных оксидов** образуются соли:



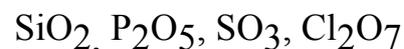
Характер оксида определяется природой элемента (металл или неметалл), его местом в периодической системе. **Неметаллы** образуют **кислотные оксиды**, **металлы** же образуют **основные, кислотные и амфотерные оксиды**. Тип оксида определяется также степенью окисления металла. Проследим за изменением характера высших оксидов элементов III периода периодической системы Д.И.Менделеева:



основные



амфотерный



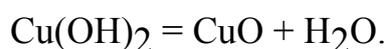
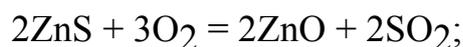
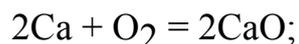
кислотные

Металлы натрий и магний образуют основные оксиды, неметаллы кремний, фосфор, сера, хлор – кислотные. Алюминий стоит в периоде между металлом магнием и неметаллом кремнием, а поэтому должен иметь двойственные (амфотерные) свойства.

Переменновалентные металлы образуют различные по характеру оксиды. В низшей степени окисления оксиды имеют основной характер, в высшей - кислотный, в промежуточной – амфотерный. Например:

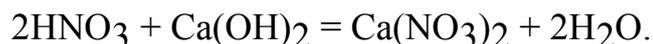
Основные оксиды	Амфотерные оксиды	Кислотные оксиды
CrO	Cr ₂ O ₃	CrO ₃
MnO, Mn ₂ O ₃	MnO ₂	MnO ₃ , Mn ₂ O ₇
VO, V ₂ O ₃	VO ₂	V ₂ O ₅

Получаются оксиды взаимодействием простых и сложных веществ с кислородом, а также разложением некоторых кислородсодержащих веществ при нагревании:

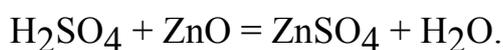
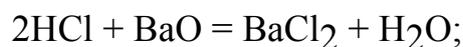


Кислоты – сложные вещества, состоящие из атомов водорода и кислотного остатка (H₂SO₄, HNO₃, HCl). Кислоты взаимодействуют:

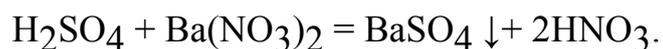
1. С **основаниями** с образованием соли и воды:



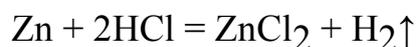
2. С **основными и амфотерными оксидами** с образованием соли и воды:



3. С **солями** с образованием новой соли и новой кислоты:



4. С **металлами**. Металлы, стоящие в ряду стандартных электродных потенциалов до водорода, вытесняют его из разбавленных кислот, исключая HNO₃:

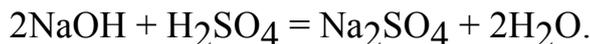


Одним из способов получения кислот является взаимодействие кислотного оксида с водой:

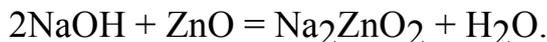
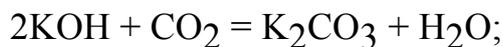


Основания – сложные вещества, состоящие из атомов металла, связанных с одной или несколькими гидроксильными группами (NaOH, KOH, Cu(OH)₂, Fe(OH)₃). Основания взаимодействуют:

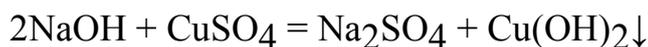
1. С **кислотами** с образованием соли и воды:



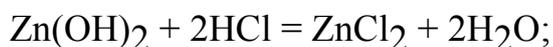
2. С **кислотными и амфотерными оксидами** с образованием соли и воды:



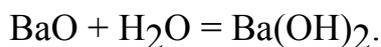
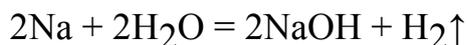
3. С **солями** с образованием новой соли и нового основания:



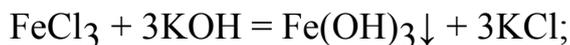
Гидроксиды металлов, которые взаимодействуют с кислотами и щелочами, называют **амфотерными**. К ним относятся: Zn(OH)_2 , Al(OH)_3 , Cr(OH)_3 , Be(OH)_2 , Sn(OH)_2 , Pb(OH)_2 .



Растворимые в воде основания (щелочи) получают взаимодействием щелочных и щелочноземельных металлов или их оксидов с водой:

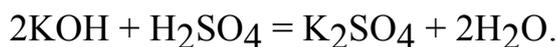


Нерастворимые в воде и амфотерные основания получают реакцией обмена:

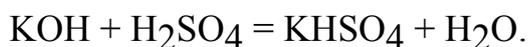


Соли – это продукты замещения водорода в кислоте на металл или гидроксильной группы в основании на кислотный остаток. Соли бывают средние, кислые, основные.

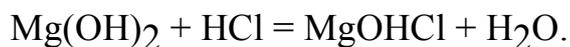
Средние соли (K_2SO_4 , Na_3PO_4 , MgCl_2) – это продукты полного замещения водорода в кислоте на металл:



Кислые соли (KHSO_4 , Na_2HPO_4 , NaH_2PO_4) – это продукты неполного замещения водорода в кислоте на металл:

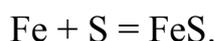


Основные соли (MgOHCl , $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$, FeOHCl_2) – это продукты неполного замещения гидроксильной группы в основании на кислотный остаток:

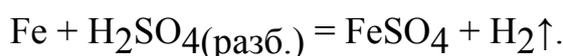


Средние соли получают:

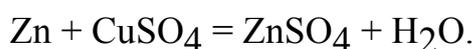
1. Взаимодействием металла неметаллом:



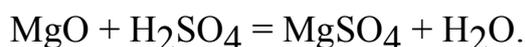
2. Взаимодействием металла с кислотой:



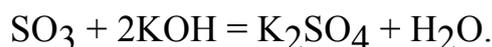
3. Взаимодействием металла с солью:



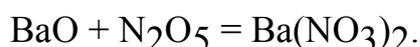
4. Взаимодействием основного оксида с кислотой:



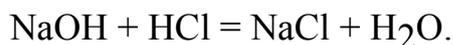
5. Взаимодействием кислотного оксида с основанием:



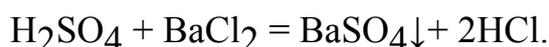
6. Взаимодействием основного и кислотного оксида:



7. Взаимодействием основания с кислотой (реакция нейтрализации):



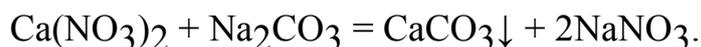
8. Взаимодействием кислоты с солью:



9. Взаимодействием основания с солью:

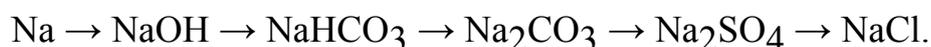


10. Взаимодействием между солями:

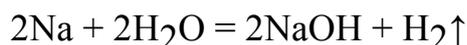


Примеры решения задач

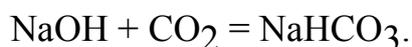
Пример 1.1. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



Решение. Натрий взаимодействует с водой, образуя гидроксид натрия:



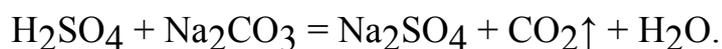
При пропускании оксида углерода (IV) через раствор гидроксида натрия можно получить гидрокарбонат натрия:



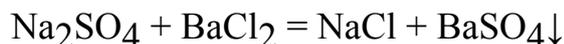
Карбонат натрия получается нагреванием гидрокарбоната натрия:



Сульфат натрия можно получить, действуя серной кислотой на карбонат натрия:



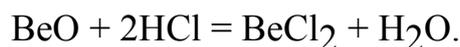
Раствор хлорида натрия можно получить, приливая раствор хлорида бария к раствору сульфата натрия:



Пример 1.2. Напишите уравнения реакций, которые доказывают амфотерный характер оксида бериллия.

Решение. Для доказательства амфотерного характера оксида или гидроксида необходимо привести уравнения реакций, в которых эти соединения проявляют основные и кислотные свойства.

Оксид бериллия взаимодействует с растворами кислот, например:



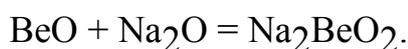
Эта реакция показывает, что BeO проявляет основные свойства. Для характеристики основных свойств можно также привести примеры других реакций оксида бериллия с веществами кислотного характера, например:



Оксид бериллия взаимодействует с растворами щелочей:

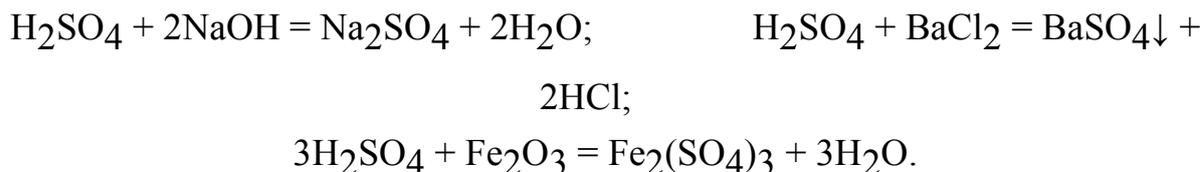


Эта реакция показывает проявление оксидом бериллия кислотных свойств. То же можно продемонстрировать реакцией с основным оксидом, например:



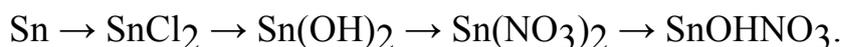
Пример 1.3. С какими из указанных ниже веществ будет взаимодействовать H_2SO_4 : CO_2 ; NaOH ; BaCl_2 ; HCl ; Fe_2O_3 . Напишите уравнения соответствующих реакций.

Решение. Определяем, к каким классам относятся указанные соединения: CO_2 – кислотный оксид, NaOH – основание (щелочь), BaCl_2 – соль, HCl – кислота, Fe_2O_3 – основной оксид. Серная кислота будет взаимодействовать с основным оксидом, основанием и солью:



Задачи

1.1. а) Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



б) Какие из приведенных веществ будут взаимодействовать между собой: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и NaOH ; $\text{Pb}(\text{OH})_2$ и KOH ; H_2SO_4 и H_2SO_3 ; HCl и Na_2S ; HNO_3 и MgO ?

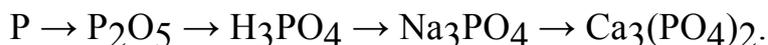
Напишите уравнения соответствующих реакций.

1.2. а) Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



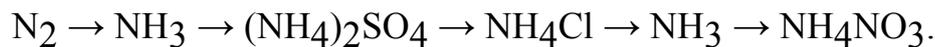
б) Какие из приведенных оксидов будут растворяться в HCl : N_2O_5 ; SO_3 ; Al_2O_3 ; Cl_2O_7 ; ZnO ; K_2O ? Напишите уравнения соответствующих реакций.

1.3. а) Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



б) Напишите уравнения реакций, которые доказывают амфотерный характер оксида хрома (III).

1.4. а) Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



б) Какие из приведенных оксидов растворяются в NaOH:

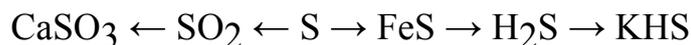
MgO; Cr₂O₃; Na₂O; CrO₃; CaO; CO₂? Напишите уравнения соответствующих реакций.

1.5. а) Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



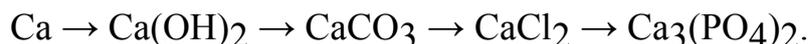
б) С какими из указанных ниже веществ может взаимодействовать раствор KOH: HI; CuCl₂; SO₂; Ba(OH)₂; PbO? Напишите уравнения соответствующих реакций.

1.6. а) Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



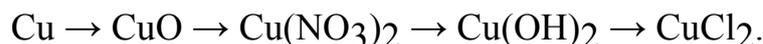
б) Составьте уравнения реакций между кислотами и основаниями, приводящих к образованию солей: K₂S; Fe₂(SO₄)₃; Na₃PO₄.

1.7. а) Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



б) Составьте уравнения реакций между кислотами и основаниями, приводящих к образованию солей: NaNO₃; Ca(HCO₃)₂; MgOHCl.

1.8. а) Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:

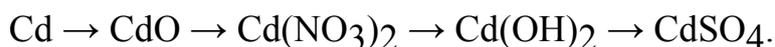


б) Между какими из приведенных пар веществ возможна реакция:

CO₂ и SO₂; LiOH и CO₂; P₂O₅ и CaO; LiOH и KOH; Li₂O и ZnO; Li₂O и Na₂O?

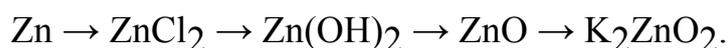
Напишите уравнения соответствующих реакций.

1.9. а) Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



б) С какими из указанных ниже веществ может взаимодействовать серная кислота: HCl ; BaCl_2 ; MgO ; CO_2 ; NaOH ; ZnO ? Напишите уравнения соответствующих реакций.

1.10. а) Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



б) Напишите уравнения реакций образования солей: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$; $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ в результате взаимодействия основания и кислотного оксида.

1.11. а) Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



б) Напишите уравнения реакций образования солей: CaCO_3 ; $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; Na_3PO_4 в результате взаимодействия основного и кислотного оксидов.

1.12. а) Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



б) Докажите амфотерность оксида SnO , написав уравнения реакций взаимодействия его с HNO_3 и NaOH .

1.13. а) Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



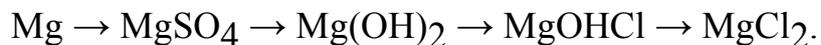
б) Какие из приведенных оксидов взаимодействуют с KOH : Na_2O ; CO_2 ; Al_2O_3 ; MgO ; Fe_2O_3 ; Mn_2O_7 ? Напишите уравнения соответствующих реакций.

1.14. а) Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



б) Как, используя простые вещества – кальций, фосфор и кислород, можно получить фосфат кальция? Напишите уравнения соответствующих реакций.

1.15. а) Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



б) Напишите уравнения реакций, при помощи которых, исходя из четырех простых веществ – калия, серы, водорода и кислорода, можно получить KOH; K₂S; H₂S.

1.16. а) Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



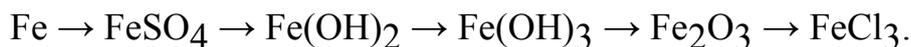
б) Напишите уравнения не менее четырех реакций, при помощи которых можно получить карбонат кальция.

1.17. а) Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



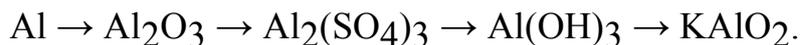
б) Напишите уравнения реакций, доказывающих амфотерный характер оксида свинца(II).

1.18. а) Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



б) Могут ли находиться совместно в растворе: Ba(OH)₂ и FeCl₃; HCl и H₂S; NaOH и HBr; NaOH и KOH; HCl и Na₂CO₃? Дайте обоснованный ответ и приведите уравнения соответствующих реакций.

1.19. а) Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



б) Как, используя BaO, Fe₂(SO₄)₃, H₂SO₄, H₂O, CuO, можно получить: гидроксид бария; гидроксид железа; сульфат меди? Напишите уравнения соответствующих реакций.

1.20. а) Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



б) Составьте уравнения четырех реакций, в результате которых образуется бромид натрия.

2. Эквивалент. Закон эквивалентов

Эквивалент (Э) – это реальная или условная частица вещества, которая может замещать, присоединять или выделять один ион водорода в кислотно-основных или ионообменных реакциях или один электрон в окислительно-восстановительных реакциях. Под «реальной частицей» понимают реально существующие соединения (KOH, H₂SO₄, H₂O), под «условной» – доли этих реальных частиц (½H₂SO₄, 1/5KMnO₄). Эквивалент так же, как атом, молекула, ион – безразмерная величина, и его состав выражают с помощью химических формул и символов. Количество вещества эквивалентов измеряется в молях. *Масса 1 моль эквивалентов* называется **молярной массой эквивалентов (M_{ЭК})** и выражается в г/моль.

Эквивалент (молярная масса эквивалентов) для одного и того же вещества может иметь различные значения в зависимости от того, в какую реакцию это вещество вступает. Эквивалент и M_{ЭК} рассчитываются неодинаково для кислотно-основных и окислительно-восстановительных реакций.

Молярная масса эквивалентов вещества, участвующего в окислительно-восстановительной реакции, рассчитывается как:

$$M_{\text{ЭК}} = \frac{M}{n_e},$$

где M – молярная масса вещества; n_e – число электронов, присоединенных одной молекулой окислителя или отданных одной молекулой восстановителя.

Например, в окислительно-восстановительной реакции горения сероводорода $2\text{H}_2\text{S} + 3\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{SO}_2$ степень окисления серы изменяется от –2 (в H₂S) до +4 (в SO₂). Следовательно, молекула H₂S

теряет 6 электронов, т. е. одному электрону эквивалентна условная частица $1/6$ молекулы H_2S .

$$\mathcal{E}(H_2S) = 1/6 H_2S, \text{ а } M_{\mathcal{E}K}(H_2S) = \dots$$

У кислорода степень окисления меняется от 0 (в O_2) до -2 (в SO_2), и так как в его молекуле содержится 2 атома, то число принятых электронов будет равно 4. Таким образом, одному электрону эквивалентна условная частица $1/4$ молекулы O_2 :

$$\mathcal{E}(O_2) = 1/4 O_2, \text{ а } M_{\mathcal{E}K}(O_2) = \dots$$

Молярная масса эквивалентов *кислоты* или *основания*, участвующих в *кислотно-основной* реакции, рассчитывается по формуле

$$M_{\mathcal{E}K}(\text{кислоты, основания}) = \dots,$$

где M – молярная масса кислоты или основания; n – для *кислот* – число атомов водорода, замещенных в данной реакции на металл; для *оснований* – число гидроксильных групп, замещенных в данной реакции на кислотный остаток.

Например, в кислотно-основной реакции $H_2S + 2NaOH = Na_2S + 2H_2O$ (1) оба иона водорода молекулы H_2S замещаются на металл и, таким образом, одному иону водорода эквивалентна условная частица $1/2 H_2S$. В этом случае

$$\mathcal{E}(H_2S) = 1/2 H_2S, \text{ а } M_{\mathcal{E}K}(H_2S) = \dots$$

В реакции $H_2S + NaOH = NaHS + H_2O$ (2) в молекуле H_2S на металл замещается только один ион водорода и, следовательно, одному иону эквивалентна реальная частица – молекула H_2S . В этом случае

$$\mathcal{E}(H_2S) = H_2S, \text{ а } M_{\mathcal{E}K}(H_2S) = \dots = 34 \text{ г/моль.}$$

Э(NaOH) в реакциях (1) и (2) равен 1NaOH, так как в обоих случаях на кислотный остаток замещается одна гидроксильная группа.

$$M_{\text{ЭК}}(\text{NaOH}) = 40 \text{ г/моль.}$$

Молярная масса эквивалентов *соли* в реакциях *обмена* рассчитывается по формуле

$$M_{\text{ЭК}}(\text{соли}) = \frac{M}{n \cdot |\text{с. о.}|},$$

где M – молярная масса соли; n – число ионов металла, участвующих в реакции от каждой молекулы; |с. о.| – абсолютное значение степени окисления иона металла (о степени окисления см. с. 82). Например, от каждой молекулы $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ в реакции $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{NaOH} = 2\text{Al}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{Na}_2\text{SO}_4$ участвуют два иона алюминия, степень окисления которого +3. Отсюда

$$M_{\text{ЭК}}[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3] = \frac{342}{2 \cdot 3} = 57 \text{ г/моль,} \quad \text{Э}[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3] \text{ равен } \frac{1}{6}$$

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

Молярная масса эквивалентов *оксида*

$$M_{\text{ЭК}}(\text{оксида}) = \frac{M}{n \cdot |\text{с. о.}|},$$

где M – молярная масса оксида; n – число катионов соответствующего оксиду основания или число анионов соответствующей оксиду кислоты; |с.о.| – абсолютное значение степени окисления катиона или аниона.

В реакции $\text{P}_2\text{O}_5 + 3\text{CaO} = \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ эквивалент P_2O_5 , образующего два трехзарядных аниона $(\text{PO}_4)^{3-}$, равен $\frac{1}{6} M_{\text{ЭК}}(\text{P}_2\text{O}_5) =$
 $\frac{142}{6} = 23,7 \text{ г/моль.}$ Эквивалент CaO , дающего один двухзарядный

катион (Ca^{2+}), равен $\frac{1}{2} \text{CaO}$, а $M_{\text{ЭК}}(\text{CaO}) = \frac{56}{2} = 28 \text{ г/моль.}$

Чтобы определить молярную массу эквивалентов элемента в соединении, можно воспользоваться формулой

$$M_{\text{ЭК}}(\text{эл-та}) = \frac{M_{\text{А}}}{|c.o.|},$$

где $M_{\text{А}}$ – молярная масса элемента; $|c.o.|$ – абсолютное значение степени окисления элемента. Например, молярные массы эквивалентов фосфора в соединениях PH_3 , P_2O_3 и P_2O_5 , соответственно, равны: $31 / 3 = 10,3$ г/моль; $31 / 3 = 10,3$ г/моль; $31 / 5 = 6,2$ г/моль, а эквивалент фосфора в соединениях PH_3 и P_2O_3 равен $1/3$ Р, в соединении P_2O_5 – $1/5$ Р.

Нужно также иметь в виду, что молярная масса эквивалентов химического соединения равна сумме молярных масс эквивалентов составляющих его частей.

$$\text{Так, } M_{\text{ЭК}}(\text{PH}_3) = M_{\text{ЭК}}(\text{P}) + M_{\text{ЭК}}(\text{H}) = 10,3 + 1 = 11 \text{ г/моль};$$

$$M_{\text{ЭК}}(\text{P}_2\text{O}_3) = M_{\text{ЭК}}(\text{P}) + M_{\text{ЭК}}(\text{O}) = 10,3 + 8 = 18,3 \text{ г/моль};$$

$$M_{\text{ЭК}}(\text{P}_2\text{O}_5) = M_{\text{ЭК}}(\text{P}) + M_{\text{ЭК}}(\text{O}) = 6,2 + 8 = 14,2 \text{ г/моль}.$$

Закон эквивалентов: массы реагирующих друг с другом веществ прямо пропорциональны молярным массам их эквивалентов:

Поделив массу каждого вещества на молярную массу его эквивалентов, получим число молей эквивалентов (ν): $\nu_1 = \nu_2$.

Для реакции $\text{A} + \text{B} = \text{C} + \text{D}$ должно выполняться соотношение $\nu_{\text{А}} = \nu_{\text{В}} = \nu_{\text{С}} = \nu_{\text{D}}$, т.е. число молей эквивалентов веществ, участвующих в реакции равны между собой.

Если одно из реагирующих веществ находится в газообразном состоянии, закон эквивалентов удобно представить в виде

$$\frac{m}{M_{\text{ЭК}}} = \frac{V_{\text{газа}}}{V_{\text{ЭК(газа)}}},$$

где $V_{\text{ЭК}}$ – объем одного моля эквивалентов газа. Для вычисления объема моля эквивалентов газа необходимо знать число молей эквивалентов (ν) в одном моле газа: $\nu =$. Так, $M(\text{H}_2) = 2$ г/моль; $M_{\text{ЭК}}(\text{H}_2) = 1$ г/моль.

Следовательно, в одном моле молекул водорода H_2 содержится $\nu = 2/1 = 2$ моль эквивалентов водорода. Как известно, моль любого газа при нормальных условиях (н. у.) ($T=273$ К, $p=101,325$ кПа) занимает объем 22,4 л. Значит, моль водорода займет объем 22,4 л, а так как в одном моле водорода содержится 2 моль эквивалентов водорода, то объем одного моля эквивалентов водорода равен $V_{\text{ЭК}}(\text{H}_2) = 22,4 / 2 = 11,2$ л. Аналогично $M(\text{O}_2) = 32$ г/моль, $M_{\text{ЭК}}(\text{O}_2) = 8$ г/моль. В одном моле молекул кислорода O_2 содержится $\nu = 32 / 8 = 4$ моль эквивалентов кислорода. Один моль эквивалентов кислорода занимает объем $V_{\text{ЭК}}(\text{O}_2) = 22,4 / 4 = 5,6$ л.

Примеры решения задач

Пример 2.1. На восстановление 7,09 г оксида металла со степенью окисления +2 требуется 2,24 л водорода (н. у.). Вычислите молярные массы эквивалентов оксида и металла. Чему равна молярная масса металла?

Решение. Задача решается по закону эквивалентов. Так как одно из реагирующих веществ находится в газообразном состоянии, то удобно

воспользоваться формулой
$$\frac{m}{M_{\text{ЭК}}} = \frac{V_{\text{газа}}}{V_{\text{ЭК(газа)}}}, \quad \frac{m_{\text{ок}}}{M_{\text{ЭК(ок)}}} = \frac{V_{\text{H}_2}}{V_{\text{ЭК(H}_2)}}.$$

Напомним, что объем 1 моль эквивалентов водорода равен 11,2 л (н. у.), тогда

$$M_{\text{ЭК(ок)}} = \quad \text{г/моль.}$$

Молярная масса эквивалентов химического соединения равна сумме молярных масс эквивалентов составляющих его частей. Оксид – это

соединение металла с кислородом, поэтому молярная масса эквивалентов оксида представляет собой сумму $M_{\text{ЭК}}(\text{оксида}) = M_{\text{ЭК}}(\text{металла}) + M_{\text{ЭК}}(\text{кислорода})$.

Отсюда $M_{\text{ЭК}}(\text{металла}) = M_{\text{ЭК}}(\text{оксида}) - M_{\text{ЭК}}(\text{кислорода}) = 35,45 - 8 = 27,45$ г/моль.

Молярная масса металла определяется из соотношения $M_{\text{ЭК}}(\text{металла}) =$,

отсюда $M_{\text{А}} = M_{\text{ЭК}}(\text{металла}) \cdot |\text{с.о.}| = 27,45 \cdot 2 = 54,9$ г/моль. Таким образом, $M_{\text{ЭК}}(\text{оксида}) = 35,45$ г/моль; $M_{\text{ЭК}}(\text{металла}) = 27,45$ г/моль; $M_{\text{А}}(\text{металла}) = 54,9$ г/моль.

Пример 2.2. При взаимодействии кислорода с азотом получено 4 моль эквивалентов оксида азота (IV). Рассчитайте объемы газов, вступивших в реакцию при н. у.

Решение. По закону эквивалентов число молей эквивалентов веществ, вступающих в реакцию и образующихся в результате реакции равны между собой, т.е. $\nu(\text{O}_2) = \nu(\text{N}_2) = \nu(\text{NO}_2)$. Так как получено 4 моль эквивалентов оксида азота (IV), то, следовательно, в реакцию вступило 4 моль эквивалентов O_2 и 4 моль эквивалентов N_2 .

Азот изменяет степень окисления от 0 (в N_2) до +4 (в NO_2), и так как в его молекуле 2 атома, то вместе они отдают 8 электронов, поэтому

$M_{\text{ЭК}}(\text{N}_2) = \frac{28}{8} = 3,5$ г/моль. Находим объем, занимаемый молем

эквивалентов азота (IV):

$$28 \text{ г/моль } \text{N}_2 - 22,4 \text{ л}$$

$$3,5 \text{ г/моль } \text{N}_2 - x$$

$$x = \quad \quad \quad \text{л.}$$

Так как в реакцию вступило 4 моль эквивалентов N_2 , то их объем составляет $V(\text{N}_2) = 2,8 \cdot 4 = 11,2$ л. Зная, что моль эквивалентов кислорода при н. у.

занимает объем 5,6 л, рассчитываем объем 4 моль эквивалентов O_2 , вступивших в реакцию: $V(O_2) = 5,6 \cdot 4 = 22,4$ л.

Итак, в реакцию вступило 11,2 л азота и 22,4 л кислорода.

Пример 2.3. Определите молярную массу эквивалентов металла, если из 48,15 г его оксида получено 88,65 г его нитрата.

Решение. Учитывая, что $M_{ЭК}(\text{оксида}) = M_{ЭК}(\text{металла}) + M_{ЭК}(\text{кислорода})$, а $M_{ЭК}(\text{соли}) = M_{ЭК}(\text{металла}) + M_{ЭК}(\text{кислотного остатка})$, подставляем соответствующие данные в закон эквивалентов:

$$; \quad ; \quad M_{ЭК}(\text{мет}) = 56,2$$

г/моль.

Пример 2.4. Вычислите степень окисления хрома в оксиде, содержащем 68,42 % (масс.) этого металла.

Решение. Приняв массу оксида за 100%, находим массовую долю кислорода в оксиде: $100 - 68,42 = 31,58\%$, т.е. на 68,42 частей массы хрома приходится 31,58 частей массы кислорода, или на 68,42 г хрома приходится 31,58 г кислорода. Зная, что молярная масса эквивалентов кислорода равна 8 г/моль, определим молярную массу эквивалентов хрома в оксиде по закону эквивалентов:

$$; \quad M_{ЭК}(\text{Cr}) = \quad \text{г/моль.}$$

Степень окисления хрома находим из соотношения

$$M_{ЭК}(\text{Cr}) = \quad , \quad \text{отсюда } |c. o.| = \quad .$$

Задачи

2.1. При взаимодействии 6,75 г металла с серой образовалось 18,75 г сульфида. Рассчитайте молярные массы эквивалентов металла и его сульфида.

Молярная масса эквивалентов серы равна 16 г/моль. (*Ответ:* 9 г/моль; 25 г/моль).

2.2. Вычислите степень окисления золота в соединении состава: 64,9% золота и 35,1% хлора. Молярная масса эквивалентов хлора 35,45 г/моль. (*Ответ:* 3).

2.3. Вычислите молярные массы эквивалентов и эквиваленты P_2O_5 в реакциях, идущих по уравнениям:



(*Ответ:* 23,7 г/моль; 71 г/моль; $1/6 P_2O_5$; $1/2 P_2O_5$).

2.4. Сколько моль эквивалентов металла вступило в реакцию с кислотой, если при этом выделилось 5,6 л водорода при нормальных условиях? (*Ответ:* 0,5 моль).

2.5. На нейтрализацию 0,943 г фосфористой кислоты H_3PO_3 израсходовано 1,291 г KOH. Вычислите молярную массу эквивалентов кислоты. (*Ответ:* 41 г/моль).

2.6. Определите молярную массу эквивалентов металла и назовите металл, если 8,34 г его окисляются 0,68 л кислорода (н. у.). Металл окисляется до степени окисления +2. (*Ответ:* 68,7 г/моль).

2.7. Вычислите степень окисления свинца в оксиде, в котором на 1 г свинца приходится 0,1544 г кислорода. (*Ответ:* 4).

1.8. Вычислите эквивалент и молярную массу эквивалентов $Al(OH)_3$ в каждой из следующих реакций, выраженных уравнениями:



2.9. Для получения гидроксида железа (III) смешали растворы, содержащие 0,2 моль эквивалентов щелочи и 0,3 моль эквивалентов хлорида железа (III). Сколько граммов гидроксида железа (III) получилось в результате реакции? (*Ответ:* 7,13 г).

2.10. Из 1,3 г гидроксида металла получается 2,85 г его сульфата. Вычислите молярную массу эквивалентов этого металла. (*Ответ:* 9 г/моль).

2.11. При взаимодействии 22 г металла с кислотой выделилось при н. у. 8,4 л водорода. Рассчитайте молярную массу эквивалентов металла. Сколько литров кислорода потребуется для окисления этого же количества металла? (*Ответ:* 29,33 г/моль; 4,2 л.).

2.12. Вычислите степень окисления мышьяка в соединении его с серой, в котором на 1 г мышьяка приходится 1,07 г серы. Молярная масса эквивалентов серы 16 г/моль. (*Ответ:* 5).

2.13. Вычислите эквивалент и молярную массу эквивалентов H_3PO_4 в каждой из следующих реакций, выраженных уравнениями:



2.14. При взаимодействии водорода и азота получено 6 моль эквивалентов аммиака. Какие объемы водорода и азота вступили при этом в реакцию при нормальных условиях? (*Ответ:* 67,2 л; 22,4 л.)

2.15. При пропускании сероводорода через раствор, содержащий 2,98 г хлорида металла, образуется 2,2 г его сульфида. Вычислите молярную массу эквивалентов металла. (*Ответ:* 39 г/моль).

2.16. Молярная масса эквивалентов металла равна 56,2 г/моль. Вычислите массовую долю металла в его оксиде. (*Ответ:* 87,54%).

2.17. Определите эквивалент и молярную массу эквивалентов азота, кислорода, углерода в соединениях NH_3 , H_2O , CH_4 .

2.18. Рассчитайте молярную массу эквивалентов металла, если при взаимодействии 7,2 г металла с хлором было получено 28,2 г соли. Молярная масса эквивалентов хлора равна 35,45 г/моль. (*Ответ:* 12,15 г/моль).

2.19. Рассчитайте молярную массу эквивалентов воды при реакции ее:
а) с металлическим натрием; б) с оксидом натрия.
(*Ответ:* 18 г/моль; 9 г/моль).

2.20. 0,43 г металла при реакции с кислотой вытеснили при н. у. 123,3 мл водорода. 1,555 г этого же металла вступают во взаимодействие с 1,415 г некоторого неметалла. Рассчитайте молярную массу эквивалентов неметалла. (Ответ: 35,5 г/моль).

3. Строение атома

Атом – это наименьшая частица химического элемента, сохраняющая все его химические свойства. Атом состоит из положительно заряженного ядра и вращающихся вокруг него электронов. Заряд ядра атома численно равен порядковому номеру элемента в периодической системе. Так как атом в целом электронейтрален, то и число электронов, движущихся вокруг ядра атома, равно порядковому номеру. Например, порядковый номер натрия 11. Значит, заряд ядра атома натрия +11. Вокруг ядра размещается 11 электронов с общим отрицательным зарядом –11. Все электроны атома образуют его электронную оболочку, строение которой определяет многие химические свойства элемента.

Электроны характеризуются двойственной природой: они имеют свойства и частицы, и волны. Для движущегося электрона невозможно указать его точное местоположение, можно лишь определить *вероятность* нахождения электрона в различных частях внутриатомного пространства. *Область пространства, в которой наиболее вероятно нахождение электрона*, называется **атомной орбиталью** (АО).

Состояние электрона в атоме характеризуется четырьмя квантовыми числами. **Главное квантовое число n** определяет энергию электрона в атоме и размер АО, т.е. удаленность электрона от ядра. Главное квантовое число n принимает значения целых чисел 1, 2, 3, 4... Совокупность электронов с одинаковым значением n называется **энергетическим уровнем**. Наименьшую энергию имеют электроны первого от ядра энергетического уровня ($n=1$); с увеличением n энергия электрона и его удаленность от ядра возрастают. Состояние атома, когда его электроны находятся на таких энергетических уровнях, что их суммарная энергия является минимальной, называется **основным**, или **невозбужденным**. Состояния с более высокими значениями

энергии называются **возбужденными**. Энергетические уровни обозначают буквами:

Числовое значение n	1	2	3	4	5	6	7
Буквенное обозначение	<i>K</i>	<i>L</i>	<i>M</i>	<i>N</i>	<i>O</i>	<i>P</i>	<i>Q</i> .

Число энергетических уровней в атоме, находящемся в основном состоянии, равно номеру периода, в котором находится элемент.

На одном и том же энергетическом уровне могут находиться атомные орбитали различной формы, отличающиеся друг от друга по энергии. Поэтому энергетические уровни разделяются на подуровни. *Энергию электрона на подуровне и форму атомной орбитали* характеризует **орбитальное квантовое число l** . Значение l зависит от главного квантового числа: l принимает значения от 0 до $(n-1)$, т. е. 0, 1, 2, 3... $(n-1)$. *В пределах данного энергетического уровня совокупность электронов, характеризующихся одинаковым значением l* , называется **энергетическим подуровнем**. Подуровни обозначают буквами:

Орбитальное квантовое число l	0	1	2	3
Обозначение энергетического подуровня	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i> .

Таким образом, при $l=0, 1, 2, 3$ электроны находятся соответственно на *s*-, *p*-, *d*-, *f*-подуровнях. Электроны различных подуровней называют *s*-, *p*-, *d*-, *f*-электронами. В этом случае говорят также о состояниях *s*-, *p*-, *d*-, *f*-электронов, или *s*-, *p*-, *d*-, *f*-атомных орбиталях.

Число энергетических подуровней в уровне не должно быть больше главного квантового число n . Так, первый уровень ($n=1$) имеет один подуровень (*s*), второй уровень ($n=2$) – два подуровня (*s* и *p*), третий ($n=3$) – три (*s*, *p*, *d*), четвертый ($n=4$) – четыре (*s*, *p*, *d*, *f*). В оболочках атомов ныне известных элементов электроны застраивают на каждом уровне не более четырех подуровней. Уровни *O* ($n=5$), *P* ($n=6$), *Q* ($n=7$) содержат по четыре подуровня. При данном значении главного квантового числа n наименьшую энергию имеют электроны *s*-подуровня, затем *p*-, *d*-, *f*-подуровней.

Каждый подуровень составлен из орбиталей, число которых определяется магнитным квантовым числом m_l . **Магнитное квантовое число m_l** определяет *возможные ориентации орбитали в пространстве*, связано с орбитальным квантовым числом и может принимать целочисленные значения

от $-l$ до $+l$, включая ноль. Определенному значению l соответствует $(2l+1)$ возможных значений магнитного квантового числа. Число значений m_l указывает на число атомных орбиталей в подуровне и число возможных направлений, по которым они могут ориентироваться в пространстве.

Для s -подуровня $l=0$ и потому m_l имеет единственное значение: $m_l=0$. Таким образом, на s -подуровне имеется единственная s -орбиталь, которая расположена симметрично ядру атома. Для p -подуровня $l=1$ и m_l приобретает три значения: $-1, 0, 1$, т. е. p -подуровень имеет три p -орбитали и они ориентированы по трем осям координат. d -подуровень с $l=2$ имеет пять значений m_l : $-2, -1, 0, 1, 2$ и, следовательно, пять d -орбиталей, которые ориентированы по пяти разным направлениям. f -подуровень с $l=3$ имеет семь значений m_l : $-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$, т. е. семь f -орбиталей. Число ориентаций f -орбиталей равно семи.

Условно АО обозначают в виде квадрата (квантовой ячейки). Соответственно для s -подуровня имеется - одна АО, для p -подуровня – три АО, для d -подуровня - пять АО, для f -подуровня - семь АО.

Таким образом, электроны в атоме располагаются по энергетическим уровням, удаленность которых от ядра характеризуется значением главного квантового числа n ; уровни состоят из подуровней, число которых для каждого уровня не превышает значение n ; в свою очередь, подуровень состоит из орбиталей, количество которых задается числом значений магнитного квантового числа m_l . Квантовые числа n, l, m_l характеризуют орбиталь.

Кроме движения вокруг ядра, электрон вращается вокруг собственной оси. Это движение получило название «спин». **Спиновое квантовое число m_s** характеризует два возможных направления вращения электрона вокруг собственной оси (по часовой стрелке или против). Спиновое квантовое число m_s принимает два значения: $+1/2$ и $-1/2$. Электроны с разными спинами обычно обозначаются противоположно направленными стрелками $\downarrow\uparrow$.

Четыре квантовых числа n, l, m_l, m_s полностью характеризуют состояние электрона в атоме. Согласно **принципу Паули** в атоме не может быть двух электронов с одинаковыми значениями всех четырех квантовых чисел.

Принцип Паули определяет максимальное число электронов на одной орбитали, уровне и подуровне. Так как АО характеризуется тремя квантовыми числами n , l , m_l , электроны данной орбитали могут различаться только спиновым квантовым числом m_s . Но m_s может иметь только два значения $+1/2$ и $-1/2$. Следовательно, на одной орбитали может находиться не более двух электронов с противоположно направленными спинами [1]. Максимальное число электронов на энергетическом уровне определяется как $2n^2$, а на подуровне – как $2(2l+1)$. Максимальное число электронов, размещающихся на различных уровнях и подуровнях, приведены в табл. 2.1.

Последовательность заполнения электронами орбиталей осуществляется в соответствии с **принципом минимальной энергии**, согласно которому электроны заполняют орбитали в порядке повышения уровня энергии орбиталей. Очередность орбиталей по энергии определяется **правилом Клечковского**: увеличение энергии, и соответственно, заполнение орбиталей происходит в порядке возрастания суммы $(n+l)$, а при равной сумме $(n+l)$ – в порядке возрастания n .

Порядок распределения электронов по энергетическим уровням и подуровням в оболочке атома называется его **электронной конфигурацией**. При записи электронной конфигурации номер уровня (главное квантовое число) обозначают цифрами 1, 2, 3, 4..., подуровень (орбитальное квантовое число) – буквами s, p, d, f . Число электронов в подуровне обозначается цифрой, которая записывается сверху у символа подуровня. Например, электронная конфигурация атома серы имеет вид $16S 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$, а ванадия $23V 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$.

Таблица 2.1

Максимальное число электронов на квантовых уровнях и подуровнях

Энергетический уровень	Энергетический подуровень	Возможные значения магнитного квантового числа m_l	Число АО в		Максимальное число электронов на	
			подуровне	уровне	подуровне	уровне

K ($n=1$)	$s (l=0)$	0	1	1	2	2
L ($n=2$)	$s (l=0)$	0	1	4	2	8
	$p (l=1)$	-1, 0, 1	3		6	
M ($n=3$)	$s (l=0)$	0	1	9	2	18
	$p (l=1)$	-1, 0, 1	3		6	
	$d (l=2)$	-2, -1, 0, 1, 2	5		10	
N ($n=4$)	$s (l=0)$	0	1	16	2	32
	$p (l=1)$	-1, 0, 1	3		6	
	$d (l=2)$	-2, -1, 0, 1, 2	5		10	
	$f (l=3)$	-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3	7		14	

Химические свойства атомов определяются, в основном, строением наружных энергетических уровней, которые называются *валентными*. Полностью завершённые энергетические уровни в химическом взаимодействии не участвуют. Поэтому часто для краткости записи электронной конфигурации атома их обозначают символом предшествующего благородного газа. Так, для серы: $[\text{Ne}]3s^23p^4$; для ванадия: $[\text{Ar}]3d^34s^2$. Одновременно сокращённая запись наглядно выделяет валентные электроны, определяющие химические свойства атомов элемента.

В зависимости от того, какой подуровень в атоме заполняется в последнюю очередь, все химические элементы делятся на 4 электронных семейства: s -, p -, d -, f -элементы. Элементы, у атомов которых в последнюю очередь заполняется s -подуровень внешнего уровня, называются s -элементами. У s -элементов валентными являются s -электроны внешнего энергетического уровня. У p -элементов последним заполняется p -подуровень внешнего уровня. У них валентные электроны расположены на p - и s -подуровнях внешнего уровня. У d -элементов в последнюю очередь заполняется d -подуровень предвнешнего уровня и валентными являются s -электроны внешнего и d -электроны предвнешнего энергетического уровней. У f -элементов последним заполняется f -подуровень третьего снаружи энергетического уровня.

Валентность фосфора, определяемая числом неспаренных электронов, равна 3. При переходе атома в возбужденное состояние происходит распаривание электронов состояния $3s$ и один из электронов с s -подуровня может перейти на d -подуровень:



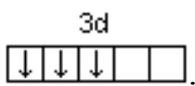
При этом валентность фосфора меняется с трех (PCl_3) в основном состоянии до пяти (PCl_5) в возбужденном состоянии.

Примеры решения задач

Пример 3.1. Запишите электронную конфигурацию атома титана. Сколько свободных d -орбиталей содержится на предвнешнем энергетическом уровне Ti?

Решение. Порядковый номер титана (Ti) в периодической системе 22. Следовательно, положительный заряд ядра равен +22 и столько же электронов в атоме титана. Поскольку титан находится в 4 периоде, электроны располагаются на 4-х энергетических уровнях следующим образом: $22Ti \ 2e, 8e, 10e, 2e$. Запись электронной конфигурации атома титана по уровням и подуровням имеет вид $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$.

В соответствии с правилом Хунда электроны на d -подуровне у атома титана располагаются следующим образом:



Очевидно, что на предвнешнем энергетическом уровне атома титана содержится три свободные d -орбитали.

Пример 3.2. Возможно ли наличие в атоме двух электронов с одинаковыми значениями трех квантовых чисел: l, m_l, m_s ? Приведите примеры.

Решение. Да, возможно, это не противоречит принципу Паули. Два электрона, характеризующиеся одинаковыми значениями трех квантовых чисел l, m_l, m_s , должны отличаться главным квантовым числом n . Например, в атоме фтора, электронная конфигурация которого $1s^2 2s^2 2p^5$, для электронов $1s^1$ и $2s^1$ квантовые числа будут иметь следующие значения:

для $1s^1$ $n = 1, l = 0, m_l = 0, m_s = 1/2$;

для $2s^1$ $n = 2, l = 0, m_l = 0, m_s = 1/2$.

Пример 3.3. Какие орбитали атома заполняются электронами раньше $5d$ или $6s$; $4f$ или $6p$?

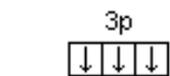
Решение. Последовательность заполнения орбиталей осуществляется в соответствии с правилом Клечковского и определяется суммой $(n+l)$. Для подуровня $5d$ сумма $(n+l)$ равна $(5+2) = 7$, для подуровня $6s$ $(6+0) = 6$. В первую очередь заполняются орбитали с меньшей энергией, следовательно, вначале заполняется $6s$, потом $5d$. Для подуровней $4f$ и $6p$ сумма $(n+l)$ одинакова $(4+3) = 7$ и $(6+1) = 7$. При одинаковом значении суммы $(n+l)$ раньше заполняется подуровень с меньшим n , следовательно, $4f$.

Пример 3.4. Запишите электронную конфигурацию ионов Fe^{3+} и S^{2-} .

Решение. Электронная конфигурация атома железа ${}_{26}Fe$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$. Если атом железа отдаст три электрона, он превратится в ион: $Fe^0 - 3e \rightarrow Fe^{3+}$. В первую очередь атом отдает электроны с более высокого энергетического уровня и подуровня. Электронная конфигурация ионов Fe^{3+} имеет вид $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^0$. Электронная конфигурация атома серы ${}_{16}S$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$. Приняв два электрона $S^0 + 2e \rightarrow S^{2-}$, атом серы превращается в ион S^{2-} , электронная конфигурация которого $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$.

Пример 3.5. Охарактеризуйте квантовыми числами электроны состояния $3p^3$.

Решение. Изобразим графически распределение электронов состояния $3p^3$:



$m_l = -1 \ 0 \ 1$. Каждый электрон в атоме характеризуется набором четырех квантовых чисел: n, l, m_l, m_s . Главное квантовое число n обозначается арабской цифрой. Для указанных электронов главное квантовое число n равно 3. Электроны находятся на p -подуровне, следовательно, для всех трех электронов $l=1$. Три электрона находятся на разных орбиталях, которые ориентированы по

трем разным направлениям. Ориентацию AO в пространстве определяет магнитное квантовое число m_l , значение которого зависит от орбитального квантового числа l . Если $l=1$, m_l принимает значение $-1, 0, 1$ (значение m_l указано под каждой орбиталью). Спиновое квантовое число m_s принимает значения $+\frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2}$. Таким образом, электроны состояния $3p^3$ характеризуются следующими квантовыми числами:

$$n = 3, l = 1, m_l = -1, m_s = \frac{1}{2} \text{ (или } -\frac{1}{2}\text{);}$$

$$n = 3, l = 1, m_l = 0, m_s = \frac{1}{2} \text{ (или } -\frac{1}{2}\text{);}$$

$$n = 3, l = 1, m_l = 1, m_s = \frac{1}{2} \text{ (или } -\frac{1}{2}\text{).}$$

Задачи

3.1. Запишите электронные конфигурации атомов элементов с порядковыми номерами 17 и 28. Покажите распределение валентных электронов этих атомов по квантовым ячейкам. К какому электронному семейству относится каждый из этих элементов?

3.2. Какие орбитали атома заполняются электронами раньше: $3d$ или $4s$; $5p$ или $4d$? Почему? Запишите электронную конфигурацию атома элемента с порядковым номером 39.

3.3. Напишите электронные конфигурации атомов элементов с порядковыми номерами 14 и 40. Сколько свободных d -орбиталей содержится на предвнешнем уровне последнего элемента?

3.4. Напишите электронные конфигурации атомов элементов с порядковыми номерами 27 и 33. Чему равен максимальный спин d -электронов у атомов первого и p -электронов у атомов второго элемента?

3.5. Какие значения могут принимать квантовые числа n , l , m_l и m_s , характеризующие состояние электрона в атоме? Какие значения они принимают для внешних электронов атома бария?

3.6. На основании электронных конфигураций атомов хлора и марганца охарактеризуйте их валентные возможности в основном и возбужденном состояниях.

3.7. В чем заключается принцип Паули? Может ли на подуровне p находиться 8, а на подуровне d 13 электронов? Почему? Напишите

электронную конфигурацию атома элемента с порядковым номером 51 и укажите его валентные электроны.

3.8. Запишите электронные конфигурации атомов и ионов: а) Na^0 , Na^+ ; б) Se^0 , Se^{2-} ; в) Mn^0 , Mn^{2+} .

3.9 В какой последовательности заполняются подуровни, для которых сумма $(n+l)$ равна: а) 5; б) 6; в) 7?

3.10. Сколько электронов на внешнем энергетическом уровне в атоме ${}_{49}\text{In}$? Покажите их расположение в квантовых ячейках и охарактеризуйте квантовыми числами.

3.11. Покажите графически распределение электронов в атомах с конфигурацией d^4 в основном состоянии. Определите суммарное значение m_s четырех электронов.

3.12. Возможно ли наличие в атоме двух электронов с одинаковыми значениями трех квантовых чисел: n , m_l и m_s ? Приведите примеры.

3.13. Среди приведенных ниже электронных конфигураций укажите невозможные и объясните причину невозможности их реализации: а) $1p^3$; б) $3p^6$; в) $3s^2$; г) $2s^2$; д) $2d^5$; е) $5d^2$; ж) $3f^{12}$; з) $2p^4$; и) $3p^7$.

3.14. Запишите электронные конфигурации нейтральных атомов по заданным электронным конфигурациям ионов: а) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$ (Ar^-); б) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^0$ (Fe^{3+}); в) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$ (Xe^{2-}); г) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0$ (Ca^{2+}). Укажите символы и названия элементов, для которых приведены электронные конфигурации.

3.15. Сколько электронов содержит атом, если следующий электрон должен сделать выбор между $5p$ и $4d$ АО? Какую из них и почему он предпочтет? Атом какого элемента при этом образуется? Напишите его электронную конфигурацию в основном и возбужденном состояниях.

1.16. Охарактеризуйте квантовыми числами электроны состояния $3d^5$.

3.17. Покажите графически распределение электронов в атомах на f -подуровне с конфигурацией f^7 в основном состоянии. Каково максимальное число ориентаций f -орбиталей в пространстве?

3.18. Внешний энергетический уровень атома выражается конфигурацией $5s^25p^2$. Напишите его полную электронную конфигурацию. Какой это элемент? Сколько свободных p -орбиталей содержится на внешнем энергетическом уровне этого элемента?

3.19. Какие из электронных конфигураций, отражающих строение невозбужденного атома некоторого элемента, неверны: а) $1s^22s^22p^53s^1$; б) $1s^22s^22p^6$; в) $1s^22s^22p^63s^23p^63d^4$; г) $1s^22s^22p^63s^23p^64s^2$; д) $1s^22s^22p^63s^23d^2$? Почему? Атомам каких элементов отвечают правильно составленные электронные конфигурации?

3.20. Назовите элементы, внешний энергетический уровень атомов которых выражается электронной конфигурацией np^4 . Напишите полную электронную конфигурацию атома одного из этих элементов и укажите электронное семейство.

4. Периодическая система элементов Д. И. Менделеева

В 1869 г. Д. И. Менделеев сообщил об открытии **периодического закона**, современная формулировка которого такова: *свойства элементов, а также формы и свойства их соединений находятся в периодической зависимости от заряда ядра атомов и определяются периодически повторяющимися однотипными электронными конфигурациями их атомов*. Наглядным выражением закона служит периодическая система Д. И. Менделеева.

Периодическая система состоит из периодов и групп. **Периодом** называется *последовательный ряд элементов, расположенных в порядке возрастания заряда ядра их атомов, электронная конфигурация которых изменяется от ns^1 до ns^2np^6 (или до ns^2 у первого периода)*. Все периоды начинаются с s -элемента и заканчиваются p -элементом (у первого периода s -элементом). Малые периоды содержат 2 и 8 элементов, большие периоды – 18 и 32 элемента, седьмой период остается незавершенным. Число элементов в периодах 2–8–18–32 соответствует максимально возможному числу электронов

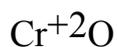
на соответствующих энергетических уровнях: на первом – 2, на втором – 8, на третьем – 18, на четвертом – 32 электрона. В периодах слева направо ослабевают металлические и усиливаются неметаллические свойства и кислотный характер соединений.

По вертикали в таблице расположено 8 групп, в которых один под другим размещены элементы, имеющие сходные свойства. Атомы элементов одной и той же группы имеют одинаковое число валентных электронов. Количество валентных электронов в оболочке атома, как правило, равно номеру группы, в которой находится элемент, и определяет высшую степень окисления элемента. Группы делятся на подгруппы – главные и побочные. Подгруппы включают в себя элементы с аналогичными электронными структурами (элементы-аналоги). В главных (А) подгруппах расположены *s*-элементы (I, II группы) и *p*-элементы (III-VIII группы). В атомах элементов главных подгрупп валентные электроны находятся на *s*- и *p*-подуровнях внешнего энергетического уровня и общее их число равно номеру группы. В главных подгруппах при переходе сверху вниз усиливаются металлические свойства, основной характер соединений и их устойчивость в низшей степени окисления. Например, для элементов IV А-группы возможные степени окисления +2 и +4. Для углерода наиболее характерна степень окисления +4, поэтому четырехвалентные соединения углерода устойчивы и не проявляют окислительных свойств. У свинца металлические свойства выражены сильнее, чем у углерода и для него характерна степень окисления +2, вследствие чего соединения свинца со степенью окисления +4 являются окислителями.

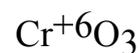
В побочных (В) подгруппах располагаются *d*- и *f*-элементы. Валентные электроны в атомах *d*-элементов находятся на *s*-подуровне внешнего и *d*-подуровне предвнешнего энергетических уровней. В побочных подгруппах, кроме подгруппы скандия, при переходе сверху вниз усиливаются неметаллические свойства элементов, кислотный характер соединений и их устойчивость в высшей степени окисления.

d-элементы побочных подгрупп склонны проявлять переменную степень окисления. Характер образуемых ими соединений зависит от степени окисления элемента. Соединения, в которых элемент находится в низшей степени окисления, имеют основной характер, в высшей степени окисления –

кислотный, в промежуточной – амфотерный. Например, хром проявляет степени окисления +2, +3, +6 и характер образуемых им оксидов следующий:



основной



амфотерный

кислотный

Элементы главных и побочных подгрупп сильно отличаются по своим свойствам. Общими для элементов главных и побочных подгрупп являются формулы высших оксидов и их гидроксидов. У высших оксидов и соответствующих им гидроксидов элементов I–III групп (кроме бора) преобладают основные свойства, IV–VII групп – кислотные.

Группа	I	II	III	IV	V	VI	VII
Формула высшего оксида		$\text{Э}^{+2}\text{O}$					
Формула гидроксида	ЭОН	Э(ОН) 2	Э(ОН) 3	$\text{H}_2\text{ЭO}_3$	HЭO_3	$\text{H}_2\text{ЭO}_4$	HЭO_4
	<i>Основания</i>			<i>Кислоты</i>			

Для элементов главных подгрупп общими являются формулы водородных соединений (гидриды):

Подгруппа	I A	II A	III A	IV A	V A	VI A	VII A
Формула гидроксида							
	<i>Твердые</i>			<i>Газообразные</i>			

Так как электронное строение атомов элементов изменяется периодически, то, соответственно, периодически изменяются и свойства элементов, определяемые их электронным строением, например, энергия ионизации и сродство к электрону.

Энергия, необходимая для отрыва электрона от атома, называется **энергией ионизации** ($E_{\text{и}}$). В результате ионизации атом превращается в

положительно заряженный ион $\text{Э}^0 - e \rightarrow \text{Э}^+$. $E_{\text{и}}$ выражается в электрон-вольтах (эВ) и является мерой *восстановительной способности* элемента. Чем меньше $E_{\text{и}}$, тем сильнее выражена восстановительная способность элемента. У элементов одного и того же периода при переходе от щелочного металла к благородному газу заряд ядра постепенно возрастает, а радиус атома уменьшается. Поэтому энергия ионизации постепенно увеличивается, а восстановительные свойства ослабевают. В главных подгруппах с увеличением порядкового номера элемента радиус атома увеличивается, а энергия ионизации уменьшается. Восстановительная активность *s*- и *p*-элементов увеличивается. В побочных подгруппах при увеличении порядкового номера $E_{\text{и}}$ увеличивается, восстановительная активность *d*-элементов понижается.

Энергия, выделяющаяся при присоединении электрона к атому с превращением его в отрицательный ион, называется **средством к электрону** ($E_{\text{е}}$). $\text{Э} + e \rightarrow \text{Э}^-$. $E_{\text{е}}$ выражается в электрон-вольтах и является мерой окислительной способности элемента. Чем больше $E_{\text{е}}$, тем сильнее выражены окислительные свойства элемента. С увеличением порядкового номера элемента $E_{\text{е}}$ по периодам возрастает, по группам уменьшается. Наибольшее средство к электрону имеют фтор, кислород, хлор. Они же являются и самими сильными окислителями.

Примеры решения задач

Пример 4.1. Какую высшую и низшую степени окисления проявляют фосфор, сера, хлор? Составьте формулы соединений данных элементов, отвечающих этим степеням окисления.

Решение. Данные элементы находятся соответственно в VA, VIA, VIIA-группах и имеют электронную конфигурацию внешнего энергетического уровня $3s^23p^3$; $3s^23p^4$; $3s^23p^5$.

Таблица 3.1

Степени окисления фосфора, серы, хлора

Элемент	Степень окисления	Соединения
---------	-------------------	------------

	Высшая	Низшая	
P	+5	-3	H ₃ PO ₄ ; PH ₃
S	+6	-2	SO ₃ ; Na ₂ S
Cl	+7	-1	HClO ₄ ; HCl

Для большинства элементов главных подгрупп высшая степень окисления равна номеру группы, в которой находится элемент, а низшая степень окисления равна разности $N-8$, (N – номер группы). Ответ на вопрос задачи см. в табл. 3.1.

Пример 4.2. На каком основании марганец и бром расположены в одном периоде (4), одной VII группе, но в разных подгруппах – А и В?

Решение. Электронная конфигурация атомов марганца и брома соответственно – ${}_{25}\text{Mn} [\text{Ar}]3d^54s^2$; ${}_{35}\text{Br} [\text{Ar}]4s^24p^5$. Количество заполняющихся энергетических уровней в атомах указанных элементов равно 4, значит, это элементы 4 периода. Сумма валентных электронов у каждого атома равна 7, следовательно, это элементы VII группы. Но валентные электроны атома марганца расположены на $4s$ -подуровне внешнего и d -подуровне предвнешнего уровня, значит, это d -элемент и расположен в побочной подгруппе (В). Валентные электроны атома брома находятся на p - и s -подуровнях внешнего уровня. Следовательно, это p -элемент и расположен в главной подгруппе (А).

Пример 4.3. У какого из элементов четвертого периода – ванадия или мышьяка – сильнее выражены металлические свойства? Какой из этих элементов образует газообразное соединение с водородом?

Решение. Электронные конфигурации атомов данных элементов ${}_{23}\text{V} [\text{Ar}]3d^34s^2$; ${}_{33}\text{As} [\text{Ar}]4s^24p^3$. Ванадий – d -элемент VB-группы, а мышьяк – p -элемент VA-группы. На внешнем энергетическом уровне у атома ванадия два электрона, а у атома мышьяка – пять. Принадлежность элемента к металлам или неметаллам определяется, в основном, числом электронов на внешнем энергетическом уровне. Атомы металлов на внешнем уровне содержат 1–2, реже 3 электрона. Металлы проявляют только восстановительные свойства и,

отдавая свои электроны, переходят в положительно заряженные ионы. Отрицательно заряженных ионов металлы не образуют. Атомы неметаллов на внешнем энергетическом уровне имеют 4–7 электронов. Они могут как принимать электроны (т. е. выступать в качестве окислителей), так и отдавать электроны (т. е. быть восстановителями). У неметаллов окислительная функция выражена сильнее, чем восстановительная. Атомы неметаллов образуют отрицательно заряженные ионы. Таким образом, ванадий, как и все металлы, обладает только восстановительными свойствами, тогда как для мышьяка более свойственны окислительные функции. Общей закономерностью для всех групп, содержащих *p*- и *d*-элементы, является преобладание металлических свойств у *d*-элементов. Следовательно, металлические свойства у ванадия выражены сильнее, чем у мышьяка. Газообразное соединение с водородом образует неметалл мышьяк (As^{-3}H_3).

Пример 4.4. Вычислите молярную массу и назовите элемент, высший оксид которого отвечает формуле ЭO_3 , образует с водородом газообразное соединение, массовая доля водорода в котором 1,54%.

Решение. Вычислим содержание элемента в гидриде, приняв массу гидрида за 100%: $100 - 1,54 = 98,46\%$, т. е. на 98,46 частей массы элемента приходится 1,54 частей массы водорода или на 98,46 г элемента приходится 1,54 г водорода. Зная, что молярная масса эквивалентов водорода равна 1 г/моль, определим молярную массу эквивалентов элемента в гидриде по закону эквивалентов:

$$; \quad ; \quad M_{\text{ЭК}} (\text{эл-та}) = 63,9 \text{ г/моль.}$$

Элемент образует высший оксид ЭO_3 , следовательно, он находится в VI группе. Его высшая степень окисления в соединении с кислородом +6, а низшая – в соединении с водородом –2. Находим молярную массу элемента из соотношения $M = 63,9 \cdot 2 = 127,8$ г/моль. Следовательно, искомая молярная масса элемента 127,8, а элемент – теллур.

Задачи

4.1. Исходя из положения марганца, рубидия, мышьяка в периодической системе, составьте формулы оксидов, отвечающих их высшей степени окисления, и соответствующих им гидроксидов.

4.2. У какого из *p*-элементов VII группы – хлора или иода – сильнее выражены неметаллические свойства? Почему? Исходя из высшей степени окисления элементов, напишите формулы кислородсодержащих кислот. Какая из них более сильная?

4.3. У какого элемента пятого периода – молибдена или теллура – сильнее выражены металлические свойства? Ответ мотивируйте, записав электронные конфигурации атомов этих элементов. Какой из них образует газообразное соединение с водородом? Составьте формулу этого соединения.

4.4. Исходя из положения металла в периодической системе, дайте мотивированный ответ на вопрос: какой из двух гидроксидов более сильное основание: а) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ или $\text{Ba}(\text{OH})_2$; б) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ или $\text{Co}(\text{OH})_2$; в) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ или $\text{Zn}(\text{OH})_2$? Напишите уравнения реакций, доказывающих амфотерность гидроксида цинка.

4.5. Один из элементов III группы образует оксид с массовой долей кислорода 25,6%. Рассчитайте молярную массу элемента и назовите этот элемент. (Ответ: 69,7 г/моль).

4.6. Марганец образует соединения, в которых он проявляет степени окисления +2, +3, +4, +6, +7. Составьте формулы его оксидов и гидроксидов, отвечающих этим степеням окисления.

4.7. Что называется энергией ионизации? Как изменяется восстановительная активность элементов в главных и побочных подгруппах периодической системы с увеличением порядкового номера? Почему? Значения энергии ионизации элементов I группы соответственно равны Li – 5,4; Cs – 3,9; Cu – 7,7; Au – 9,2 эВ. У элементов какой подгруппы восстановительные свойства выражены более резко?

4.8. Назовите элемент по следующим данным: а) элемент 4 периода, высший оксид $\text{Э}_2\text{O}_7$, с водородом образует газообразное соединение НЭ; б) элемент 5

периода, высший оксид ЭO_2 , с водородом газообразных соединений не образует; в) элемент 4 периода, высший оксид ЭO , с водородом дает солеобразное соединение ЭH_2 .

4.9. Исходя из положения элемента в периодической системе, дайте мотивированный ответ на вопрос: как изменяется сила кислот в рядах: а) $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{SeO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{TeO}_4$; б) $\text{H}_4\text{SiO}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HClO}_4$?

4.10. Что называется сродством к электрону? Как изменяется окислительная активность неметаллов в периоде и в группе периодической системы с увеличением порядкового номера? Какой из атомов – хлор или йод – является окислителем при образовании молекулы ICl из атомов?

4.11. Вычислите массовую долю (в %) элементов в высших оксидах: а) селена; б) рения; в) осмия; г) индия. (Ответ: 62,2%; 76,9%; 74,8%; 82,7%).

4.12. Составьте формулы оксидов и гидроксидов элементов третьего периода, отвечающих их высшей степени окисления. Как изменяется кислотно-основной характер этих соединений при переходе от натрия к хлору? Напишите уравнения реакций, доказывающих амфотерность гидроксида алюминия.

4.13. Почему элементы №39 и №49 расположены в одном периоде (5), одной III группе, но разных подгруппах – А и В?

4.14. Вычислите молярную массу и назовите элемент, высший оксид которого отвечает формуле $\text{Э}_2\text{O}_5$, образует с водородом газообразное соединение, массовая доля водорода в котором 8,82%. (Ответ: 31 г/моль).

4.15. Напишите формулы высших оксидов и их гидроксидов для элементов с порядковыми номерами 4; 37; 75. Напишите уравнения реакций, доказывающих амфотерный характер гидроксида бериллия.

4.16. Какие водородные соединения образуют *p*-элементы третьего периода? Как изменяются кислотные свойства этих соединений в периоде слева направо?

4.17. Исходя из степени окисления атомов соответствующих элементов, дайте мотивированный ответ на вопрос: какой из двух гидроксидов является

более сильным основанием: а) $\text{Cr}(\text{OH})_2$ или $\text{Cr}(\text{OH})_3$; б) CuOH или $\text{Cu}(\text{OH})_2$; в) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ или $\text{Fe}(\text{OH})_3$?

4.18. Какую низшую степень окисления проявляют кремний, азот, селен, бром? Составьте формулы соединения магния с данными элементами в этой их степени окисления.

4.19. Исходя из положения элементов в периодической системе и их степеней окисления, дайте мотивированный ответ, какой из оксидов должен быть более сильным окислителем: а) CrO_3 или WO_3 ? б) V_2O_3 или Ti_2O_3 ?

4.20. Какую низшую и высшую степени окисления проявляют углерод, мышьяк, теллур и йод? Составьте формулы соединений данных элементов, отвечающих этим степеням окисления.

5. Химическая связь и строение молекул

Все вещества образуются в результате возникновения между атомами, входящими в их состав, прочных связей, называемых химическими.

Химическая связь осуществляется в результате электростатического взаимодействия положительно заряженных атомных ядер и отрицательно заряженных электронов, а также электронов друг с другом.

Различают три основных вида химической связи – ионная, ковалентная и металлическая. В чистом виде каждый из перечисленных видов связи встречается крайне редко. Кроме основных видов связи существуют различные типы межмолекулярных взаимодействий – вандерваальсовы взаимодействия (диполь-дипольное, индукционное, дисперсионное), водородная связь и др.

Строение и свойства молекул или других частиц характеризуются рядом параметров химической связи – энергией связи, длиной связи (межатомные расстояния), валентным углом (угол между воображаемыми прямыми, проходящими через ядра атомов).

Химическая связь образуется только в том случае, если при сближении атомов (двух или более) полная энергия системы (сумма кинетической и потенциальной энергий) понижается. *Количество энергии, выделяющееся при образовании химической связи*, называется **энергией связи** и измеряется в кДж/моль.

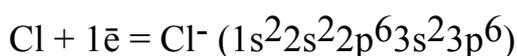
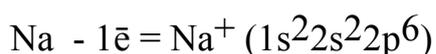
Энергия связи является мерой ее прочности – чем выше энергия связи, тем прочнее молекула, тем ниже длина связи.

Так, например, расстояние между ядрами водорода и кислорода в молекуле воды составляет 0.096 нм, угол Н-О-Н – 104.5°, а энергия связи Н-О 462 кДж/моль.

Ионная химическая связь образуется в результате электростатического взаимодействия отрицательно и положительно заряженных ионов. Условием образования ионной связи является большая разность в значениях электроотрицательности атомов, образующих молекулу. Считается, что ионная связь образуется между элементами, разность в электроотрицательности которых достигает или превышает 2.0. К наиболее типичным соединениям с ионной связью относятся галогениды щелочных и щелочноземельных металлов.

При образовании ионной связи атомы стремятся отдать или принять такое число электронов, чтобы строение их внешней электронной оболочки оказалось аналогичным строению ближайшего к ним инертного газа (восемь электронов на внешнем энергетическом уровне).

Например, хлорид натрия (NaCl) состоит из катионов Na^+ и анионов Cl^- , которые являются продуктами в результате окисления атомов натрия и восстановления атомов хлора:



При обычных условиях ионные соединения представляют собой кристаллические вещества. В кристаллической решетке ионных соединений ион одного знака окружен определенным количеством ионов противоположного знака, число которых определяется соотношением ионного радиуса. Каждый ион притягивает к себе ионы противоположного знака в любом направлении. Так, в кристалле NaCl каждый ион натрия окружен шестью ионами хлора, также как и каждый ион хлора окружен шестью ионами натрия. Поэтому, ионная связь характеризуется ненаправленностью и ненасыщаемостью.

В молекулах, образованных атомами с близкими значениями электроотрицательности, реализуется ковалентная связь.

Ковалентная связь образуется путем обобществления пары электронов двумя атомами.

В образовании ковалентной связи принимают участие так называемые «валентные» электроны – электроны внешней оболочки атома.

В случае образования двухатомной молекулы, например H_2 , сближение двух атомов приводит к взаимному проникновению их атомных орбиталей друг в друга. При этом электронная плотность в межъядерном пространстве увеличивается и способствует притяжению ядер. Ядра атомов притягиваются друг к другу, энергия системы понижается. Расстояние между ядрами имеет оптимальное значение, характеризующееся длиной связи. Сближение ядер на более близкое расстояние приводит к их взаимному отталкиванию.



При образовании молекулы между одинаковыми атомами (молекулы водорода, кислорода, азота, хлора) область максимального перекрытия атомных орбиталей находится на одинаковом расстоянии от обоих ядер. Такая связь называется ковалентной неполярной связью. В таких молекулах электронная пара в одинаковой мере принадлежит обоим атомам. К неполярным относятся любые двухатомные гомоядерные молекулы – H_2 , N_2 , O_2 , F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 и др. В случае, когда в образовании связи принимают участие разные атомы (с разной электроотрицательностью), электронная плотность смещена к более электроотрицательному атому. Такая связь называется ковалентной полярной связью. Примером молекул с такой связью могут служить галогеноводороды (HCl , HBr , HI), вода, сероводород (H_2S), аммиак (NH_3), оксиды углерода (CO , CO_2) и др.

Ковалентная связь характеризуется насыщенностью и направленностью. Направленность выражается значениями валентных углов, насыщенность

определяется количеством электронов и АО, способных участвовать в образовании связи.

Структура и свойства молекул с ковалентной связью объясняется с позиций метода валентных связей (ВС) и метода молекулярных орбиталей (ММО).

1. По методу ВС химическая связь между двумя атомами возникает в результате перекрывания атомных орбиталей (АО) с образованием электронных пар.

2. Образованная электронная пара локализована между двумя атомами. Такая связь является двухцентровой и двухэлектронной.

3. Химическая связь образуется только при взаимодействии электронов с антипараллельными спинами.

4. Характеристики химической связи (энергия, длина, полярность, валентные углы) определяется типом перекрывания АО.

5. Ковалентная связь направлена в сторону максимального перекрывания АО реагирующих атомов.

В образовании ковалентной связи могут принимать участие АО как одинаковой, так и различной симметрии. При перекрывании АО вдоль линии соединения атомов образуется σ -связь.

s-s

s-p

p-p

d-d

При перекрывании АО по обе стороны от линии соединения атомов образуется π -связь.

p-p

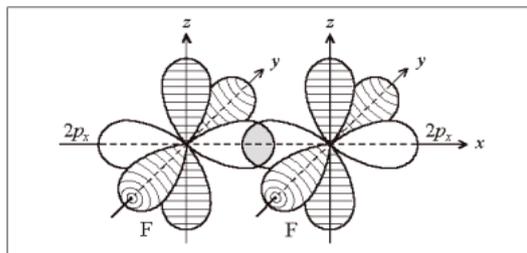
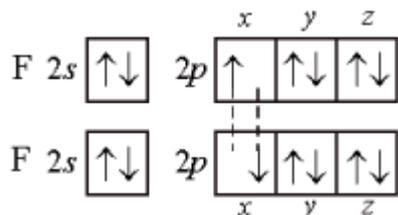
p-d

d-d

При перекрывании всех четырех лепестков d-АО, расположенных в параллельных плоскостях, образуется δ -связь.

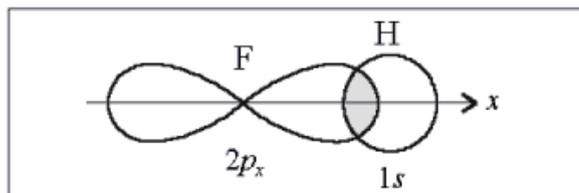
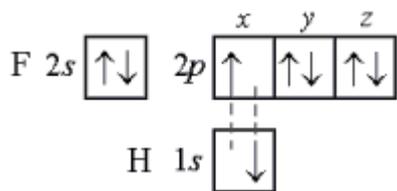
Примеры образования молекул по методу ВС.

В молекуле фтора F_2 связь образована 2p-орбиталями атомов фтора:



Образование молекулы F_2

В молекуле фтороводорода HF связь образована 1s-орбиталью атома водорода и 2p-орбиталью атома фтора:

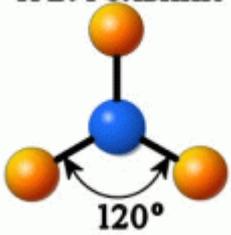
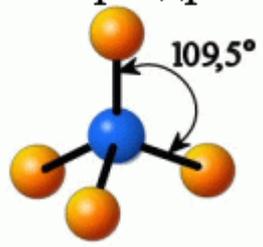


Образование молекулы HF

Гибридизация атомных орбиталей. Для объяснения строения некоторых молекул в методе ВС применяется модель гибридизации атомных орбиталей (АО). У некоторых элементов (бериллий, бор, углерод) в образовании ковалентных связей принимают участие как s-, так и p-электроны. Эти электроны расположены на АО, различающихся по форме и энергии. Несмотря на это связи, образованные с их участием, оказываются равноценными и расположены симметрично. В молекулах $BeCl_2$, BCl_3 и CCl_4 , например, валентный угол $C1\text{Э}C1$ равен 180 , 120 , и 109.28° . Значения и энергии длин связей Э-С1 имеют для каждой из этих молекул одинаковое значение.

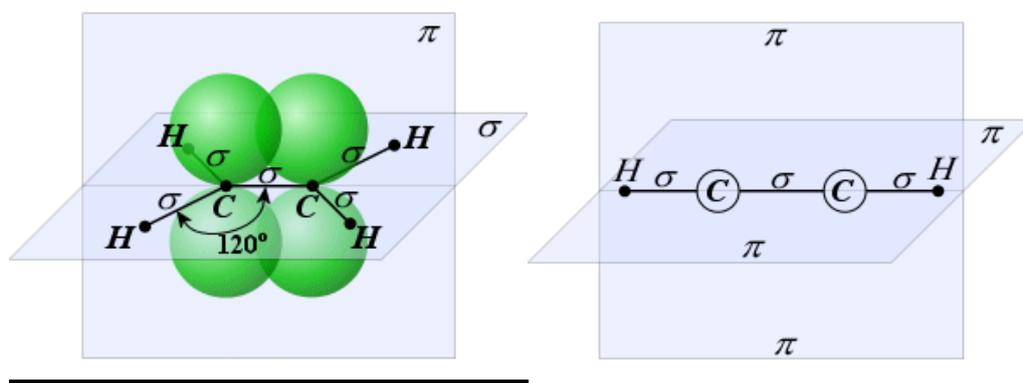
Принцип гибридизации орбиталей состоит в том, что исходные АО разной формы и энергии при смешении дают новые орбитали одинаковой формы и энергии. Тип гибридизации центрального атома определяет геометрическую форму молекулы или иона, образованного им.

Рассмотрим с позиций гибридизации атомных орбиталей строение ряда молекул.

<p style="text-align: center;">ЛИНЕЙНАЯ МОЛЕКУЛА</p>	<p>В молекуле BeCl_2 центральным атомом является бериллий, у которого валентные электроны - $2s^1 2p^1$. Образующиеся две sp-гибридные орбитали расположены на одной линии под углом 180°. Таким образом, молекула хлорида бериллия имеет линейную конфигурацию. Такой же гибридизацией объясняется угол между связями в соединениях Mg, Zn, Cd, Hg, C в CO_2 и C_2H_2.</p>
<p style="text-align: center;">ПЛОСКИЙ ТРЕУГОЛЬНИК</p> 	<p>При гибридизации одной s- и двух p-орбиталей образуются три равноценных sp^2-гибридных орбитали, расположенных в пространстве под углом 120°. Такой тип гибридизации наблюдается в молекуле BCl_3. У атома бора валентными являются $2s^1 2p^2$-электроны. Такая молекула имеет форму плоского треугольника. Подобные гибридные орбитали характерны для атомов B, In, Tl в молекулах, например, тригалогенидов или для углерода в карбонат-анионе CO_3^{2-} и в C_2H_4.</p>
<p style="text-align: center;">Тетраэдр</p> 	<p>Если в химической связи участвуют одна s- и три p-орбитали, то в результате их гибридизации образуются четыре sp^3-орбитали, расположенных в пространстве под углом 109°. Такой тип гибридизации характерен для атомов углерода (валентные электроны - $2s^1 2p^3$) в предельных углеводородах, азота в катионе аммония, титана, кремния и др. атомов в некоторых соединениях. Образованные таким образом соединения с одним центральным атомом имеют форму тетраэдра.</p>

Рассмотрим с позиций гибридизации молекулу ацетилена C_2H_2 . В молекуле ацетилена каждый атом углерода находится в sp -гибридном состоянии, образуя две гибридные связи, направленные под углом 180° друг к другу. Как в случае связей С-С, так и в случае связей С-Н возникает общее двухэлектронное облако, образующее σ -связи.

Но в молекуле ацетилена в каждом из атомов углерода содержится еще по два p -электрона, которые не принимают участия в образовании σ -связей. Молекула ацетилена имеет плоский линейный «скелет», поэтому оба p -электронных облака в каждом из атомов углерода выступают из плоскости молекулы в перпендикулярном к ней направлении. При этом происходит также некоторое взаимодействие электронных облаков, но менее сильное, чем при образовании σ -связей. В итоге в молекуле ацетилена образуются еще две ковалентные углерод-углеродные связи, называемые π -связями.



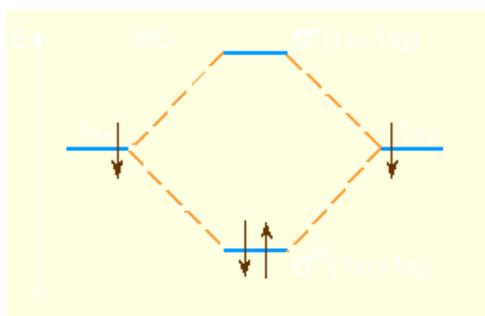
Метод молекулярных орбиталей (МО). В основе метода молекулярных орбиталей лежит положение о том, что при образовании химической связи атомные орбитали атомов утрачивают свою индивидуальность. В результате комбинации этих атомных орбиталей возникают молекулярные орбитали сложной формы, принадлежащие всей молекуле в целом, т. е. являющиеся многоцентровыми.

Образование молекулярных орбиталей из атомных изображают в виде энергетических диаграмм, где по вертикали откладывают значения энергии. Комбинация АО приводит к двум типам МО. Связывающие МО характеризуются повышенной концентрацией электронной плотности между ядрами атомов и более низким уровнем энергии (в сравнении с исходными

АО). Нахождение электронов на таких орбиталях энергетически выгодно и приводит к образованию связи. Разрыхляющие МО характеризуются пониженной концентрацией электронной плотности между ядрами и более высоким уровнем энергии (в сравнении с исходными АО). Нахождение электронов на таких орбиталях энергетически невыгодно и не приводит к образованию связи. Разрыхляющие МО иначе называют антисвязывающими.

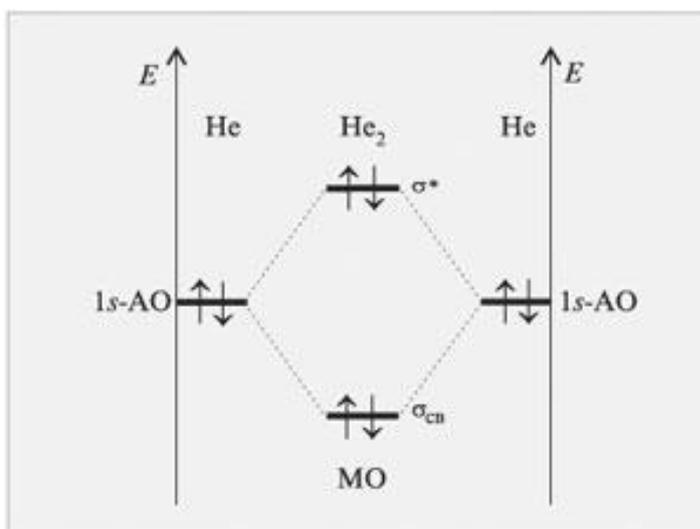
Заполнение МО осуществляется в порядке возрастания энергии и согласуется с принципом Паули и правилом Гунда.

С позиций метода МО возможно объяснение образования химической связи для частиц с одним электроном, например, H_2^+ . Возможность и невозможность образования простейших двухатомных молекул по методу МО можно рассмотреть на примере H_2 и He_2 .



Энергетическая диаграмма атомных и молекулярных уровней водорода в молекуле H_2

Для оценки прочности связи в методе МО введен параметр, называемый порядком связи. Порядок связи рассчитывается как полуразность суммы электронов на связывающих и разрыхляющих орбиталях. Чем выше значение порядка связи, тем прочнее молекула и выше энергия связи. Так, в молекуле H_2 (см. диаграмму 3) порядок связи равен 1. В молекуле He_2 (порядок связи равен нулю, это означает, что такая молекула не существует (см. диаграмму 4), так как при ее образовании энергия системы не изменяется.



Энергетическая диаграмма, иллюстрирующая с помощью метода МО невозможность существования молекулы He_2

Примеры решения задач

Пример 5.1. Определите, как изменяется прочность соединений в ряду: HF , HCl , HBr , HI .

Решение. У этих двухатомных молекул прочность связи зависит от длины связи. А поскольку радиус атома при переходе от фтора к иоду возрастает, то длина связи Н - галоген в этом направлении возрастает, т.е. прочность соединений при переходе от фтора к иоду уменьшается.

Пример 5.2. В какой из приведенных молекул валентный угол между химическими связями равен 120° : H_2O , CO_2 , CH_4 , BF_3 , BeCl_2 , NH_3 ?

Решение. Значение валентного угла в каждой из этих молекул определяется типом гибридизации АО центрального атома. В молекулах H_2O , CH_4 , и NH_3 валентные электроны у атомов кислорода, углерода и азота расположены на sp^3 -гибридных АО, в молекулах CO_2 и BeCl_2 на sp -гибридных АО, а в молекуле BF_3 sp^2 -гибридные АО атома бора расположены в пространстве под углом 120° и образуют плоский треугольник.

Пример 5.3. Определите тип химической связи (ионная, ковалентная неполярная, ковалентная полярная) в приведенных соединениях: N_2 , CO , NaF , O_2 , HCl , CO_2 , PH_3 , KCl .

Решение. Молекулы N_2 и O_2 , состоящие из одинаковых атомов (гомоядерные) неметаллов, образованы ковалентной неполярной связью.

Гетероядерные молекулы CO , HCl , CO_2 и PH_3 , образованы неметаллами, разность в значениях электроотрицательности для которых составляет менее 2.0, следовательно, в них реализуется ковалентная полярная связь.

Кристаллические соединения фторид натрия NaF и хлорид калия KCl образованы катионами щелочных металлов и галоген-анионами. Это соединения с типично ионным характером химической связи.

Пример 5.4. Какие орбитали участвуют в образовании химических связей в молекулах HF , NO , H_2S , N_2 ?

Решение. В образовании химических связей принимают участие валентные электроны. Запишем электронные формулы атомов, образующих предложенные молекулы: $H 1s^1$, $C 1s^2 2s^2 2p^2$, $N 1s^2 2s^2 2p^3$, $F 1s^2 2s^2 2p^5$, $S 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$. Следовательно в образовании молекулы HF принимают участие $1s$ -орбиталь атома водорода и $2p$ -орбиталь атома фтора, в образовании молекулы NO участвуют $2p$ -орбитали атомов азота и кислорода, молекула H_2S образована $1s$ -орбиталью атомов водорода и двумя $3p$ -орбиталями атома серы, а молекула N_2 $2p$ -орбиталями двух атомов азота.

Пример 5.5. Расположите в ряд по увеличению прочности связи следующие молекулы: N_2 , CO , F_2 . Определите порядок связи в этих молекулах в соответствии с методом молекулярных орбиталей.

Решение. Прочность связи по методу МО возрастает при увеличении порядка связи. Порядок связи рассчитывается как полуразность электронов на связывающих и разрыхляющих орбиталях. В предложенных двухатомных молекулах в образовании молекулярных орбиталей принимают участие по три $2p$ -атомные орбитали каждого из атомов, всего шесть АО.

5.9. Какую геометрическую форму имеет молекула хлороформа CHCl_3 ?

Изобразите перекрывание атомных орбиталей при образовании данной молекулы. Определите тип гибридизации атома углерода.

5.10. Какой тип гибридизации электронных облаков в молекулах BeH_2 , VBr_3 ?

Какую пространственную конфигурацию имеют эти молекулы?

5.11. Укажите тип химической связи в молекулах H_2O , HBr , N_2 . Приведите схему перекрывания атомных орбиталей.

5.12. В чем причина различной пространственной структуры молекул BCl_3 и NH_3 ?

5.13. Определите тип гибридизации атомов углерода в соединениях C_2H_6 и CO_2 .

5.14. В каком из приведенных соединений валентный угол, образованный атомными орбиталями атома, углерода близок к 180° : CO_2 , CCl_4 , C_2H_4 ?

5.15. Перекрывание каких орбиталей обеспечивает образование нижеперечисленных молекул: SiCl_4 , NH_3 , HBr ?

5.16. Молекулы H_2O и CO_2 – каждая содержит по две полярные связи ($\text{H} - \text{O} - \text{H}$) и соответственно $\text{O} = \text{C} = \text{O}$). Почему молекула CO_2 неполярна, а молекула H_2O полярна?

5.17. Определите тип химической связи в следующих соединениях: CsCl , Br_2 , NO_2 , P_4 , H_2O .

5.18. Какую геометрическую форму имеет молекула четыреххлористого углерода CCl_4 ? Изобразите перекрывание атомных орбиталей при образовании данной молекулы. Определите тип гибридизации атома углерода.

5.19. Изобразите перекрывание атомных орбиталей при образовании молекулы Cl_2 по методу валентных связей.

5.20. В каком из приведенных соединений: LiF , BeF_2 , BF_3 , CF_4 – связь $\text{Э} - \text{F}$ будет больше всего приближаться к ковалентной?

6. Энергетика и направление химических процессов

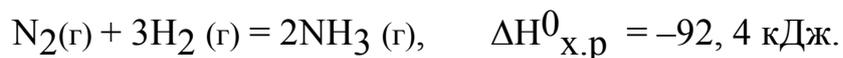
Химические реакции сопровождаются выделением или поглощением теплоты. Реакции, протекающие с выделением теплоты в окружающую среду, называются **экзотермическими**, а с поглощением теплоты – **эндотермическими**. Количество теплоты, которое выделяется или поглощается при химической реакции, называется **тепловым эффектом реакции**.

Тепловой эффект реакции, протекающей в условиях $p=const$, $T=const$, равен изменению энтальпии системы ΔH и измеряется в кДж. При экзотермической реакции энтальпия системы уменьшается и $\Delta H < 0$, а при эндотермической – энтальпия системы увеличивается и $\Delta H > 0$.

Если исходные вещества и продукты реакции находятся в стандартном состоянии, то энтальпию реакции называют **стандартной** и обозначают ΔH^0 или ΔH^0_{298} . Верхний индекс отвечает стандартному давлению (101кПа), нижний индекс соответствует стандартной температуре, принятой по международному соглашению, равной 298 К.

Уравнения химических реакций, в которых указаны изменения энтальпии (тепловые эффекты реакций), называются **термохимическими**.

Например, термохимическое уравнение



показывает, что при взаимодействии 1 моль N_2 и 3 моль H_2 образуется 2 моль NH_3 и выделяется количество теплоты, равное 92,4 кДж.

В основе термохимических расчетов лежит **закон Гесса**: тепловой эффект химической реакции зависит только от начального и конечного состояний веществ и не зависит от промежуточных стадий процесса. Часто в

термохимических расчетах применяют **следствие из закона Гесса**: *энтальпия химической реакции равна сумме энтальпий образования продуктов реакции за вычетом суммы энтальпий образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов реакции*. Например, стандартная энтальпия реакции

$aA + bB = cC + dD$ определяется по формуле

$$\Delta H_{\text{х.р}}^0 = (c\Delta_f H^0_{\text{C}} + d\Delta_f H^0_{\text{D}}) - (a\Delta_f H^0_{\text{A}} + b\Delta_f H^0_{\text{B}}),$$

где $\Delta_f H^0$ – стандартная энтальпия образования соединения.

Стандартной энтальпией образования называется *стандартная энтальпия реакции образования 1 моль сложного вещества из простых веществ, устойчивых при 298 К и давлении 101 кПа*. Обозначается $\Delta_f H^0_{298}$ или $\Delta_f H^0$ (температуру 298 К можно опустить), измеряется в кДж/моль. $\Delta_f H^0$ простых веществ равна нулю.

Направление протекания химической реакции определяет энергия Гиббса (ΔG). При $p = \text{const}$, $T = \text{const}$ реакция самопроизвольно протекает в том направлении, которому отвечает убыль энергии Гиббса. Если $\Delta G < 0$, то реакция самопроизвольно протекает в прямом направлении. Если $\Delta G > 0$, то самопроизвольное протекание процесса в прямом направлении невозможно. Если $\Delta G = 0$, то реакция может протекать как в прямом направлении, так и в обратном, и система находится в состоянии равновесия. Изменение $\Delta G_{\text{х.р}}$ не зависит от пути процесса и может быть рассчитано по следствию из закона Гесса: *изменение энергии Гиббса в результате химической реакции равно сумме энергий Гиббса образования продуктов реакции за вычетом суммы энергий Гиббса образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов*. Например, стандартная энергия Гиббса реакции $aA + bB = cC + dD$:

$$\Delta G^0_{\text{х.р.}} = (c\Delta_f G^0_{\text{C}} + d\Delta_f G^0_{\text{D}}) - (a\Delta_f G^0_{\text{A}} + b\Delta_f G^0_{\text{B}}),$$

где $\Delta_f G^0$ – стандартная энергия Гиббса образования вещества, кДж/моль.

Энергия Гиббса образования простых веществ равна нулю. $\Delta G^0_{x.p.}$ имеет ту же размерность, что и энтальпия, и поэтому обычно выражается в кДж.

Изменение стандартной энергии Гиббса химической реакции может быть также вычислено по уравнению

$$\Delta G^0_{x.p.} = \Delta H^0_{x.p.} - T\Delta S^0_{x.p.},$$

где T – абсолютная температура, $\Delta S^0_{x.p.}$ – изменение энтропии.

Энтропия – это мера неупорядоченности состояния системы; стремление частиц (молекул, ионов, атомов) к хаотическому движению, а системы – к переходу от более упорядоченного состояния к менее упорядоченному. Энтропия возрастает с увеличением движения частиц при нагревании, испарении, плавлении, расширении газа, при ослаблении или разрыве связей между атомами и т.п. Процессы, связанные с упорядоченностью системы (конденсация, кристаллизация, сжатие, упрочнение связей, полимеризация), сопровождаются уменьшением энтропии. Измеряется энтропия в Дж/моль·К.

Изменение энтропии системы в результате протекания химической реакции (ΔS) (энтропия реакции) равно сумме энтропий продуктов реакции за вычетом суммы энтропий исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов. Изменение энтропии в результате протекания химической реакции $aA + bB = cC + dD$

$$\Delta S^0_{x.p.} = (cS^0_C + dS^0_D) - (aS^0_A + bS^0_B).$$

При химическом взаимодействии одновременно изменяется энтальпия, характеризующая стремление системы к порядку, и энтропия, характеризующая стремление системы к беспорядку. Если тенденции к порядку и беспорядку в системе одинаковы, то $\Delta H^0_{x.p.} = T\Delta S^0_{x.p.}$, что является условием равновесного состояния системы. Если пренебречь изменениями $\Delta H^0_{x.p.}$ и $\Delta S^0_{x.p.}$ с увеличением температуры, то можно определить температуру, при которой устанавливается равновесие химической реакции для стандартного состояния реагентов:

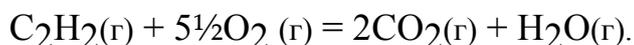
$$T_{\text{равн.}} = \text{[redacted]}.$$

Примеры решения задач

При решении задач этого раздела следует пользоваться табл. I приложения.

Пример 6.1. Вычислите тепловой эффект и напишите термохимическое уравнение реакции горения ацетилен, в результате которой образуются пары воды и диоксид углерода. Сколько теплоты выделится при сгорании 10 л ацетилен (н.у.)?

Решение. Реакция горения ацетилен протекает по уравнению



Пользуясь следствием из закона Гесса и справочными данными из табл. I, вычисляем тепловой эффект этой реакции:

$$\Delta H^0_{\text{х.р.}} = (2\Delta_f H^0_{\text{CO}_2} + \Delta_f H^0_{\text{H}_2\text{O}}) - (\Delta_f H^0_{\text{C}_2\text{H}_2} + 5\frac{1}{2}\Delta_f H^0_{\text{O}_2});$$

$$\Delta H^0_{\text{х.р.}} = [2(-393,5) + (-241,8)] - (226,8 + 5\frac{1}{2} \cdot 0) = -1255,6 \text{ кДж.}$$

Термохимическое уравнение реакции горения ацетилен имеет вид



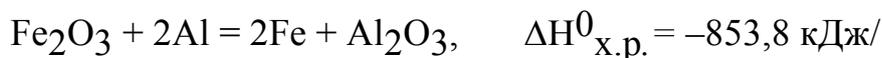
Тепловой эффект обычно относят к одному молю вещества. Следовательно, при сжигании 1 моль C_2H_2 выделяется 1255,6 кДж. Однако по условию задачи сжигается 10 л ацетилен, что составляет $10 / 22,4 = 0,446$ моль C_2H_2 , где 22,4 л/моль – мольный объем любого газа при нормальных условиях. Таким образом, при сгорании 0,446 моль (10 л) C_2H_2 выделится $0,446 \cdot (-1255,6) = -560$ кДж теплоты.

Пример 6.2. Реакция идет по уравнению $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} = 2\text{Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3$.

При восстановлении 48 г Fe_2O_3 выделяется 256,1 кДж теплоты. Вычислите тепловой эффект реакции и стандартную энтальпию образования Fe_2O_3 .

Решение. Число молей Fe_2O_3 , содержащихся в 48 г Fe_2O_3 , составляет $48 / 160 = 0,3$ моль, где 160 г/моль – молярная масса Fe_2O_3 . Так как тепловой

эффект относят к 1 моль вещества, то тепловой эффект данной реакции равен $-256,1 / 0,3 = -853,7$ кДж. Запишем термохимическое уравнение этой реакции:



Формула для расчета теплового эффекта данной реакции имеет вид

$$\Delta H^0_{\text{х.р.}} = (2\Delta_f H^0_{\text{Fe}} + \Delta_f H^0_{\text{Al}_2\text{O}_3}) - (\Delta_f H^0_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + 2\Delta_f H^0_{\text{Al}}), \text{ отсюда}$$

находим $\Delta_f H^0_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$

$$\Delta_f H^0_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 2\Delta_f H^0_{\text{Fe}} + \Delta_f H^0_{\text{Al}_2\text{O}_3} - 2\Delta_f H^0_{\text{Al}} - \Delta H^0_{\text{х.р.}}$$

После подстановки справочных данных из табл. I получаем

$$\Delta_f H^0_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 2 \cdot 0 - 1676 - 2 \cdot 0 + 853,8 = -822,2 \text{ кДж/моль.}$$

Таким образом, тепловой эффект реакции равен $-853,8$ кДж, а $\Delta_f H^0_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ составляет $-822,2$ кДж/моль.

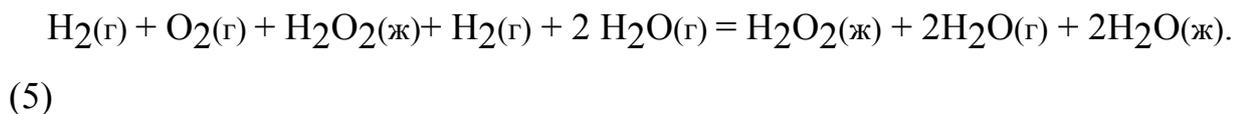
Пример 6.3. Исходя из термохимических уравнений



рассчитайте значение стандартной энтальпии реакции образования $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$.

Решение. Запишем уравнение реакции, тепловой эффект которой необходимо определить: $\text{H}_2(\text{г}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{г}) = \text{H}_2\text{O}(\text{ж}), \quad \Delta H^0_{(4)} = ? \quad (4)$

В уравнения (1), (2), (3) входят $\text{H}_2\text{O}_2(\text{ж})$ и $\text{H}_2\text{O}(\text{г})$, которые не входят в уравнение (4). Чтобы исключить их из уравнений (1), (2), (3), умножим уравнение (3) на 2 и сложим все три уравнения:



После преобразования уравнения (5) и деления его на 2 получаем искомое уравнение (4). Аналогичные действия проделаем с тепловыми эффектами:

В результате получаем $\Delta_f H^0_{H_2O(ж)}$ Дж; т.е. $\Delta_f H^0_{H_2O(ж)}$

равна -286 кДж/моль.

Пример 6.4. Определите температуру, при которой установится равновесие в системе $CaCO_3(к) \rightleftharpoons CaO(к) + CO_2(г)$.

Решение. Для определения температуры, при которой установится равновесие, воспользуемся уравнением: $T_{равн.} =$ [redacted]. Для этого сначала

вычисляем $\Delta H^0_{х.р.}$ и $\Delta S^0_{х.р.}$ по формулам

$$\Delta H^0_{х.р.} = (\Delta_f H^0_{CaO} + \Delta_f H^0_{CO_2}) - \Delta_f H^0_{CaCO_3};$$

$$\Delta S^0_{х.р.} = (S^0_{CaO} + S^0_{CO_2}) - S^0_{CaCO_3}.$$

Используя справочные данные из табл. I получаем:

$$\Delta H^0_{х.р.} = [-635,5 + (-393,5)] - (-1207,1) = 178,1 \text{ кДж};$$

$$\Delta S^0_{х.р.} = (39,7 + 213,7) - 92,9 = 160,5 \text{ Дж/К или } 0,1605 \text{ кДж/К}.$$

Отсюда, температура, при которой устанавливается равновесие:

$$T_{равн} = 178,1 / 0,1605 = 1109,5 \text{ К}.$$

Пример 6.5. Вычислите $\Delta H^0_{х.р.}$, $\Delta S^0_{х.р.}$ и ΔG^0_T реакции, протекающей по уравнению: $Fe_2O_3(к) + 3C(к) = 2Fe(к) + 3CO(г)$.

Возможна ли реакция восстановления Fe_2O_3 углеродом при температуре 298 и 1000 К? Зависимостью $\Delta H^0_{х.р.}$ и $\Delta S^0_{х.р.}$ от температуры пренебречь.

Решение. Вычисляем $\Delta H^0_{х.р.}$ и $\Delta S^0_{х.р.}$:

$$\Delta H^0_{х.р.} = (3\Delta_f H^0_{CO} + 2\Delta_f H^0_{Fe}) - (\Delta_f H^0_{Fe_2O_3} + 3\Delta_f H^0_{C});$$

$$\Delta H^0_{x.p.} = [3(-110,5) + 2 \cdot 0] - [-822,2 + 3 \cdot 0] = -331,5 + 822,2 = +490,7 \text{ кДж};$$

$$\Delta S^0_{x.p.} = (2S^0_{Fe} + 3S^0_{CO}) - (S^0_{Fe_2O_3} + 3S^0_C);$$

$$\Delta S^0_{x.p.} = (2 \cdot 27,2 + 3 \cdot 197,5) - (89,9 + 3 \cdot 5,7) = 539,9 \text{ Дж/К или } 0,540$$

кДж/К.

Энергию Гиббса при соответствующих температурах находим из соотношения

$$\Delta G^0_{x.p.} = \Delta H^0_{x.p.} - T\Delta S^0_{x.p.};$$

$$\Delta G^0_{298} = 490,7 - 298 \cdot 0,540 = +329,8 \text{ кДж};$$

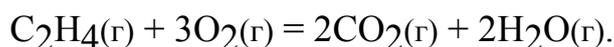
$$\Delta G^0_{1000} = 490,7 - 1000 \cdot 0,540 = -49,3 \text{ кДж}.$$

Так как $\Delta G^0_{298} > 0$, а $\Delta G^0_{1000} < 0$, то восстановление Fe_2O_3 углеродом возможно при 1000 К и невозможно при 298 К.

Задачи

6.1. Вычислите тепловой эффект и напишите термохимическое уравнение реакции между $CO(g)$ и $H_2(g)$, в результате которой образуются $CH_4(g)$ и $H_2O(g)$. Сколько теплоты выделится, если в реакции было израсходовано 100 л CO (условия нормальные)? (*Ответ:* 206,2 кДж; 920,5 кДж).

6.2. Реакция горения этилена выражается уравнением



При сгорании 1 л C_2H_4 (н.у.) выделяется 59,06 кДж теплоты. Определите стандартную энтальпию образования этилена. (*Ответ:* 52,3 кДж/моль).

6.3. Сожжены с образованием $H_2O(g)$ равные объемы водорода и ацетилена, взятых при одинаковых условиях. В каком случае выделится больше теплоты? Во сколько раз? (*Ответ:* 5,2).

6.4. Вычислите, сколько теплоты выделится при сгорании 165 л (н.у.) ацетилена, если продуктами сгорания являются диоксид углерода и пары воды. (*Ответ:* 9248,8 кДж).

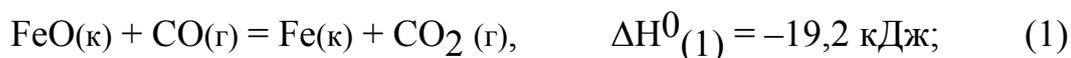
6.5. Газообразный этиловый спирт C_2H_5OH можно получить при взаимодействии этилена $C_2H_4(g)$ и водяных паров. Вычислите тепловой эффект этой реакции и напишите термохимическое уравнение. Сколько теплоты выделится, если в реакции было израсходовано 100 л этилена (н.у.)? (*Ответ:* 45,8 кДж; 204,5 кДж).

6.6. Вычислите, какое количество теплоты выделилось при восстановлении Fe_2O_3 металлическим алюминием, если было получено 335,1 г железа. (*Ответ:* 2554,5 кДж).

6.7. При растворении 16 г CaC_2 в воде выделяется 31,27 кДж теплоты. Определите стандартную энтальпию образования $Ca(OH)_2$. (*Ответ:* -986,2 кДж/ моль).

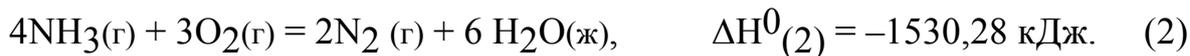
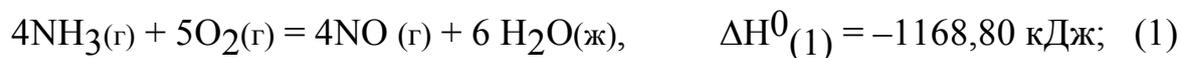
6.8. При восстановлении 12,7 г оксида меди (II) углем (с образованием CO) поглощается 8,24 кДж. Определите стандартную энтальпию образования CuO . (*Ответ:* -162 кДж/моль).

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



(*Ответ:* 22 кДж).

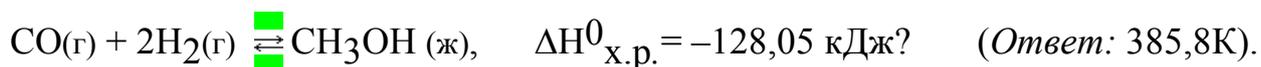
6.10. Вычислите стандартную энтальпию образования NO из простых веществ, исходя из следующих термохимических уравнений:



(*Ответ:* 90,37 кДж).

6.11. Рассчитайте стандартную энтропию оксида железа (III), если известно изменение энтропии реакции $4FeO(k) + O_2(g) = 2Fe_2O_3(k)$, $\Delta S^0_{x.p.} = -260,4$ кДж (*Ответ:* 89,9 Дж/моль К).

6.12. При какой температуре наступит равновесие в системе

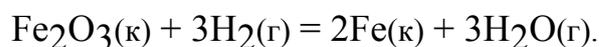


6.13. Определите количество теплоты, выделившейся при взаимодействии 50 г фосфорного ангидрида с водой по реакции $\text{P}_2\text{O}_5(\text{к}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) = 2\text{HPO}_3(\text{ж})$, если тепловые эффекты реакции равны:



(Ответ: 65,8 кДж).

6.14. Вычислите $\Delta H^0_{\text{х.р.}}$, $\Delta S^0_{\text{х.р.}}$ и ΔG^0_{T} реакции, протекающей по уравнению



Возможна ли реакция восстановления Fe_2O_3 водородом при температурах 500 и 1500 К? Зависимостью $\Delta H^0_{\text{х.р.}}$, $\Delta S^0_{\text{х.р.}}$ от температуры пренебречь.

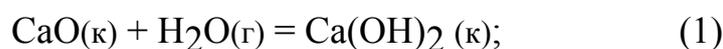
(Ответ: +96,8 кДж; 138,8 Дж/К; 27,3 кДж; -111,7 кДж).

6.15. Определите стандартную энтальпию образования пентахлорида фосфора из простых веществ, исходя из следующих термохимических уравнений:



(Ответ: -369,4 кДж/моль).

6.16. Рассчитайте энергию Гиббса химических реакций, протекающих по уравнениям:



и определите, какой из двух оксидов CaO или P_2O_5 при стандартных условиях лучше поглощает водяные пары. (Ответ: -65,5 кДж; -205, 2кДж).

6.17. Вычислите значения $\Delta G^0_{\text{х.р.}}$ следующих реакций восстановления оксида железа (III):



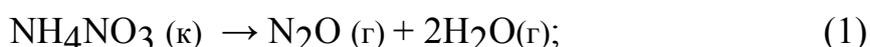


Протекание какой из этих реакций наиболее вероятно?

(*Ответ:* +55 кДж; +298,4 кДж; -31,1 кДж).

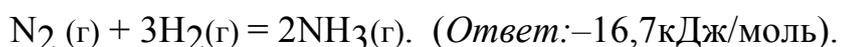
6.18. Пользуясь значениями $\Delta H^0_{\text{х.р.}}$, $\Delta S^0_{\text{х.р.}}$, вычислите ΔG^0 реакции, протекающей по уравнению $\text{PbO}_2 + \text{Pb} = 2\text{PbO}$. Определите, возможна ли эта реакция при 298 К? (*Ответ:* -158 кДж).

6.19. Какой из двух процессов разложения нитрата аммония наиболее вероятен при 298 К?



Ответ обоснуйте, рассчитав $\Delta G^0_{\text{х.р.}}$. (*Ответ:* -169,1 кДж; -273,3 кДж).

6.20. Вычислите стандартную энергию Гиббса образования NH_3 , исходя из значений энтальпии образования NH_3 и изменения энтропии (ΔS^0) реакции



7. Скорость химических реакций

Химическая кинетика – раздел химии, изучающий скорость и механизм химических реакций. **Скоростью химической реакции** называют *изменение количества вещества в единицу времени в единице объема (для гомогенных реакций) или на единице поверхности раздела фаз (для гетерогенных реакций)*. Скорость реакции зависит от природы реагирующих веществ, их концентрации, температуры, присутствия катализаторов.

Зависимость скорости реакции от концентрации выражается **законом действия масс**: *при постоянной температуре скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ*. Для реакции $n\text{A} + m\text{B} = g\text{AB}$ математическое выражение закона действия масс имеет вид

$$v = \kappa C_{\text{A}}^n C_{\text{B}}^m,$$

где v – скорость химической реакции; C_A и C_B – концентрации реагирующих веществ; n , m – коэффициенты в уравнении реакции; k – константа скорости реакции. Значение константы скорости не зависит от концентрации реагирующих веществ, а зависит от их природы и температуры.

В случае гетерогенных реакций концентрации веществ, находящихся в твердой фазе, обычно не изменяются в ходе реакции и поэтому не включаются в уравнение закона действия масс. Например, для реакции горения углерода

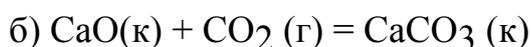
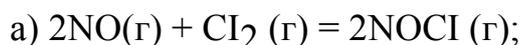


При повышении температуры скорость химических реакций увеличивается. Согласно **правилу Вант-Гоффа**, при повышении температуры на 10 градусов скорость реакции увеличивается в 2-4 раза:

где v_2 и v_1 – скорость реакции при температурах T_2 и T_1 ; γ – температурный коэффициент скорости реакции, показывающий, во сколько раз увеличивается скорость реакции при повышении температуры на 10 градусов.

Примеры решения задач

Пример 7.1. Напишите математическое выражение закона действия масс для реакций:



Решение. а) $v = kC_{NO}^2 C_{Cl_2}$; б) Поскольку CaO – твердое вещество, концентрация которого не изменяется в ходе реакции, закон действия будет иметь вид: $v = kC_{CO_2}$.

Пример 7.2. Как изменится скорость реакции $2NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2NO_2(g)$, если уменьшить объем реакционного сосуда в 3 раза?

Решение. До изменения объема, скорость реакции выражалась уравнением: $v = kC_{NO}^2 C_{O_2}$; вследствие уменьшения объема концентрация каждого из

реагирующих веществ возрастает в три раза.

Следовательно, теперь, $v' = k(3C_{\text{NO}})^2 3C_{\text{O}_2} = 27kC_{\text{NO}}^2 C_{\text{O}_2}$. Сравнивая выражения для скоростей v и v' , находим, что скорость реакции возрастает в 27 раз.

Пример 7.3. Реакция между веществами А и В выражается уравнением $2A + B = D$. Начальные концентрации составляют: $C_A = 5$ моль/л, $C_B = 3,5$ моль/л. Константа скорости равна 0,4. Вычислите скорость реакции в начальный момент и в тот момент, когда в реакционной смеси останется 60% вещества А.

Решение. По закону действия масс $v =$. В начальный момент скорость $v_1 = 0,4 \cdot 5^2 \cdot 3,5 = 35$. По истечении некоторого времени в реакционной смеси останется 60% вещества А, т. е. концентрация вещества А станет равной $5 \cdot 0,6 = 3$ моль/л. Значит, концентрация А уменьшилась на $5 - 3 = 2$ моль/л. Так как А и В взаимодействуют между собой в соотношении 2:1, то концентрация вещества В уменьшилась на 1 моль и стала равной $3,5 - 1 = 2,5$ моль/л. Следовательно, $v_2 = 0,4 \cdot 3^2 \cdot 2,5 = 9$.

Пример 7.4. При 323 К некоторая реакция заканчивается за 30 с. Определите, как изменится скорость реакции и время ее протекания при 283 К, если температурный коэффициент скорости реакции равен 2.

Решение. По правилу Вант-Гоффа находим, во сколько раз изменится скорость реакции:

$$= = 2^{-4} = .$$

Скорость реакции уменьшается в 16 раз. Скорость реакции и время ее протекания связаны обратно пропорциональной зависимостью. Следовательно, время протекания данной реакции увеличится в 16 раз и составит $30 \cdot 16 = 480\text{с} = 8$ мин.

Задачи

7.1. Как изменится скорость реакции в системе $\text{CO}(\text{г}) + 3\text{H}_2(\text{г}) = \text{CH}_4(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г})$, если концентрации исходных веществ уменьшить в 2 раза?

(*Ответ:* уменьшится в 16 раз).

7.2. Реакция разложения вещества АВ выражается уравнением

$2AB = A_2 + B_2$. Константа скорости данной реакции равна $2 \cdot 10^{-4}$. Начальная концентрация $C_{AB} = 0,32$ моль/л. Определите скорость в начальный момент и в тот момент, когда разложится 50% АВ. (*Ответ:* $2,04 \cdot 10^{-4}$; $5,1 \cdot 10^{-5}$).

7.3. Реакция между веществами А и В выражается уравнением $A + 2B = D$. Начальные концентрации: $C_A = 0,3$ моль/л и $C_B = 0,4$ моль/л. Константа скорости равна 0,8. Вычислите, какова стала скорость реакции в тот момент, когда концентрация вещества А уменьшилась на 0,1 моль. (*Ответ:* $6,4 \cdot 10^{-3}$).

7.4. Чему равен температурный коэффициент скорости реакции, если при понижении температуры на 30° , время протекания реакции увеличилось в 64 раза? (*Ответ:* 4).

7.5. Во сколько раз увеличится скорость реакции при повышении температуры реакции от 20^0 до 60^0 С, если температурный коэффициент скорости реакции равен 2? (*Ответ:* 16).

7.6. Как изменится скорость реакции $CO + Cl_2 = COCl_2$, если повысить давление в 3 раза? (*Ответ:* увеличится в 9 раз).

7.7. Скорость реакции $A + 2B = AB_2$ при $C_A = 0,5$ моль/л и $C_B = 0,06$ моль/л равна 0,18. Определите константу скорости реакции. (*Ответ:* 100).

7.8. Реакция идет по уравнению $H_2 + I_2 = 2HI$. Константа скорости равна 0,16. Исходные концентрации водорода и иода соответственно равны 0,04 моль/л и 0,05 моль/л. Вычислите начальную скорость реакции и ее скорость, когда концентрация H_2 станет равной 0,03 моль/л. (*Ответ:* $3,2 \cdot 10^{-3}$; $1,9 \cdot 10^{-3}$).

7.9. Окисление серы и ее диоксида протекает по уравнениям :



Как изменится скорость каждой из этих реакций, если объем каждой из систем уменьшить в 4 раза? (*Ответ:* увеличится в 16 раз, 64 раза).

7.10. Константа скорости реакции $2A + B = D$ равна 0,8. Начальные концентрации: $C_A = 2,5$ моль/л и $C_B = 1,5$ моль/л. В результате реакции концентрация вещества C_B оказалась равной 0,6 моль/л. Вычислите, чему

стала равна C_A и скорость реакции. (Ответ: 0,7; 0,235).

7.11. При 70°C некоторая реакция заканчивается за 56 с. Сколько времени будет длиться эта реакция при 100°C , если температурный коэффициент реакции равен 2? (Ответ: 7с).

7.12. Во сколько раз увеличится скорость реакции при повышении температуры на 40 градусов, если температурный коэффициент равен 3? (Ответ: 81).

7.13. Как изменится скорость реакции $2A + B = C$, если объем газовой смеси увеличить 3 раза? (Ответ: уменьшится в 27 раз).

7.14. При 10°C реакция заканчивается за 20 минут. Сколько времени будет длиться реакция при повышении температуры до 40°C , если температурный коэффициент равен 3? (Ответ: 44,4 с).

7.15. Как изменится скорость реакции $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$, если давление в сосуде увеличить в 2 раза? (Ответ: увеличится в 8 раз).

7.16. Скорость реакции $A + 2B = \text{AB}_2$ при $C_A = 0,15$ моль/л и $C_B = 0,4$ моль/л равна 0,28. Определите константу скорости. (Ответ: 11,67).

7.17. Как изменится скорость реакции $2A + B = \text{A}_2\text{B}$, если концентрацию вещества А увеличить в 3 раза, а концентрацию вещества В уменьшить в 2 раза? (Ответ: увеличится в 4,5 раза).

7.18. Как изменится скорость реакции $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$, если объем газовой смеси увеличится в 2 раза? (Ответ: уменьшится в 16 раз).

7.19. В системе $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ концентрацию NO увеличили в 3 раза, а концентрацию O_2 в 2 раза. Во сколько раз возросла скорость реакции? (Ответ: 18).

7.20. При 100°C некоторая реакция заканчивается за 16 минут. Принимая температурный коэффициент скорости равный 2, рассчитать через какое время закончится эта реакция при 60°C . (Ответ: 256 мин).

8. Химическое равновесие

Химические реакции делятся на необратимые и обратимые. *Необратимые реакции протекают только в прямом направлении (до полного израсходования одного из реагирующих веществ), обратимые реакции протекают как в прямом, так и в обратном направлениях (при этом ни одно из реагирующих веществ не расходуется полностью).*

Состояние обратимого процесса, при котором скорости прямой и обратной реакции равны, называется химическим равновесием. Концентрации реагирующих веществ, которые устанавливаются при химическом равновесии, называются равновесными. Для обратимых процессов закон действия масс может быть сформулирован в следующем виде: отношение произведения концентраций продуктов реакции в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, к произведению концентраций исходных веществ в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, является величиной постоянной при данной температуре. Эта величина называется константой равновесия. Равновесные концентрации принято обозначать не символом «С», а формулой вещества, помещенной в квадратные скобки, например, $[C]$, а константу равновесия, выражаемую через концентрации – K_C . Для обратимой реакции $aA + bB \rightleftharpoons dD + fF$ математическое выражение закона действия масс имеет вид:

Химическое равновесие остается неизменным до тех пор, пока условия равновесия, при которых оно установилось, сохраняются постоянными. При изменении условий равновесия прямая и обратная реакция начинают протекать с разными скоростями, и равновесие нарушается. Через некоторое время скорости прямой и обратной реакций станут равными и в системе вновь наступит равновесие, но уже с новыми равновесными концентрациями всех веществ. *Переход системы из одного равновесного состояния в другое называется смещением равновесия. Направление смещения равновесия определяется принципом Ле Шателье: если на систему, находящуюся в равновесии, оказывать внешнее воздействие, то равновесие смещается в направлении ослабляющем эффект внешнего воздействия.*

При увеличении концентрации исходных веществ или уменьшении концентрации продуктов реакции равновесие смещается в сторону продуктов реакции. При увеличении концентраций продуктов реакции или уменьшении концентраций исходных веществ равновесие смещается в сторону исходных веществ.

Когда в реакциях участвуют газы, равновесие может нарушиться при изменении давления. При увеличении давления в системе равновесие смещается в сторону реакции, идущей с уменьшением числа молекул газа, т.е. в сторону понижения давления; при уменьшении давления равновесие смещается в сторону реакции, идущей с возрастанием числа молекул газов, т.е. в сторону увеличения давления.

При повышении температуры равновесие смещается в направлении эндотермической, при понижении – в направлении экзотермической реакции.

Примеры решения задач

Пример 8.1. При некоторой температуре в системе $N_2(г) + 3H_2(г) \rightleftharpoons 2NH_3(г)$ равновесные концентрации составляли (моль/л): $[N_2] = 1,5$; $[H_2] = 1,7$; $[NH_3] = 2,6$. Вычислите константу равновесия этой реакции и исходные концентрации азота и водорода.

Решение. Константа равновесия данной реакции выражается уравнением

. Подставляя данные задачи, получаем:

Исходные концентрации азота и водорода находим на основе уравнения реакции. Согласно уравнению реакции на образование 2 моль NH_3 расходуется 1 моль N_2 . По условию задачи образовалось 2,6 моль NH_3 , на что израсходовалось 1,3 моль N_2 . Учитывая равновесную концентрацию азота, находим его исходную концентрацию: $C_{N_2} = 1,5 + 1,3 = 2,8$ моль/л.

По уравнению реакции на образование 2 моль NH_3 необходимо 3 моль H_2 , а для получения 2,6 моль NH_3 требуется $3 \cdot 2,6 / 2 = 3,9$ моль H_2 . Исходная

концентрация водорода $C_{H_2} = 1,7 + 3,9 = 5,6$ моль/л. Таким образом, $K_C = 0,92$, исходные концентрации $C_{N_2} = 2,8$ моль/л, $C_{H_2} = 5,6$ моль/л.

Пример 8.2. Реакция протекает по уравнению $A + B \rightleftharpoons D + F$. Определите равновесные концентрации реагирующих веществ, если исходные концентрации веществ A и B, соответственно, равны 2 и 1,2 моль/л, а константа равновесия реакции $K_C = 1$.

Решение. Так как все вещества в данной реакции реагируют в одинаковых соотношениях, обозначим изменение концентрации всех реагирующих веществ через x . К моменту установления равновесия образовалось x моль D и x моль F и соответственно $[D] = x$; $[F] = x$. По уравнению реакции на столько же уменьшились концентрации A и B, т. е. $[A] = 2 - x$; $[B] = 1,2 - x$. Подставим равновесные концентрации в выражение константы равновесия:

$$K_C = \frac{[D][F]}{[A][B]} = 1 \quad ; \quad x = 0,75.$$

Отсюда равновесные концентрации: $[D] = 0,75$ моль/л; $[F] = 0,75$ моль/л; $[A] = 2 - 0,75 = 1,25$ моль/л; $[B] = 1,2 - 0,75 = 0,45$ моль/л.

Пример 8.3. Реакция протекает по уравнению $2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$. В каком направлении сместится химическое равновесие, если объем системы уменьшить в 3 раза?

Решение. До изменения объема скорости прямой и обратной реакций выражались уравнениями:

$$v_{пр} = k_1 \cdot [SO_2]^2 \cdot [O_2] \quad ; \quad v_{обр} = k_2 \cdot [SO_3]^2.$$

При уменьшении объема в 3 раза концентрация каждого из реагирующих веществ увеличится в 3 раза. После увеличения концентрации скорость прямой реакции стала: $v_{пр} = k_1 \cdot (3 \cdot [SO_2])^2 \cdot (3 \cdot [O_2]) = k_1 \cdot 9 \cdot [SO_2]^2 \cdot 3 \cdot [O_2] = 27k_1 \cdot [SO_2]^2 \cdot [O_2]$, т. е. возросла в 27 раз; а скорость обратной $v_{обр} = k_2 \cdot (3 \cdot [SO_3])^2 = k_2 \cdot 9 \cdot [SO_3]^2 = 9k_2 \cdot [SO_3]^2$, т. е. возросла в 9 раз. Следовательно, равновесие сместится в сторону прямой реакции (вправо).

Пример 8.4. В какую сторону сместится химическое равновесие реакции $A +$

$B \rightleftharpoons D$, если повысить температуру на 30° ? Температурные коэффициенты скорости прямой и обратной реакции, соответственно, равны 2 и 3.

Решение. При повышении температуры на 30° скорость прямой реакции возрастет в _____ раз, а скорость обратной в _____

раз. Так как скорость обратной реакции возросла в 27

раз, а скорость прямой в 8 раз, то равновесие этой реакции при повышении температуры сместится в сторону обратной реакции (влево).

Пример 8.5. Как изменятся скорости прямой и обратной реакции, если в системе $2NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$ уменьшить давление в 2 раза? Произойдет ли при этом смещение равновесия? Если да, то в какую сторону?

Решение. До уменьшения давления выражения для скорости прямой и обратной реакции имели вид $v_{пр} = k_1$ _____, $v_{обр} = k_2$ _____.

При уменьшении давления в 2 раза концентрации каждого из реагирующих веществ уменьшаются в 2 раза, так как общий объем системы увеличивается в 2 раза.

Тогда _____ ; _____ .

В результате уменьшения давления скорость прямой реакции уменьшилась в 8 раз, а скорость обратной – в 4 раза. Таким образом, скорость обратной реакции будет в 2 раза больше, чем прямой, и смещение равновесия произойдет в сторону обратной реакции, т. е. в сторону разложения NO_2 .

Задачи

8.1. При нагревании диоксида азота в закрытом сосуде до некоторой температуры равновесие реакции $2NO_2 \rightleftharpoons 2NO + O_2$ установилось при

следующих концентрациях: $[\text{NO}_2] = 0,4$ моль/л; $[\text{NO}] = 1$ моль/л; $[\text{O}_2] = 0,5$ моль/л. Вычислите константу равновесия для этой температуры и исходную концентрацию диоксида азота. (Ответ: 3,125; 1,4 моль/л).

8.2. Реакция протекает по уравнению $\text{AB} \rightleftharpoons \text{A} + \text{B}$. При некоторой температуре из 1 моль АВ, находящегося в закрытом сосуде емкостью 20 л, разлагается 0,6 моль АВ. Определите константу равновесия. (Ответ: 0,045).

8.3. Константа равновесия реакции $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ равна 0,16 при 375 К. Равновесная концентрация NO_2 равна 0,09 моль/л. Вычислите равновесную концентрацию N_2O_4 . (Ответ: 0,051 моль/л).

8.4. Рассчитайте равновесную концентрацию O_3 и константу равновесия в реакции $3\text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{O}_3(\text{г})$, если начальная масса O_2 равна 24 г, а равновесная концентрация O_2 равна 0,6 моль/л. (Ответ: 0,1 моль/л; 0,046).

8.5. Используя справочные данные табл. 1 приложения, рассчитайте ΔH^0 реакции, протекающей по уравнению $2\text{NO}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{NO}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г})$ и определите, в какую сторону сместится равновесие при охлаждении системы.

8.6. Рассчитайте равновесные концентрации газообразных веществ в гетерогенной системе $\text{FeO}(\text{к}) + \text{CO}(\text{г}) \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{к}) + \text{CO}_2(\text{г})$, если начальная концентрация CO составляла 2 моль/л, константа равновесия $K_C=0,6$. (Ответ: 1,25 моль/л; 0,75 моль/л.).

8.7. При состоянии равновесия системы $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ концентрации веществ были (моль/л): $[\text{N}_2] = 0,3$; $[\text{H}_2] = 0,9$; $[\text{NH}_3] = 0,4$. Рассчитайте, как изменятся скорости прямой и обратной реакции, если давление увеличить в 4 раза. В каком направлении сместится равновесие? (Ответ: 256; 16).

8.8. Вычислить константу равновесия для гомогенной системы:

$\text{CO}(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{г}) + \text{H}_2(\text{г})$, если равновесные концентрации реагирующих веществ: $[\text{CO}]=0,004$ моль/л; $[\text{H}_2\text{O}]=0,064$ моль/л; $[\text{CO}_2]=0,016$ моль/л. Чему равны исходные концентрации воды и CO ? (Ответ: 16; 0,08; 0,02).

8.9. В начальный момент протекания реакции

$\text{NiO(к)} + \text{H}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{Ni(к)} + \text{H}_2\text{O(г)}$ концентрации были равны (моль/л): $C_{\text{H}_2} = 0,5$; $C_{\text{H}_2\text{O}} = 1,7$. Рассчитайте равновесные концентрации газообразных веществ, если $K_C = 5,66$. (Ответ: 0,33 моль/л; 1,87 моль/л).

8.10. В реакторе при некоторой температуре протекает реакция $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$. Определите константу равновесия, если в начальный момент $C_{\text{H}_2} = 2,15$ моль/л, $C_{\text{CO}_2} = 1,25$ моль/л, а к моменту равновесия прореагировало 60% начального количества CO_2 . (Ответ: 0,8).

8.11. Определите, в какую сторону произойдет смещение равновесия реакции $\text{CO}_2(\text{г}) + 4\text{H}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{CH}_4(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г})$ при следующих воздействиях: а) увеличение давления; б) повышение концентрации CO_2 .

8.12. В какую сторону сместится равновесие реакции $2\text{AB} \rightleftharpoons \text{A}_2 + \text{B}_2$, если повысить температуру на 40°C ? Температурные коэффициенты прямой и обратной реакции соответственно равны 4 и 3.

8.13. Рассчитайте K_C реакции $\text{PCl}_5(\text{г}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г})$ при 500 К, если к моменту равновесия разложилось 54% PCl_5 , а исходная концентрация PCl_5 была равна 1 моль/л. (Ответ: 0,634).

8.14. После смешивания газов А и В в системе $\text{A(г)} + \text{B(г)} \rightleftharpoons \text{C(г)} + \text{D(г)}$ устанавливается равновесие при следующих концентрациях: $[\text{B}] = 0,5$ моль/л; $[\text{C}] = 0,2$ моль/л. Константа равновесия реакции равна $4 \cdot 10^{-2}$. Найти исходные концентрации вещества А и В. (Ответ: 2,2; 0,7).

8.15. Найти константу равновесия реакции $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$, если начальная концентрация N_2O_4 составляла 0,08 моль/л, а к моменту наступления равновесия разложилось 50% N_2O_4 . (Ответ: 0,16).

8.16. В каком направлении сместится равновесие реакции $\text{A}_2(\text{г}) + \text{B}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{AB}(\text{г})$, если давление увеличить в 2 раза и одновременно повысить температуру на 10 градусов? Температурные коэффициенты скорости прямой и обратной реакций равны соответственно 2 и 3.

8.17. Какими воздействиями на систему



можно увеличить равновесную концентрацию продукта реакции АВ?

8.18. Константа равновесия реакции $\text{FeO(к)} + \text{CO(г)} \rightleftharpoons \text{Fe(к)} + \text{CO}_2(\text{г})$ при некоторой температуре равна 0,5. Найти равновесные концентрации СО и CO_2 , если начальные концентрации этих веществ составляли: $[\text{CO}]_0 = 0,08$ моль/л; $[\text{CO}_2]_0 = 0,02$ моль/л. (Ответ: 0,67; 0,33).

8.19. Система $\text{N}_2(\text{г}) + 3\text{H}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{г})$; $\Delta H^\circ = -92,4$ кДж находится в состоянии равновесия. Определить, в каком направлении сместится равновесие: а) с ростом температуры; б) при повышении давления; в) при понижении концентрации NH_3 ?

8.20. Система $\text{C(графит)} + \text{CO}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{CO(г)}$; $\Delta H^\circ = 172,5$ кДж находится в состоянии равновесия. Как повлияет на равновесие системы: а) повышение температуры; б) понижение давления; в) понижение концентрации CO_2 ?

9. Способы выражения концентрации растворов

Растворы – это однородные (гомогенные) системы, состоящие из двух или более компонентов (составных частей), относительные количества которых могут изменяться в широких пределах. Компонентами раствора являются растворенные вещества и растворитель. Растворитель – это компонент, который в чистом виде существует в том же агрегатном состоянии, что и полученный раствор (например, в случае водного раствора соли растворителем является вода).

Важной характеристикой любого раствора является его состав, который определяется количеством растворенного вещества и растворителя. *Отношение количества или массы вещества, содержащегося в системе, к объему или массе этой системы называется **концентрацией**.* Известно несколько способов выражения концентрации растворов.

Молярная концентрация вещества В или **молярность** (c_V или M) – отношение количества растворенного вещества к объему раствора:

$$c_V = \frac{n}{V}, \text{ моль/л, (1)}$$

где n_B – количество вещества B ; m_B – масса вещества g ; M_B – молярная масса вещества, $g/моль$; V – объем раствора, $л$.

Молярная концентрация эквивалентов вещества В или **нормальность** ($n_{эк}(B)$ или $n.$) – *отношение количества эквивалентов растворенного вещества к объему раствора:*

$$n_{эк}(B), \text{ моль/л}, \quad (2)$$

где $n_{эк}(B)$ – количество вещества эквивалентов; m_B – масса вещества, g ; $M_{эк}(B)$ – молярная масса эквивалентов вещества, $g/моль$; V – объем раствора, $л$.

Молярная концентрация вещества В или **молярность** ($c_m(B)$) – *отношение количества растворенного вещества к массе растворителя:*

$$c_m(B), \text{ моль/кг}, \quad (3)$$

где n_B – количество растворенного вещества B ; m_B – масса растворенного вещества, g ; m_S – масса растворителя, g ; M_B – молярная масса растворенного вещества, $g/моль$.

Массовая доля вещества В (ω) – *отношение массы растворенного вещества к массе раствора.* Массовая доля – безразмерная величина, ее выражают в долях единицы или процентах:

$$\omega, \quad (4)$$

где m_B – масса растворенного вещества; g ; m – масса раствора, g .

Если выражать массу раствора через его плотность(ρ) и объем(V), то

$$(5)$$

Молярная (молярная) доля вещества В (x_B) – *отношение количества растворенного вещества (или растворителя) к сумме количеств всех веществ, содержащихся в растворе:*

$$, \quad (6)$$

где x_B – молярная доля растворенного вещества; n_B – количество растворенного вещества; n_S – количество растворителя

$$, \quad (7)$$

где x_S – молярная доля растворителя; n_B и n_S – количества растворенного вещества и растворителя.

Титр раствора вещества В (T_B) показывает число граммов растворенного вещества, содержащегося в 1 мл (см^3) раствора. Титр рассчитывается по формулам:

$$, \text{ г/мл}, \quad (8)$$

где $M_{\text{ЭК}}(B)$ – молярная масса эквивалентов вещества; (B) – молярная концентрация эквивалентов;

$$, \text{ г/мл}, \quad (9)$$

где ω_B – массовая доля растворенного вещества; ρ – плотность раствора.

Примеры решения задач

Пример 9.1. Водный раствор содержит 354 г H_3PO_4 в 1 л. Плотность раствора $\rho = 1,18 \text{ г/см}^3$. Вычислить: а) массовую долю (%) H_3PO_4 в растворе; б) молярную концентрацию; в) молярную концентрацию эквивалентов; г) моляльность; д) титр; е) молярные доли H_3PO_4 и H_2O .

Решение. а) Для расчета массовой доли воспользуемся формулой (5):

$$\%$$

б) Молярная масса H_3PO_4 равна 98 г/моль. Молярную концентрацию раствора находим из соотношения (1):

$$= 3,61 \text{ моль/л.}$$

в) Молярная масса эквивалентов H_3PO_4 равна 32,7 г/моль. Молярную

концентрацию эквивалентов рассчитываем по формуле (2):

$$= 10,83 \text{ моль/л.}$$

г) Для определения моляльности по формуле (3) необходимо рассчитать массу растворителя в растворе. Масса раствора составляет $1,18 \cdot 1000 = 1180$ г. Масса растворителя в растворе $m_{\text{с}} = 1180 - 354 = 826$ г.

Моляльная концентрация раствора равна:

$$4,37 \text{ моль/кг}$$

д) Титр раствора можно рассчитать по пропорции:

$$1000 \text{ мл раствора содержит } 354 \text{ г } \text{H}_3\text{PO}_4$$

$$1 \text{ мл} \quad \ll \quad \ll \quad x \text{ г} \quad \ll$$

$$x = 0,354 \text{ г/мл,}$$

а так же по формулам (8) и (9):

$$0,354 \text{ г/мл, или}$$

$$0,354 \text{ г/мл.}$$

е) В 1 л раствора содержится 3,61 моль H_3PO_4 (см. пункт б).

Масса растворителя в растворе 826 г, что составляет 45,9 моль.

Молярные доли H_3PO_4 и H_2O рассчитываем по формулам (6) и (7):

$$0,073;$$

$$0,927.$$

Пример 9.2. Сколько миллилитров 50%-ного раствора HNO_3 , плотность которого $1,32 \text{ г/см}^3$, требуется для приготовления 5 л 2%-ного раствора, плотность которого $1,01 \text{ г/см}^3$?

Решение. При решении задачи пользуемся формулой (5). Сначала находим массу азотной кислоты в 5 л 2%-ного раствора:

$$101 \text{ г.}$$

Затем определяем объем 50%-ного раствора, содержащего 101 г HNO_3 :

$$1,53 \text{ мл}$$

Таким образом, для приготовления 5 л 2%-ного раствора HNO_3 требуется 1,53 мл 50%-ного раствора HNO_3 .

Пример 9.3. На нейтрализацию 50 мл раствора кислоты израсходовано 25 мл 0,5 н. раствора щелочи. Чему равна нормальность кислоты?

Решение. Так как вещества взаимодействуют между собой в эквивалентных количествах, то можно написать

$$V_A \cdot c_{\text{ЭК}}(A) = V_B \cdot c_{\text{ЭК}}(B)$$

$$50 \cdot c_{\text{ЭК}}(\text{кислоты}) = 25 \cdot 0,5, \text{ отсюда}$$

$$c_{\text{ЭК}}(\text{кислоты}) = 0,25.$$

Следовательно, для реакции был использован 0,25 н. раствор кислоты.

Пример 9.4 Сколько граммов 15%-ного раствора NaCl надо прибавить к 1000 г 80%-ного раствора, чтобы получить 30%-ный раствор?

Решение. Задачи такого типа решаются по **правилу смешения**, согласно которому *массы исходных растворов, необходимые для приготовления смеси, обратно пропорциональны разности между концентрациями заданного и менее концентрированного растворов и более концентрированного и заданного растворов.*

Обозначив искомую массу 15%-ного раствора через x , концентрацию 15%-ного раствора (менее концентрированного) через C_1 , концентрацию

80%-ного раствора (более концентрированного) через C_2 и концентрацию 30%-ного раствора (заданного) через C_3 , находим:

Отсюда

$$x = 3333 \text{ г.}$$

Решение может быть также оформлено посредством диагональной схемы или «правила креста»: точкой пересечения двух отрезков прямой является заданная концентрация. У концов обоих отрезков расположены по одну сторону от точки пересечения исходные концентрации, по другую – разности концентраций, для чего по диагонали из большего значения концентрации вычитают меньшую. Затем составляют отношение масс исходных растворов и вычисляют.

Диагональная схема данной задачи имеет вид:

$$\begin{array}{rcccl}
 m_1 = x \text{ г} & 15 & 50 & & \\
 & & & & \\
 & & 30 & = & \\
 & & & & \\
 m_2 = 1000 \text{ г} & 80 & 15 & &
 \end{array}$$

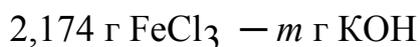
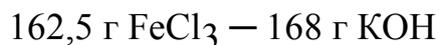
Пример 9.5. Какой объем раствора гидроксида калия, в котором массовая доля КОН 5% ($\rho = 1,04 \text{ г/см}^3$), требуется для реакции с 20 мл 10%-ного раствора,

FeCl_3 , плотность которого $1,087 \text{ г/см}^3$?

Решение. Находим массу 20 мл FeCl_3 :

$$2,174 \text{ г.}$$

По уравнению реакции $\text{FeCl}_3 + 3\text{KOH} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{KCl}$ вычисляем массу KOH, требуемую для реакции с 2,174 г FeCl_3 :



2,254 г.

Находим требуемый объем раствора KOH:

43,3 мл.

Итак, для реакции с 20 мл 10%-ного раствора FeCl_3 требуется 43,3 мл KOH.

Задачи

9.1. Сколько граммов растворенных веществ содержится в следующих растворах:

а) в 50 г 3%-ного раствора; б) в 300 мл 0,03 н. FeCl_3 ; в) в 25 мл 0,5 М BaCl_2 ?

(Ответ: а) 1,5 г; б) 0,49 г; в) 2,6 г.)

9.2. Сколько граммов воды и хлорида калия потребуется для приготовления 500 мл 20%-ного раствора, плотность которого 1,133 г/см³?

(Ответ: H_2O – 453,2 г; KCl – 113,3 г).

9.3. Сколько молей HNO_3 содержится в 250 мл раствора с массовой долей кислоты 30% и плотностью, равной 1,18 г/см³? (Ответ: 1,40 моль).

9.4. Водный раствор содержит 577 г H_2SO_4 в 1 л. Плотность раствора равна 1,335 г/см³. Вычислить массовую долю (%) H_2SO_4 в растворе, а также молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалентов, моляльность и мольные доли H_2SO_4 и H_2O .

(Ответ: 43,22%; 5,89 моль/л; 11,77 моль/л; 7,77 моль/кг; 0,123; 0,877).

9.5. Вычислить титры растворов: а) 0,05 М NaCl ; б) 0,004 н. $\text{Ca}(\text{OH})_2$; в) 0,5 н. HNO_3 ; г) 30%-ного KOH, $\rho = 1,297$ г/см³.

(Ответ: а) 0,00292 г/мл; б) $0,148 \cdot 10^{-3}$ г/мл; в) 0,0315 г/мл; г) 0,389 г/мл).

9.6. Чему равна нормальность 30%-ного раствора NaOH плотностью 1,328 г/см³? К 1 л этого раствора прибавили 5 л воды. Получился раствор плотностью 1,054 г/см³. Вычислить массовую долю (%) NaOH в полученном растворе. (Ответ: 9,96 н.; 6,3%).

9.7. Вычислить массовую долю (%) HNO₃ в растворе и моляльность 8 н. HNO₃, плотность которого равна 1,246 г/см³. Каковы молярные доли HNO₃ и H₂O в этом растворе? (Ответ: 40,45%; 10,78 моль/кг; 0,163; 0,837).

9.8. Какой объем 2 М раствора K₂CO₃ надо взять для приготовления 1 л 0,25 н. раствора? (Ответ: 62,5 мл).

9.9. Из 600 г 5%-ного раствора сульфата меди упариванием удалили 100 г воды. Чему равна массовая доля CuSO₄ в оставшемся растворе? (Ответ: 6%).

9.10. Какой объем 50%-ного KOH (ρ = 1,538 г/см³) требуется для приготовления 3 л 6%-ного раствора (ρ = 1,048 г/см³)? (Ответ: 245,3 мл).

9.11. Из 5 л раствора гидроксида калия с массовой долей KOH 50% и плотностью 1,538 г/см³ надо приготовить раствор с массовой долей KOH 18%. Какой объем воды потребуется? (Ответ: 17,5 л).

9.12. Для осаждения в виде AgCl всего серебра, содержащегося в 100 мл раствора AgNO₃, потребовалось 50 мл 0,2 н. раствора HCl. Какова нормальность раствора AgNO₃? Какая масса AgCl выпала в осадок? (Ответ: 0,1 н.; 1,435 г).

9.13. Сколько миллилитров 0,2 М раствора Na₂CO₃ требуется для реакции с 50 мл 0,5 М раствора CaCl₂? (Ответ: 125 мл).

9.14. К 20 мл 16%-ного раствора сульфата марганца (II), плотность которого 1,17 г/см³, прибавили 20 мл 10%-ного раствора KOH, плотность которого 1,08 г/см³. Какое вещество взято в избытке и сколько его останется после реакции? (Ответ: MnSO₄; 4,4 мл).

9.15. В каких соотношениях надо смешать растворы серной кислоты с массовой долей H₂SO₄ соответственно 90 и 8%, чтобы приготовить раствор с массовой долей H₂SO₄ 48%? (Ответ: 20 : 21).

9.16. Определить массы исходных растворов с массовыми долями гидроксида натрия 5% и 40%, если при их смешивании образовался раствор массой 210 г с массовой долей гидроксида натрия 10%. (*Ответ:* 30 г; 180 г).

9.17. На нейтрализацию 20 мл раствора, содержащего в 1 л 12 г щелочи, израсходовано 24 мл 0,25 н. раствора кислоты. Вычислить молярную массу эквивалентов щелочи. (*Ответ:* 40 г/моль).

9.18. На нейтрализацию 31 мл 0,16 н. раствора щелочи требуется 217 мл раствора H_2SO_4 , Чему равны нормальность и титр раствора H_2SO_4 ?

(*Ответ:* 0,023 н.; $1,127 \cdot 10^{-3}$ г/мл).

9.19. Смешали 10 мл 10%-ного раствора HNO_3 ($\rho = 1,056$ г/см³) и 100 мл 30%-ного раствора HNO_3 ($\rho = 1,184$ г/см³). Вычислить массовую долю HNO_3 в полученном растворе. (*Ответ:* 28,36%).

9.20. Вычислить массовую долю (%) нитрата серебра в 1,4 М растворе, плотность которого 1,18 г/см³. (*Ответ:* 20,2%).

10. Свойства разбавленных растворов неэлектролитов

Неэлектролиты – это вещества, водные растворы и расплавы которых не проводят электрический ток (сахароза, бензин, спирт). Разбавленные растворы неэлектролитов проявляют ряд общих свойств, количественное выражение которых зависит только от числа находящихся в растворе частиц растворенного вещества и от количества растворителя и практически не зависят от природы растворенных веществ. К общим свойствам растворов относятся осмотическое давление, понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором и температуры замерзания, повышение температуры кипения.

Зависимость этих свойств от концентрации выражается уравнениями:

1. **Осмотическое давление** раствора описывается уравнением Вант-Гоффа:

$$\pi = c_B RT, \quad (1)$$

где π – осмотическое давление раствора, кПа; c_B – его молярная концентрация, моль/л; R – универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/(моль · К);

T – температура, К.

Заменяя c_B ее выражением по формуле для молярной концентрации, получаем:

$$, \quad (2)$$

где m_B – масса растворенного вещества B , г; M_B – его молярная масса, г/моль;

V – объем раствора, л.

2. Относительное понижение давления пара растворителя над раствором согласно закону Рауля выражается соотношением:

$$, \quad (3)$$

где p_0 – давление насыщенного пара над чистым растворителем; p – давление пара над раствором; n_B – количество растворенного вещества; n_S – количество растворителя.

3. Понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения растворов определяются уравнениями:

$$\Delta T_{\text{зам}} = K_T \cdot c_m(B); \quad (4)$$

$$\Delta T_{\text{кип}} = \mathcal{E}_T \cdot c_m(B), \quad (5)$$

где $\Delta T_{\text{зам}}$ – понижение температуры замерзания; $\Delta T_{\text{кип}}$ – повышение температуры кипения; K_T – криоскопическая константа; \mathcal{E}_T – эбулиоскопическая константа; $c_m(B)$ – моляльная концентрация раствора. Заменяв в уравнениях $c_m(B)$ его выражением по формуле для моляльной концентрации получим:

$$\Delta T_{\text{зам}} = \quad ; \quad (6)$$

$$\Delta T_{\text{кип}} = \quad (7)$$

Примеры решения задач

Пример 10.1. Осмотическое давление раствора, содержащего 0,3 г растворенного вещества в 500 мл раствора при 27 °С равно 24,93 кПа. Вычислить молярную массу растворенного вещества.

Решение. Молярную массу находим из уравнения (2):

Подставляя численные значения, получаем:

$$\text{г/моль.}$$

Таким образом, молярная масса растворенного вещества равна 60 г/моль.

Пример 10.2. Вычислить давление пара над раствором, содержащим 15 г карбамида $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ в 360 г воды при 25 °С, если давление паров воды при этой температуре равно 3,164 кПа.

Решение. Для расчета давления пара над раствором по формуле (3) нужно вычислить количество растворенного вещества и количество растворителя.

$$= 60 \text{ г/моль}; \quad = 18 \text{ г/моль.}$$

Количество растворенного вещества и растворителя:

$$= 0,25 \text{ моль}; \quad \text{моль.}$$

Давление пара над раствором:

$$p = \quad = 3,164 - 3,164 \cdot \quad 3,125 \text{ кПа.}$$

Пример 10.3. Определить температуру замерзания и кипения раствора, содержащего 23 г глицерина $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ в 1250 г воды. Криоскопическая и эбулиоскопическая константы воды соответственно равны 1,86 и 0,52 °С.

Решение. Для решения задачи воспользуемся формулами (6), (7). Молярная масса глицерина равна 92 г/моль.

Понижение температуры замерзания раствора глицерина в воде:

$$\Delta T_{\text{зам}} = \quad = 0,372 \text{ }^\circ\text{C.}$$

Температура замерзания раствора $\Delta T_{\text{зам}} = 0 - 0,372 = -0,372 \text{ }^\circ\text{C.}$

Повышение температуры кипения раствора глицерина в воде:

$$\Delta T_{\text{кип}} = \quad = 0,104 \text{ }^{\circ}\text{C}.$$

Температура кипения раствора $\Delta T_{\text{кип}} = 100 + 0,104 = 100,104 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Пример 10.4. Криоскопическая константа уксусной кислоты равна 3,9. Сколько граммов антрацена $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ следует растворить в 100 г уксусной кислоты, чтобы температура замерзания раствора была ниже температуры замерзания уксусной кислоты на $0,93 \text{ }^{\circ}\text{C}$?

Решение. Массу антрацена определяем из соотношения (6):

$$= 4,24 \text{ г}.$$

Искомая масса 4,24 г.

Задачи

10.1. Вычислить осмотическое давление 5%-ного (по массе) раствора сахарозы $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ при 290 К. Плотность раствора считать равной единице. (Ответ: 352,3 кПа).

10.2. Давление пара водного раствора неэлектролита при некоторой температуре равно 32 кПа. Давление пара воды при этой температуре равно 47 кПа. Какое количество воды приходится на 1 моль растворенного вещества в этом растворе? (Ответ: 2,1 моль).

10.3. Определить температуру кипения и замерзания водного раствора сахарозы, если массовая доля $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ равна 8%. ($K_T = 1,86$; $\Delta T = 0,52$). (Ответ: $100,132 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $-0,473 \text{ }^{\circ}\text{C}$).

10.4. При $0 \text{ }^{\circ}\text{C}$ осмотическое давление раствора глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ равно 255 кПа. Какая масса глюкозы содержится в 1 л раствора? (Ответ: 20,2 г).

10.5. Температура кипения сероуглерода CS_2 $46,24 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Эбулиоскопическая константа $\Delta T = 2,29$. Раствор, содержащий 0,515 г серы в 10 г сероуглерода кипит при $46,7 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Сколько атомов входит в состав молекулы серы, растворенной в сероуглероде? (Ответ: 8).

10.6. При 328 К давление насыщенного водяного пара равно 84,31 кПа. Вычислить давление пара раствора, содержащего 29 г фенола C_6H_5OH в 900 г воды. (*Ответ:* 83,8 кПа).

10.7. Для приготовления антифриза на 20 л воды взято 10 л этиленгликоля $C_2H_4(OH)_2$ (плотность $\rho = 1,116 \text{ г/см}^3$). Чему равна температура замерзания приготовленного антифриза? ($K_T = 1,86$). (*Ответ:* $-16,74 \text{ } ^\circ\text{C}$).

10.8. Какую массу метилового спирта CH_3OH должен содержать 1 л раствора, чтобы его осмотическое давление было таким же как и раствора, содержащего в 0,5 л при той же температуре 4,6 г глицерина $C_3H_5(OH)_3$? (*Ответ:* 3,2 г).

10.9. Сколько граммов бензойной кислоты C_6H_5COOH надо растворить в 370 г диэтилового эфира $(C_2H_5)_2O$ при некоторой температуре, чтобы понизить давление насыщенного пара эфира с 96 до 90 кПа? (*Ответ:* 40,62 г).

10.10. Вычислить молярную массу неэлектролита, если давление водяного пара над раствором, содержащим 27,9 г в 108 г воды при $100 \text{ } ^\circ\text{C}$ равно 98,78 кПа. Давление водяного пара над водой при этой температуре 101,325 кПа. (*Ответ:* 180 г/моль).

10.11. При какой температуре осмотическое давление раствора, содержащего 12,2 г анилина $C_6H_5NH_2$ в 2 л раствора достигнет 156 кПа? (*Ответ:* 286,2 К).

10.12. Какую массу карбамида $CO(NH_2)_2$ нужно растворить в 300 г воды, чтобы повысить температуру кипения на 1 К? ($\Delta T = 0,52$). (*Ответ:* 34,6 г).

10.13. Раствор, состоящий из 5,95 г салициловой кислоты $C_7H_6O_3$ в 125 г спирта кипит при $78,4 \text{ } ^\circ\text{C}$. Температура кипения чистого спирта $78 \text{ } ^\circ\text{C}$. Вычислить эбулиоскопическую константу спирта. (*Ответ:* 1,16).

10.14. Осмотическое давление раствора, в 0,5 л которого содержится 1,31 г неэлектролита, равно 111 кПа при $34 \text{ } ^\circ\text{C}$. Вычислить молярную массу неэлектролита. (*Ответ:* 60,2 г/моль).

10.15. Повышение температуры кипения водного раствора глюкозы $0,312\text{ }^{\circ}\text{C}$. Вычислить величину понижения температуры кристаллизации этого же раствора. ($K_T = 1,86$; $\Delta T = 0,52$). (Ответ: $1,116\text{ }^{\circ}\text{C}$).

10.16. Раствор, содержащий $1,2\text{ г}$ неэлектролита в 30 г воды замерзает при $-1,24\text{ }^{\circ}\text{C}$. Вычислить молекулярную массу неэлектролита. ($K_T = 1,86$) (Ответ: 60).

10.17. При какой температуре будет кипеть раствор, содержащий 1 г нафталина C_{10}H_8 в 20 г эфира, если температура кипения эфира равна $34,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $\Delta T = 2,02$? (Ответ: $35,3\text{ }^{\circ}\text{C}$).

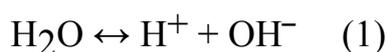
10.18. Какова массовая доля CH_3OH в водном растворе, температура кристаллизации которого $-2,79\text{ }^{\circ}\text{C}$? ($K_T = 1,86$). (Ответ: $4,58\%$).

10.19. Давление пара воды при $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ равно $101,325\text{ кПа}$. Вычислить давление пара над 15% -ным раствором глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ при этой температуре. (Ответ: $99,6\text{ кПа}$).

10.20. Какая масса нитробензола $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ находится в 400 г бензола, если этот раствор замерзает при $4,86\text{ }^{\circ}\text{C}$? Температура замерзания чистого бензола $5,53\text{ }^{\circ}\text{C}$, а K_T для бензола равна $5,12$. (Ответ: $6,44\text{ г}$).

11. Ионное произведение воды. Водородный показатель

Вода, являясь очень слабым электролитом, в незначительной степени диссоциирует с образованием ионов водорода и гидроксид-ионов:



Прилагая к этому равновесию закон действия масс, получаем:

$$K = \quad , \text{ или}$$

$$K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+][\text{OH}^-], \quad (2)$$

где K – константа диссоциации воды, равная $1,8 \cdot 10^{-16}$ (при 22°C).

Учитывая, что степень диссоциации воды очень мала, концентрацию недиссоциированных молекул воды $[\text{H}_2\text{O}]$ можно считать величиной постоянной и приравнять к общему количеству воды, заключающемуся в 1 л ее, т.е. можно принять, что

$$[\text{H}_2\text{O}] = 55,56 \text{ моль/л.}$$

Произведение двух постоянных величин K и $[\text{H}_2\text{O}]$ есть величина постоянная, поэтому заменим его новой константой:

$$K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 10^{-14}.$$

Теперь выражение (2) можно представить так:

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \quad (3).$$

Отсюда
$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \quad (4)$$

*Для воды и разбавленных растворов при неизменной температуре произведение концентраций ионов водорода и гидроксид-ионов есть величина постоянная и называется **ионным произведением воды***

Из соотношения (4) вытекает, что

$$[\text{H}^+] = \text{моль/л}; \quad [\text{OH}^-] = \text{моль/л.}$$

В нейтральных растворах $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ моль/л. В кислых — $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$, в щелочных — $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$.

Для характеристики реакции среды (кислая, щелочная, нейтральная) удобнее пользоваться не концентрациями ионов H^+ и OH^- , а их десятичными логарифмами, взятыми с обратным знаком. Эти величины обозначаются символами pH и pOH и называются соответственно **водородным** и **гидроксильным показателями**:

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]; \quad \text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-]$$

В нейтральной среде $\text{pH} = 7$, в кислой — $\text{pH} < 7$, в щелочной — $\text{pH} > 7$

Логарифмируя соотношение $[H^+][OH^-] = 10^{-14}$ и меняя знаки на обратные, получаем:

$$pH + pOH = 14.$$

Концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов так же могут быть вычислена по одной из следующих формул:

$$[H^+] = \alpha \cdot c_B = K / \alpha = \quad , \text{ (моль/ л);}$$

$$[OH^-] = \alpha \cdot c_B = K / \alpha = \quad , \text{ (моль/ л),}$$

где α – степень диссоциации злектролита, выраженная в долях единицы;
 c_B – молярная концентрация электролита, моль/ л;
 K – константа диссоциации.

Примеры решения задач

Пример 11.1. Концентрация ионов H^+ в растворе $6,5 \cdot 10^{-8}$ моль /л. Найти концентрацию ионов OH^- .

Решение. Исходя из ионного произведения воды, находим:

$$[OH^-] = \quad 1,54 \cdot 10^{-7} \text{ моль /л.}$$

Пример 11.2. Концентрация ионов OH^- в растворе $1,8 \cdot 10^{-5}$ моль /л. Вычислить pH раствора.

Решение. Находим концентрацию ионов водорода, по значению ионного произведения воды:

$$[H^+] = \quad \text{моль /л;}$$

$$\lg [H^+] = \lg 5,5 + (-10) = 0,74 + (-10) = -9,26.$$

Следовательно, pH = 9,26.

Пример 11.3. Вычислить концентрацию ионов $[H^+]$ и $[OH^-]$ в растворе, pH которго 6,2.

Решение. Согласно условию задачи $-\lg [H^+] = 6,2$. Следовательно, $\lg [H^+] = - 6,2 = \quad$. Этому логарифму соответствует число $6,3 \cdot 10^{-7}$.

Таким образом, $[H^+] = 6,3 \cdot 10^{-7}$ моль/л.

Из соотношения $pH + pOH = 14$ находим:

$$pOH = 14 - pH = 14 - 6,2 = 7,8.$$

Отсюда $-\lg [OH^-] = 7,8$ или $\lg [OH^-] = -7,8 = -7,8$. Данному значению

логарифма соответствует значение $[OH^-] = 1,59 \cdot 10^{-8}$.

Пример 11.4. Вычислить pH 0,01 М раствора уксусной кислоты, в котором степень диссоциации кислоты равна 0,042.

Решение. Концентрацию ионов водорода находим по формуле

$$[H^+] = \alpha \cdot c_{\text{кисл}}: \quad [H^+] = 0,042 \cdot 0,01 = 4,2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

$$\lg [H^+] = \lg 4,2 + (-4) = 0,62 + (-4) = -3,38.$$

$$pH = -\lg [H^+] = 3,38$$

Пример 11.5. Вычислить pH 0,26 М раствора синильной кислоты HCN. Константа диссоциации кислоты $7,2 \cdot 10^{-10}$.

Решение. По формуле $[H^+] = \sqrt{K_a \cdot c}$ определяем концентрацию ионов водорода:

$$[H^+] = \sqrt{7,2 \cdot 10^{-10} \cdot 0,26} = 1,34 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

$$\lg [H^+] = \lg 1,34 + (-5) = 0,13 + (-5) = -4,87..$$

$$pH = -\lg [H^+] = 4,87.$$

Пример 11.6. К 100 мл 0,1 М раствора HNO_3 прибавили 2 мл 6%-ного раствора NaOH ($\rho = 1,07 \text{ г/см}^3$). Каким стал pH раствора?

Решение. Находим массу HNO_3 , содержащейся в 100 мл раствора кислоты и массу щелочи, содержащейся в 2 мл раствора NaOH:

$$m_{HNO_3} = 0,1 \cdot 63 \cdot 0,1 = 0,63 \text{ г.}$$

$$m_{NaOH} = 2 \cdot 1,07 \cdot 0,06 = 0,2568 \text{ г.}$$

Между кислотой и щелочью протекает реакция нейтрализации:

$HNO_3 + NaOH = NaNO_3 + H_2O$. Определяем массу кислоты, вступившей в реакцию с 0,128 г NaOH:

$$63 \text{ г HNO}_3 \quad - 40 \text{ г NaOH}$$

$$x \text{ г HNO}_3 \quad - 0,128 \text{ г NaOH} \quad x = 0,20 \text{ г.}$$

Масса свободной кислоты, оставшейся в растворе после реакции нейтрализации, составляет: $m_1 = 0,63 - 0,20 = 0,43$ г. Объем раствора после смешивания равен $100 + 2 = 102$ мл. Находим молярную концентрацию кислоты в полученном растворе: _____ моль/л.

В растворах сильных кислот концентрация ионов H^+ равна концентрации кислоты. Следовательно, $[\text{H}^+] = 0,0669$ моль/л, а

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg [0,0669] = 1,2$$

Задачи

11.1. Вычислить молярную концентрацию ионов H^+ , если концентрация ионов OH^- , равна (в моль/л): а) $1,7 \cdot 10^{-6}$; б) $7,4 \cdot 10^{-11}$; в) $5,08 \cdot 10^{-5}$.

(Ответ: а) $5,9 \cdot 10^{-9}$ моль/л; б) $1,35 \cdot 10^{-4}$ моль/л; в) $1,97 \cdot 10^{-10}$ моль/л).

11.2. Найти молярную концентрацию ионов OH^- в водных растворах, в которых концентрация ионов H^+ (в моль/л) равна: а) $6,5 \cdot 10^{-8}$; б) 10^{-4} ; в) $1,4 \cdot 10^{-12}$. (Ответ: а) $1,54 \cdot 10^{-7}$ моль/л; б) 10^{-10} моль/л; в) $7,14 \cdot 10^{-3}$ моль/л).

11.3. Вычислить pH раствора, если концентрация ионов OH^- равна (в моль/л): а) $2,52 \cdot 10^{-5}$; б) $1,78 \cdot 10^{-7}$; в) 10^{-11} . (Ответ: а) 9,4; б) 7,25; в) 3.).

11.4. Определить концентрацию ионов H^+ и OH^- в растворах, pH которых равен: а) 3,2; б) 5,8; в) 11,4. (Ответ: а) $6,31 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $0,16 \cdot 10^{-10}$ моль/л;

б) $1,58 \cdot 10^{-6}$ моль/л; $0,63 \cdot 10^{-8}$ моль/л; в) $3,98 \cdot 10^{-12}$ моль/л; $0,25 \cdot 10^{-2}$ моль/л).

11.5. Какая масса HCOOH содержится в 0,3 л раствора, pH которого 6,04? Константа диссоциации кислоты $1,77 \cdot 10^{-4}$. (Ответ: $6,5 \cdot 10^{-8}$ г).

11.6. Вычислить pH 0,01%-ного раствора HCl . (Ответ: 2,57).

11.7. Вычислить pH 0,05%-ного раствора NaOH. (Ответ: 12,1).

11.8. Сколько граммов KOH содержится в 10 л раствора, pH которого 11?
(Ответ: 0,56 г)

11.9. Вычислить pH следующих растворов:

а) 0,5 н. HCl, $\alpha = 85\%$; б) 0,1М HNO₃, $\alpha = 92\%$; в) 0,05 н. NaOH, $\alpha = 92\%$.

(Ответ: а) 0,37; б) 1,03; в) 12,7).

11.10. Концентрация раствора одноосновной органической кислоты равна $6,67 \cdot 10^{-6}$ моль/л; pH раствора 5. Чему равна константа диссоциации этой кислоты? (Ответ: $1,5 \cdot 10^{-5}$).

11.11. 10 мл 20%-ного раствора KOH ($\rho = 1,18$ г/см³) разбавили водой до 250 мл. Вычислить pH полученного раствора. (Ответ: 13,23).

11.12. К 100 мл 0,2 н. раствора HCl прибавили 5 мл 3%-ного раствора KOH. Как изменился pH раствора? (Ответ: было 0,7, стало 0,78).

11.13. Вычислить молярность раствора муравьиной кислоты HCOOH, pH которого равен 3. (Константа диссоциации кислоты $2,1 \cdot 10^{-4}$).

(Ответ: $4,76 \cdot 10^{-3}$ моль/л).

11.14. Каким объемом воды следует разбавить 1 л 0,6%-ного раствора CH₃COOH ($\rho = 1$ г/см³) для получения раствора pH которого равен 3?

(Константа диссоциации кислоты $1,8 \cdot 10^{-5}$). (Ответ: 0,8 л).

11.15. Сколько граммов CH₃COOH следует добавить к 1 л раствора уксусной кислоты, pH которого 4, чтобы понизить pH до 3,5? ($K_D = 1,8 \cdot 10^{-5}$).

(Ответ: 0,3 г).

11.16. Вычислить pH следующих растворов:

а) 0,1 н. CH₃COOH, $K_D = 1,8 \cdot 10^{-5}$; б) 0,001М HNO₂, $K_D = 4,6 \cdot 10^{-4}$;

в) 1 н. NH₄OH, $K_D = 1,8 \cdot 10^{-5}$. (Ответ: а) 2,87; б) 3,17; в) 11,63).

11.17. Чему равна концентрация раствора уксусной кислоты, pH которого 5,2?

Константа диссоциации кислоты $1,8 \cdot 10^{-5}$. (Ответ: $2,2 \cdot 10^{-6}$ моль/л).

11.18. Степень диссоциации слабой одноосновной кислоты в 0,2 н. растворе равна 0,03. Вычислить значения $[H^+]$, $[OH^-]$ и рОН для этого раствора.

(Ответ: $[H^+] = 6,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $[OH^-] = 1,7 \cdot 10^{-12}$ моль/л; рОН = 11,78).

11.19. Определить рН раствора, в 1 л которого содержится 0,1 г NaOH.

Диссоциацию щелочи считать полной. (Ответ: 11,4).

11.20. 0,01 л раствора NaOH с массовой долей 30%, плотностью 1,328 г/см³ и степенью диссоциации $\alpha = 70\%$ разбавили водой до 0,75 л. Вычислить рН полученного раствора. (Ответ: 13).

12. Реакции обмена в растворах электролитов

Электролиты – это вещества, растворы и расплавы которых проводят электрический ток. Распад молекул вещества на ионы называется **электролитической диссоциацией**. К электролитам относятся кислоты, основания, соли. **Кислоты** – это электролиты, диссоциирующие в растворах с образованием катионов водорода: $HCl \leftrightarrow H^+ + Cl^-$; $H_2SO_4 = 2H^+ + SO_4^{2-}$.

Основания – электролиты, диссоциирующие в растворах с образованием гидроксид-ионов:



Существуют **электролиты**, которые могут диссоциировать по типу кислоты и по типу основания, такие электролиты называются **амфотерными**. К ним относятся гидроксиды амфотерных элементов, а также гидроксиды металлов, находящихся в промежуточной степени окисления, например: $Be(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Zn(OH)_2$, $Cr(OH)_3$ и многие другие. Диссоциацию растворенной части амфотерного гидроксила по обоим типам можно представить следующей схемой:



В насыщенном водном растворе амфотерного гидроксида ионы H^+ , RO^- и R^+ , OH^- находятся в состоянии равновесия, поэтому амфотерные гидроксиды взаимодействуют и с кислотами и с основаниями. При добавлении кислоты

равновесие смещается в сторону диссоциации по типу основания, при добавлении основания – в сторону диссоциации по типу кислоты.

Соли – электролиты, которые при растворении в воде диссоциируют, отщепляя положительные ионы, отличные от ионов водорода и отрицательные, отличные от гидроксид-ионов. Соли средние, кислые и основные диссоциируют:



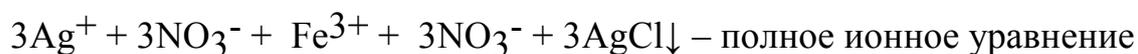
По способности к диссоциации электролиты делятся на сильные и слабые. У сильных электролитов в растворе диссоциируют на ионы практически все молекулы, у слабых - лишь часть молекул. К сильным электролитам относятся почти все соли, основания щелочных и щелочноземельных металлов, а из важнейших кислот: HClO_4 , H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , HBr , HI , HMnO_4 .

К слабым электролитам относятся почти все органические кислоты, например, CH_3COOH , неорганические соединения: H_2CO_3 , H_2SO_3 , H_2SiO_3 , HCN , HNO_2 , H_3PO_4 , HF , NH_4OH , H_2O и т. д.

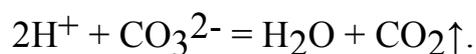
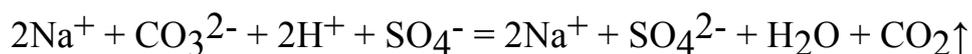
Реакции в растворах электролитов протекают между ионами и идут необратимо, если в результате реакции образуются осадки, газы и слабые электролиты. Обычно такие реакции изображаются при помощи ионно-молекулярных уравнений. Осадки, газы и слабые электролиты пишутся в виде молекул, хорошо растворимые сильные электролиты – в виде ионов.

Рассмотрим типичные варианты реакций в растворах электролитов:

а) $3\text{AgNO}_3 + \text{FeCl}_3 = \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{AgCl}\downarrow$ – молекулярное уравнение



б) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$



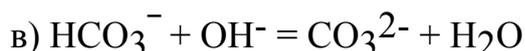
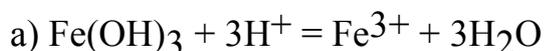
в) $\text{HCl} + \text{NaOH} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$



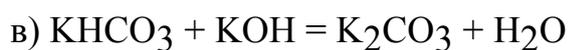
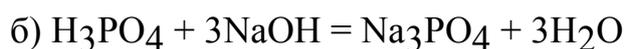
При составлении ионно-молекулярных уравнений следует помнить, что сумма электрических зарядов в левой части должна быть равна сумме электрических зарядов в правой части уравнения. Одинаковые ионы из обеих частей уравнения исключаются.

Примеры решения задач

Пример 12.1. Составьте молекулярные уравнения реакций, которым соответствуют следующие ионно-молекулярные уравнения:



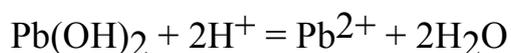
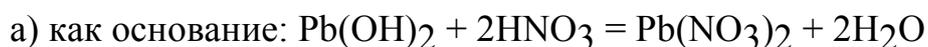
Решение. В левой части данных ионно-молекулярных уравнений указаны ионы, которые образуются при диссоциации сильных электролитов, следовательно, при составлении молекулярных уравнений следует исходить из соответствующих растворимых сильных электролитов. Например:



При решении подобных заданий следует пользоваться таблицей №2 (приложение).

Пример 12.2. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций, подтверждающие амфотерный характер гидроксида свинца.

Решение. Амфотерные электролиты могут диссоциировать по типу кислоты и основания, поэтому $\text{Pb}(\text{OH})_2$ может растворяться как в кислоте, проявляя свойство основания, так и в щелочи, проявляя свойства кислоты:



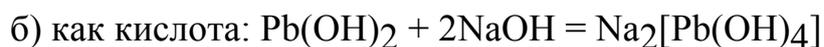
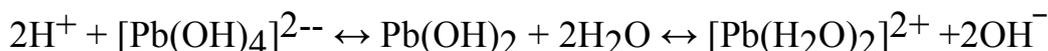


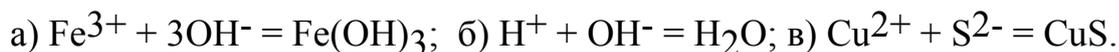
Схема диссоциации $\text{Pb}(\text{OH})_2$ выглядит так:



Задачи

12.1. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между: а) K_2S и CuSO_4 ; б) AgNO_3 и NH_4Cl ; в) Na_2SiO_3 и H_2SO_4 ; г) CaCO_3 и HNO_3 .

12.2. Составьте по два молекулярных уравнения реакций, которые выражаются ионно-молекулярными уравнениями:



12.3. Можно ли приготовить раствор, содержащий одновременно следующие пары веществ: а) KOH и $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$; б) $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и NaOH ; в) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и KCl ; г) CuCl_2 и Na_2S ? Представьте возможные реакции в молекулярном и ионно-молекулярном виде.

12.4. Смешивают попарно растворы: а) KOH и $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$; б) Li_2CO_3 и HCl ; в) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ и KOH ; г) NH_4Cl и NaOH . В каких случаях реакции практически пойдут до конца? Представьте их в молекулярном и ионно-молекулярном виде.

12.5. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между: а) BaCO_3 и HNO_3 ; б) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и KOH ; в) HCl и K_2S ; г) CH_3COOK и HCl .

12.6. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между: а) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и CH_3COOH ; б) NH_4Cl и NaOH ; в) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и K_2CrO_4 ; г) AlCl_3 и $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

12.7. Смешивают попарно растворы: а) K_2SO_3 и HCl ; б) Na_2SO_4 и KCl ; в) CH_3COONa и HNO_3 ; г) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и избыток KOH . В каких из приведенных

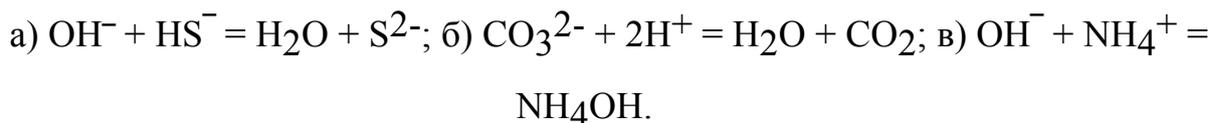
случаев реакции практически пойдут до конца? Составьте для этих уравнений молекулярные и ионно-молекулярные реакции.

12.8. Какие из веществ будут взаимодействовать с гидроксидом калия:

а) $\text{Ba}(\text{OH})_2$; б) $\text{Zn}(\text{OH})_2$; в) FeCl_3 ; г) H_3PO_4 ? Выразите эти реакции

молекулярными и ионно-молекулярными уравнениями.

12.9. Составьте по два молекулярных уравнения, которые выражаются ионно-молекулярными уравнениями:



12.10. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между: а) K_2SO_3 и HCl ; б) CH_3COOH и KOH ;

в) Na_2HPO_4 и NaOH ; г) $\text{Al}(\text{OH})_3$ и KOH .

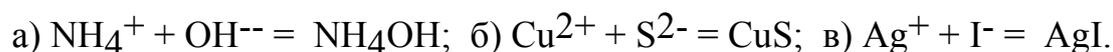
12.11. Смешивают попарно растворы: а) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и Na_2SO_4 ; б) BaCl_2 и K_2SO_4 ; в) NaHCO_3 и NaOH ; г) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и HCl . В каких из приведенных случаев реакции практически пойдут до конца? Составьте для этих реакций молекулярные и ионно-молекулярные уравнения.

12.12. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между: а) CuS и HCl ; б) $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и KOH ; в) MgSO_4 и BaCl_2 ; г) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и H_2SO_4 .

12.13. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующим превращениям: а) $\text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{CaSO}_4$; б) $\text{S}^{2-} \rightarrow \text{PbS} \rightarrow \text{Pb}^{2+}$.

12.14. Напишите молекулярно-ионные уравнения реакций взаимодействия в растворах между: а) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ и NaOH ; б) K_2S и HCl ; в) $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ и $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

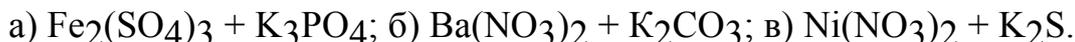
12.15. Составьте по два молекулярных уравнения, которые соответствуют следующим сокращенным ионно-молекулярным уравнениям:



12.16. Составьте ионно-молекулярные уравнения реакций, протекающих в растворах между: а) диоксидом углерода и гидроксидом бария; б) силикатом

натрия и хлороводородной кислотой; в) сульфидом железа (II) и серной кислотой; г) иодидом калия и нитратом свинца.

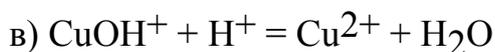
12.17. Составьте ионно-молекулярные уравнения следующих реакций:



12.18. Составьте ионно-молекулярные уравнения следующих реакций:

а) $\text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$; б) $\text{CaCl}_2 + \text{AgNO}_3$; в) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NaOH}$; г) $\text{KOH} + \text{HNO}_3$.

12.19. Исходя из сокращенной ионно-молекулярной формы уравнения, составьте по два молекулярных уравнения:



12.20. Напишите ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между: а) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ и NaI ; б) K_2S и HCl ; в) $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ и $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

13. Гидролиз солей

Гидролизом солей – называется обменное взаимодействие ионов соли с водой, которое приводит к образованию слабого электролита и сопровождается изменением *pH* среды. Изменение *pH* среды происходит вследствие нарушения ионного равновесия диссоциации воды $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$. Катионы сильных оснований и анионы сильных кислот не образуют слабых электролитов, поэтому гидролизу не подвергаются. Если же соли содержат в своем составе ионы слабых кислот и оснований, либо те и другие одновременно, то в водных растворах они гидролизуются. В этих случаях в растворе могут устанавливаться следующие равновесия:



(образуются ионы OH^- , среда щелочная, $\text{pH} > 7$);



(образуются ионы H^+ , среда кислая, $\text{pH} < 7$);

в) при гидролизе катиона слабого основания и аниона слабой кислоты:



Гидролиз солей, образованных многоосновными кислотами или многокислотными основаниями, протекает ступенчато (преимущественно по первой ступени) с образованием кислых или основных солей. Введение дополнительного количества ионов H^+ или OH^- в равновесную систему может усилить или подавить процесс гидролиза в соответствии с принципом Ле Шателье.

Примеры решения задач

При составлении ионно-молекулярных уравнений гидролиза необходимо:

а) записать уравнение диссоциации соли;

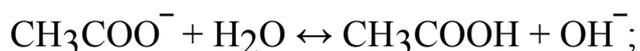
б) определить природу катиона и аниона (найти катион слабого основания или анион слабой кислоты);

в) записать ионно-молекулярное уравнение реакции, учитывая, что вода - слабый электролит, и, что сумма зарядов должна быть одинаковой в обеих частях уравнения.

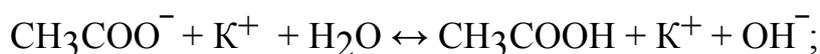
Пример 13.1. Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей: а) CH_3COOK ; б) K_2S ; в) CuSO_4 .

Решение. а) Ацетат калия - соль слабой кислоты CH_3COOH и сильного основания KOH . При растворении в воде ацетат калия диссоциирует на ионы: $\text{CH}_3\text{COOK} = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{K}^+$. Катионы K^+ не могут связывать анионы OH^- , так как KOH - сильный электролит. Ионы CH_3COO^- , связываясь с катионами H^+ воды, образуют слабую кислоту CH_3COOH . Гидролиз идет по аниону слабой кислоты.

Сокращенное ионно-молекулярное уравнение:



полное ионно-молекулярное уравнение:



молекулярное уравнение: $\text{CH}_3\text{COOK} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{KOH}$.

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

б) Сульфид натрия – соль двухосновной слабой кислоты H_2S и сильного основания NaOH , диссоциирует на ионы: $\text{Na}_2\text{S} = \text{Na}^+ + \text{S}^{2-}$. Анионы слабой кислоты S^{2-} связывают ионы водорода из воды, образуя анионы кислой соли HS^- . Соль гидролизуеться по аниону.

Сокращенное ионно-молекулярное уравнение: $\text{S}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HS}^- + \text{OH}^-$;

полное ионно-молекулярное уравнение:

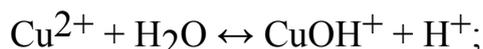


молекулярное уравнение: $\text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NaHS} + \text{NaOH}$.

Появление избыточного количества ионов OH^- обусловит щелочную реакцию среды ($\text{pH} > 7$).

в) Сульфат меди – соль слабого двухкислотного основания $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и сильной кислоты H_2SO_4 , диссоциирует на ионы: $\text{CuSO}_4 = \text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$. Гидролиз такой соли идет по катиону слабого основания по первой ступени с образованием катионов основной соли CuOH^+ .

Сокращенное ионно-молекулярное уравнение:



полное ионно-молекулярное уравнение:



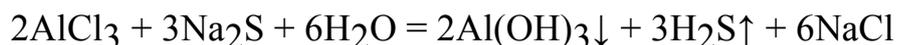
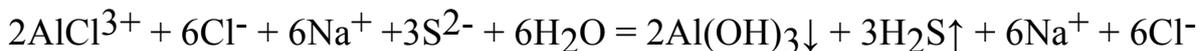
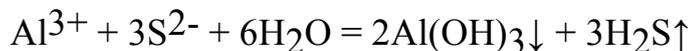
молекулярное уравнение: $2\text{CuSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow (\text{CuOH})_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$.

В растворе накопились катионы водорода, которые создадут кислую реакцию среды ($\text{pH} < 7$).

Пример 13.2. Какие продукты получатся при смешивании растворов AlCl_3 и Na_2S ? Составьте ионно-молекулярные и молекулярное уравнение реакции.

Решение. Соль AlCl_3 гидролизуеться по катиону: $\text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{AlOH}^{2+} + \text{H}^+$, Na_2S – по аниону: $\text{S}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HS}^- + \text{OH}^-$.

Образующиеся ионы H^+ и OH^- связываются в молекулы слабого электролита H_2O , сдвигая гидролитическое равновесие вправо. Гидролиз идет до конца, с образованием $\text{Al}(\text{OH})_3$ и H_2S . Ионно-молекулярные и молекулярное уравнение имеют вид:



Таким образом, продуктами гидролиза являются $\text{Al}(\text{OH})_3$ и H_2S .

Задачи

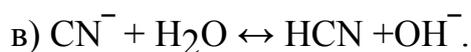
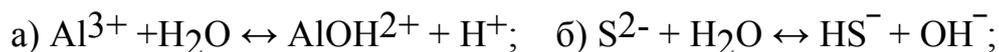
13.1. Какие из перечисленных ниже солей подвергаются гидролизу: KCN , KNO_3 , CuCl_2 , ZnSO_4 ? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения, укажите реакцию среды.

13.2. К раствору $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ добавили раствор K_2S . Объясните причину образования осадка. Составьте соответствующие ионно-молекулярные и молекулярные уравнения.

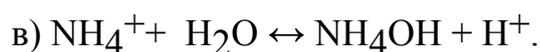
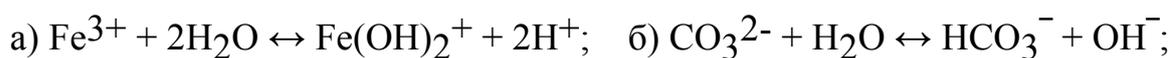
13.3. Какие из солей: K_2SO_4 , Na_2SO_3 , NH_4CN , LiCl , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ подвергаются гидролизу? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза этих солей. Какое значение pH (>7 / $<$) имеют растворы этих солей?

13.4. Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения совместного гидролиза, происходящего при сливании растворов: а) FeCl_3 и Na_2CO_3 ; б) CuSO_4 и K_2CO_3 .

13.5. Подберите по два уравнения в молекулярном виде к каждому из ионно-молекулярных уравнений:



13.6. Подберите по два уравнения в молекулярном виде к каждому из ионно-молекулярных уравнений:



13.7. Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения реакций для солей, подвергающихся гидролизу, укажите реакцию среды: K_2SO_3 , $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, NaNO_2 , NiSO_4 .

13.8. В какой цвет будет окрашен лакмус в водных растворах: K_2S , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, Na_2CO_3 , Li_2SO_4 ? Ответ обоснуйте ионно-молекулярными уравнениями соответствующих реакций гидролиза солей.

13.9. Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения реакций для солей, подвергающихся гидролизу, укажите реакцию среды: KJ , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, K_2SiO_3 , ZnSO_4 .

13.10. Какие из приведенных солей подвергаются гидролизу по катиону, по аниону, по катиону и аниону BaS , $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, AlCl_3 , Cr_2S_3 ? Укажите pH среды для водных растворов солей. Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза.

13.11. Какие из солей NaI , CrCl_3 , NH_4NO_3 , NH_4NO_2 подвергаются гидролизу? Составьте ионно-молекулярные уравнения гидролиза этих солей, укажите реакцию среды.

13.12. Какие процессы будут происходить при смешивании растворов хлорида железа (III) и сульфида натрия? Составьте ионно-молекулярные уравнения реакций.

13.13. Какие из веществ: Na_2CO_3 , Li_2SO_3 , CuCl_2 , MgSO_4 , BaS создадут избыток гидроксид-ионов в растворе своей соли? Почему? Составьте ионно-молекулярные уравнения гидролиза.

13.14. При сливании растворов солей CrCl_3 и Na_2CO_3 образуется осадок $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Объясните причину и напишите соответствующие ионно-молекулярные уравнения.

13.15. Напишите уравнения реакций гидролиза в ионно-молекулярном виде: ацетата лития, хлорида алюминия, цианида аммония, сульфида бария.

13.16. Объясните, почему водные растворы NaNO_2 , Li_2CO_3 , Na_3PO_4 имеют щелочную реакцию. Ответ подтвердите уравнениями реакций в ионно-молекулярном виде.

13.17. К раствору Na_2CO_3 добавили следующие вещества: а) HCl ; б) NaOH ; в) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$; г) K_2S . В каких случаях гидролиз карбоната калия усилится? Почему? Составьте ионно-молекулярные уравнения соответствующих солей.

13.18. При смешивании растворов $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и K_2S каждая из солей гидролизуется необратимо до конца с образованием соответствующих оснований и кислоты. Напишите соответствующие ионно-молекулярные уравнения совместного гидролиза солей.

13.19. Составьте ионно-молекулярные уравнения гидролиза солей: $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$, $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$, Na_3PO_4 , MnCl_2 .

13.20. Почему при добавлении горячей воды к водному раствору хлорида железа(III) выпадает осадок? Подтвердите это уравнениями реакций в ионно-молекулярном виде.

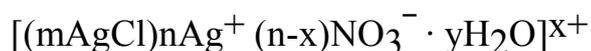
14. Коллоидные растворы

Системы, в которых одно вещество распределено в мелкоизмельченном состоянии в среде другого, называются дисперсными. Распределенное вещество называется дисперсной фазой, а среда, в которой распределена дисперсная фаза – дисперсионной средой. Дисперсные системы с размером частиц дисперсной фазы от 1 до 100 нм называются коллоидными растворами или золями.

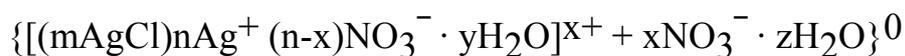
Дисперсная фаза в коллоидном растворе представлена коллоидными частицами, в состав которых входит ядро, состоящее из электронейтрального агрегата частиц с адсорбированными на нем зарядообразующими ионами, и противоионы.

В качестве примера рассмотрим строение коллоидной частицы золя хлорида серебра, полученного действием избытка раствора AgNO_3 на раствор NaCl . Реакция протекает по уравнению $\text{AgNO}_3(\text{изб.}) + \text{NaCl} = \text{AgCl} + \text{NaNO}_3$. При образовании золя хлорида серебра молекулы AgCl соединяются вместе,

образуя более крупные частицы: $m\text{AgCl} \rightarrow (m\text{AgCl})$. На них адсорбируются зарядообразующие ионы. В качестве зарядообразующих выступают те ионы, которые находятся в растворе в избытке и принадлежат элементу, входящему в состав ядра. Эти ионы могут быть положительно или отрицательно заряженными, поэтому коллоидные частицы имеют положительный, либо отрицательный заряд. В нашем примере зарядообразующими являются ионы Ag^+ . Заряженные коллоидные частицы притягивают к себе противоионы и молекулы воды из дисперсионной среды. Зарядообразующие ионы и противоионы с растворителем составляют адсорбированный слой. Так образуется коллоидная частица золя AgCl , примерный состав которой можно выразить формулой:



Вокруг коллоидной частицы находится диффузный слой противоионов, заряд которых равен заряду коллоидной частицы. Коллоидная частица и диффузный слой образуют электронейтральную **мицеллу**. Примерный состав мицеллы хлорида серебра выражается формулой:



Коллоидные растворы обладают оптическими, кинетическими, электрическими свойствами и характеризуются кинетической и агрегативной устойчивостью.

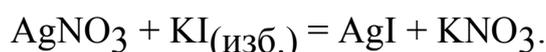
Устойчивость коллоидного раствора можно нарушить, нейтрализуя электрические заряды коллоидных частиц, что приводит к укрупнению частиц в более сложные агрегаты. Этот процесс называется **коагуляцией**. Вещества, вызывающие коагуляцию, называются **коагулянтами**; к ним относятся различные электролиты. При добавлении электролита коллоидная частица адсорбирует ионы противоположного знака, что и вызывает нейтрализацию зарядов. Чем меньше заряд коагулирующего иона, тем больше ионов требуется на коагуляцию коллоида.

При пропускании через коллоидный раствор постоянного электрического тока все коллоидные частицы движутся к одному электроду, а противоионы к другому. Перемещение коллоидных частиц под действием электрического тока называется **электрофорезом**.

Примеры решения задач

Пример 14.1. Золь иодида серебра получен при добавлении к раствору AgNO_3 избытка KI . Определите заряд частиц полученного золя и напишите формулу его мицеллы.

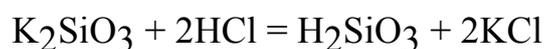
Решение. При смешивании растворов AgNO_3 и KI протекает реакция



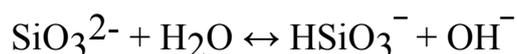
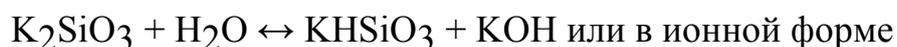
Ядро коллоидной частицы золя иодида серебра состоит из агрегата молекул $(m\text{AgI})$ и зарядообразующих ионов I^- , которые находятся в растворе в избытке и обеспечивают коллоидным частицам отрицательный заряд. Противоионами являются гидратированные ионы калия. Формула мицеллы иодида серебра имеет вид: $\{[(m\text{AgI})n\text{I}^-(n-x)\text{K}^+ \cdot y\text{H}_2\text{O}]^{x-} + x\text{K}^+ \cdot z\text{H}_2\text{O}\}^0$.

Пример 14.2. Золь кремневой кислоты был получен при взаимодействии растворов K_2SiO_3 и HCl . Напишите формулу мицеллы золя и определите, какой из электролитов был взят в избытке, если противоионы в электрическом поле движутся к катоду.

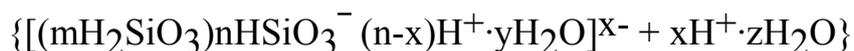
Решение. Образование золя кремневой кислоты происходит по реакции



Чтобы двигаться к катоду (отрицательному электроду) противоионы должны иметь положительный заряд, а коллоидные частицы золя должны быть заряжены отрицательно. На электронейтральном агрегате частиц $(m\text{H}_2\text{SiO}_3)$ адсорбируются ионы элемента, входящего в состав ядра. Таковыми являются ионы HSiO_3^- , которые образуются в результате гидролиза соли K_2SiO_3 :



Ионы HSiO_3^- , адсорбируясь на поверхности частиц золя кремниевой кислоты, сообщают им отрицательный заряд. Противоионами являются гидратированные ионы водорода H^+ . Формула мицеллы золя кремневой кислоты:



Так как коллоидные частицы золя кремневой кислоты заряжены отрицательно за счет ионов HSiO_3^- , то, следовательно, в избытке был взят K_2SiO_3 .

Пример 14.3. Какого из веществ, K_2SO_4 или KCl , потребуется меньше, чтобы вызвать коагуляцию коллоидного раствора гидроксида железа (II), полученного по реакции $\text{FeCl}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{NaCl}$?

Решение. Из формулы коллоидной частицы золя гидроксида железа(II)

$[(m\text{Fe}(\text{OH})_2)_n\text{Fe}^{2+} 2(n-x)\text{Cl}^- \cdot y\text{H}_2\text{O}]^{2x+}$ видно, что частицы золя имеют положительный заряд. Коагуляцию золя вызывает тот из ионов прибавленного электролита, заряд которого противоположен заряду коллоидной частицы. В данной задаче – это ионы SO_4^{2-} и Cl^- . Коагулирующая способность иона определяется его зарядом – чем больше заряд иона, тем больше его коагулирующая способность. Заряд иона SO_4^{2-} больше заряда иона Cl^- , поэтому, чтобы вызвать коагуляцию коллоидного раствора гидроксида железа (II), раствора K_2SO_4 потребуется меньше, чем раствора KCl .

Пример 14.4. Составьте схему строения мицеллы золя гидроксида меди (II) в растворе хлорида меди.

Решение. В состав мицеллы гидроксида меди входят: агрегат молекул $(m\text{Cu}(\text{OH})_2)$, адсорбированный слой, состоящий из зарядообразующих ионов меди Cu^{2+} и гидратированных противоионов хлора, и диффузный слой гидратированных противоионов хлора. Схема строения мицеллы гидроксида меди:



Задачи

14.1. Составьте схему строения мицеллы золя сульфида мышьяка As_2S_3 в растворе сульфида натрия.

14.2. Какой из солей: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, NaNO_3 или $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ потребуется меньше для коагуляции золя хлорида серебра?

14.3. Составьте схему строения мицеллы золя сульфата бария в растворе сульфата натрия.

14.4. Образование золя сульфата бария происходит по реакции

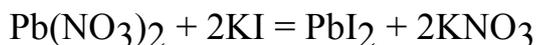
$$3\text{BaCl}_2 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 = 3\text{BaSO}_4 + 2\text{AlCl}_3$$

Напишите формулу мицеллы золя BaSO_4 и определите, какой из электролитов был в избытке, если противоионы в электрическом поле движутся к аноду.

14.5. Составьте схему строения мицеллы золя кремниевой кислоты в растворе силиката натрия.

14.6. При пропускании избытка сероводорода в раствор AsCl_3 получили золь сульфида мышьяка As_2S_3 . Определите знак заряда частиц золя и напишите формулу мицеллы золя сульфида мышьяка.

14.7. Золь иодида свинца был получен по реакции



Составьте формулу мицеллы золя иодида свинца и определите, какой из электролитов был взят в избытке, если при электрофорезе противоионы двигались к аноду.

14.8. Составьте схему строения мицеллы золя кремниевой кислоты в растворе соляной кислоты.

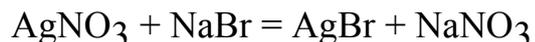
14.9. Какого электролита, FeCl_3 или AgNO_3 , нужно взять в избытке, чтобы частицы золя хлорида серебра в электрическом поле двигались к аноду? Напишите формулу мицеллы золя.

14.10. Составьте схему строения мицеллы гидроксида железа (III) в растворе соляной кислоты.

14.11. Составьте схему строения мицеллы оловянной кислоты H_2SnO_3 в растворе станната калия K_2SnO_3 .

14.12. Какой из солей, NaCl , Na_2SO_4 или Na_3PO_4 , потребуется больше для коагуляции золя гидроксида железа (III), частицы золя которого заряжены положительно?

14.13. Золь бромида серебра был получен по реакции



Составьте формулу мицеллы золя и определите, какой из электролитов был взят в избытке, если при электрофорезе частицы золя двигались к катоду.

14.14. Составьте схему строения мицеллы гидроксида железа (III) в растворе хлорида железа (III).

14.15. Какого из веществ, CrCl_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ или K_2SO_4 , потребуется меньше для коагуляции золя кремниевой кислоты, частицы которого заряжены отрицательно?

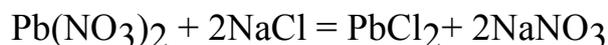
14.16. Составьте схему строения сульфида сурьмы (III) в растворе сульфата калия.

14.17. Золь сульфида кадмия был получен по реакции



Составьте формулу мицеллы золя сульфида кадмия и определите, какой из электролитов был взят в избытке, если при электрофорезе противоионы двигались к аноду.

14.18. Золь хлорида свинца был получен по реакции



Составьте формулу мицеллы золя и определите, какой из электролитов был взят в избытке, если при электрофорезе частицы золя двигались к катоду.

14.19. При пропускании избытка сероводорода в раствор SbCl_3 получили золь сульфида сурьмы Sb_2S_3 . Определите знак заряда частиц золя и напишите формулу мицеллы золя сульфида сурьмы.

14.20. Представьте строение мицеллы оксида олова (IV) в растворе K_2SnO_3 .

15. Окислительно-восстановительные реакции

Реакции, в результате которых изменяется степень окисления элементов, называются окислительно-восстановительными. Под степенью окисления (с.о.) понимают заряд элемента в соединении, вычисленный, исходя из предположения, что соединение состоит из ионов. Определение степени окисления проводят, используя следующие положения:

1. Степень окисления элемента в простом веществе, например, в Zn, Ca, H₂, Br₂, S, O₂, равна нулю.

2. Степень окисления кислорода в соединениях обычно равна -2. Исключения составляют пероксиды H₂⁺¹O₂⁻¹, Na₂⁺¹O₂⁻¹ и фторид кислорода O⁺²F₂.

3. Степень окисления водорода в большинстве соединений равна +1, за исключением солеобразных гидридов, например, Na⁺¹H⁻¹.

4. Постоянную степень окисления имеют щелочные металлы (+1); щелочно-земельные металлы, бериллий и магний (+2); фтор (-1).

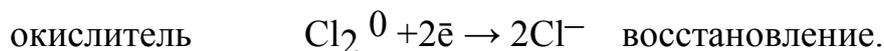
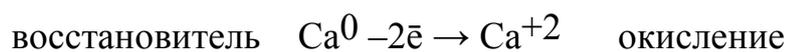
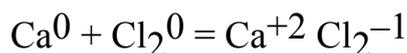
5. Алгебраическая сумма степеней окисления элементов в нейтральной молекуле равна нулю, в сложном ионе – заряду иона.

В качестве примера рассчитаем степень окисления хрома в соединении K₂Cr₂O₇ и азота в анионе (NO₂)⁻

$$K_2^{+1} Cr_2^x O_7^{-2} \quad 2(+1) + 2x + 7(-2) = 0 \quad x = +6$$

$$(NO_2)^{-} \quad x + 2(-2) = -1 \quad x = +3$$

Любую окислительно-восстановительную реакцию можно разделить на две полуреакции: окисление и восстановление, например:



Окисление – процесс отдачи электронов, сопровождающийся повышением степени окисления элемента. **Восстановление** – процесс присоединения электронов, сопровождающийся понижением степени окисления элемента.

Окисление и восстановление – взаимосвязанные процессы, протекающие одновременно. **Окислителями** называют вещества (атомы, молекулы или ионы), которые в процессе реакции присоединяют электроны, **восстановителями** – вещества, отдающие электроны.

Различают три типа окислительно-восстановительных реакций: межмолекулярный, внутримолекулярный и диспропорционирования. В

межмолекулярных реакциях окислитель и восстановитель содержатся в разных молекулах. В случае *внутримолекулярных реакций* окислитель и восстановитель находятся внутри одной молекулы. В *реакциях диспропорционирования* один и тот же элемент является окислителем и восстановителем, т.е. сам себя окисляет и восстанавливает, находясь при этом в составе одной молекулы.

Примеры решения задач

Пример 15.1. Исходя из степени окисления азота в соединениях NH_3 , KNO_2 , KNO_3 , определите, какое из них может быть только восстановителем, только окислителем и какое из них может проявлять и окислительные, и восстановительные свойства?

Решение. Возможные степени окисления азота: $-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3, +4, +5$. В указанных соединениях с.о. азота равны: -3 (низшая), $+3$ (промежуточная), $+5$ (высшая). Следовательно, N^{-3}H_3 – только восстановитель, KN^{+3}O_2 – и окислитель и восстановитель, KN^{+5}O_3 – только окислитель.

Пример 15.2. Могут ли происходить окислительно-восстановительные реакции между веществами: а) HBr и H_2S ; б) MnO_2 и HCl ; в) MnO_2 и NaBiO_3 ?

Решение. а) Степень окисления в HBr с.о. (Br) = -1 (низшая); в H_2S с.о. (S) = -2 (низшая). Так как бром и сера находятся в низшей степени окисления, то могут проявлять только восстановительные свойства, и реакция между ними невозможна; б) в MnO_2 с.о. (Mn) = $+4$ (промежуточная); в HCl с.о. (Cl) = -1 (низшая). Следовательно, взаимодействие этих веществ возможно, причем MnO_2 является окислителем; в) в MnO_2 с.о. (Mn) = $+4$ (промежуточная); в NaBiO_3 с.о. (Bi) = $+5$ (высшая). Взятые вещества могут взаимодействовать. MnO_2 в этом случае будет восстановителем.

Пример 15.3. Составьте уравнение окислительно-восстановительной реакции, идущей по схеме:

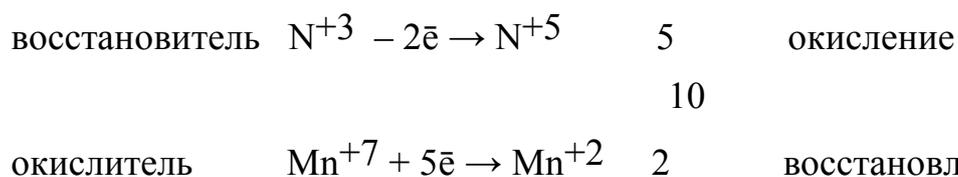


Определите окислитель и восстановитель. На основании электронных уравнений расставьте коэффициенты.

Решение. Определяем степени окисления тех элементов, которые ее изменяют:

$$\text{KMn}^{+7}\text{O}_4 + \text{KN}^{+3}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Mn}^{+2}\text{SO}_4 + \text{KN}^{+5}\text{O}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}.$$

Составляем электронные уравнения процессов окисления и восстановления, определяем окислитель и восстановитель:

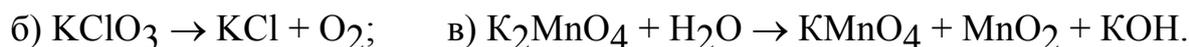


Уравниваем реакцию методом электронного баланса, суть которого заключается в том, что *общее число электронов, отданных восстановителем, равно числу электронов, принятых окислителем*. Находим общее наименьшее кратное для отданных и принятых электронов. В приведенной реакции оно равно 10. Разделив это число на 5, получаем коэффициент 2 для окислителя и продукта его восстановления, а при делении 10 на 2 получаем коэффициент 5 для восстановителя и продукта его окисления. Коэффициенты перед веществами, атомы которых не меняют свои степени окисления, находим подбором.

Уравнение реакции будет иметь вид

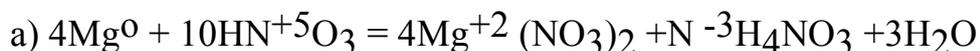


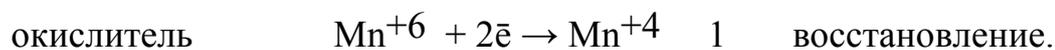
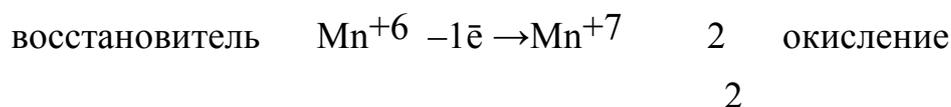
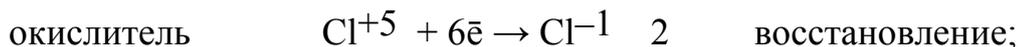
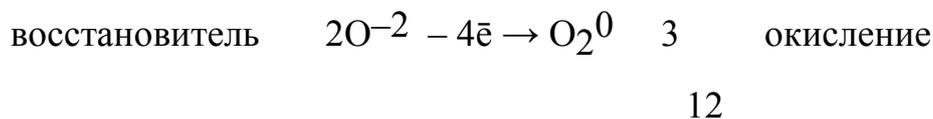
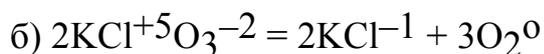
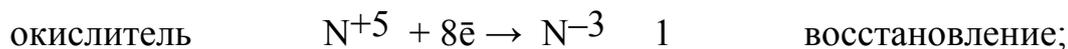
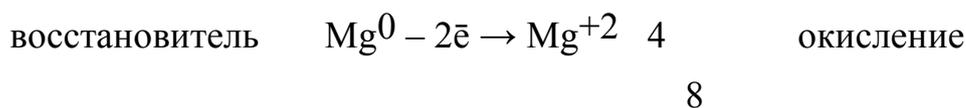
Пример 15.4. Составьте уравнения окислительно-восстановительных реакций, идущих по схемам:



В каждой реакции определите окислитель и восстановитель, расставьте коэффициенты, укажите тип каждой реакции.

Решение. Составляем уравнения реакций:



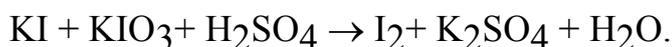


Как видно из представленных уравнений, в реакции (а) окислитель и восстановитель – разные элементы в молекулах двух разных веществ, значит, данная реакция относится к типу межмолекулярных окислительно-восстановительных реакций. В реакции (б) окислитель (хлор) и восстановитель (кислород) содержатся в одной молекуле, следовательно, реакция внутримолекулярная. В реакции (в) роль окислителя и восстановителя выполняет марганец, значит, то реакция диспропорционирования.

Задачи

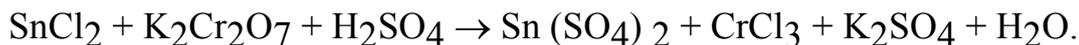
15.1. Исходя из степени окисления серы в веществах S, H₂S, Na₂SO₃, H₂SO₄, определите, какое из них является только окислителем, только восстановителем и какие могут быть и окислителем, и восстановителем. Ответ обоснуйте.

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



Определите тип окислительно-восстановительной реакции.

15.2. Реакции выражаются схемами:

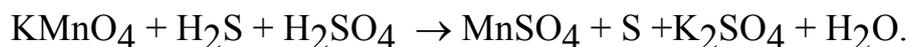


Составьте электронные уравнения, подберите коэффициенты, укажите, какое вещество в каждой реакции является окислителем, какое восстановителем.

15.3. Составьте электронные уравнения и укажите, какой процесс (окисление или восстановление) происходит при следующих превращениях:



Реакция выражается схемой:



Определите окислитель и восстановитель, на основании электронных уравнений расставьте коэффициенты в уравнении реакции.

15.4. Могут ли протекать окислительно-восстановительные реакции между веществами: а) Cl_2 и H_2S ; б) KBr и KBrO ; в) HI и NH_3 ? Ответ обоснуйте.

На основании электронных уравнений подберите коэффициенты, определите тип окислительно-восстановительной реакции, идущей по схеме:



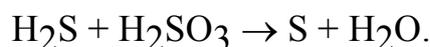
15.5. Исходя из степени окисления железа, определите, какое из веществ может быть только восстановителем, только окислителем и какое – и окислителем и восстановителем: FeSO_4 , Fe_2O_3 , K_2FeO_4 . Ответ обоснуйте.

На основании электронных уравнений подберите коэффициенты для веществ в уравнении реакции, идущей по схеме:



15.6. Составьте электронные уравнения и укажите, какой процесс (окисление или восстановление) происходит при следующих превращениях: $\text{As}^{+3} \rightarrow \text{As}^{+5}$; $\text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{CrO}_2^{-}$; $\text{MnO}_4^{-} \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$; $\text{Si}^{+4} \rightarrow \text{Si}^0$.

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

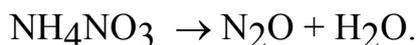
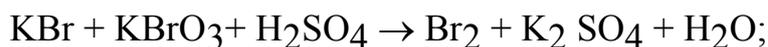


15.7. Реакции выражаются схемами:

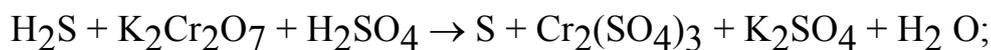
$\text{KNO}_2 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{KNO}_3 + \text{I}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$; $\text{NaNO}_3 \rightarrow \text{NaNO}_2 + \text{O}_2$.

Составьте электронные уравнения, расставьте коэффициенты, определите окислитель и восстановитель в каждой реакции. К какому типу относится каждая из приведенных реакций?

15.8. См. условие задания 15.7.



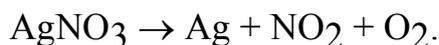
15.9. См. условие задания 15.7.



15.10. Исходя из степени окисления хлора, определите, какое из соединений: Cl_2 , HCl , HClO_4 является только окислителем, только восстановителем и какое из них может иметь функцию и окислителя, и восстановителя. Ответ обоснуйте.

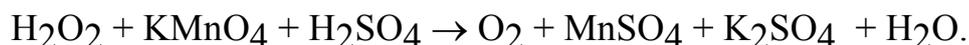
На основании электронных уравнений расставьте коэффициенты в уравнении реакции, идущей по схеме: $\text{HNO}_3 + \text{Bi} \rightarrow \text{NO} + \text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + \text{H}_2\text{O}$.

15.11. См. условие задания 15.7.

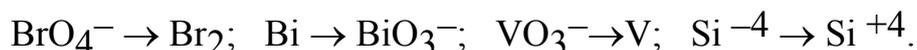


15.12. Могут ли происходить окислительно-восстановительные реакции между веществами: а) H_2S и Br_2 ; б) HI и HIO_3 ; в) KMnO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$? Ответ обоснуйте.

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



15.13. Составьте электронные уравнения и укажите, какой процесс (окисление или восстановление) происходит при следующих превращениях:



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



15.14. См. условие задания 15.7.



15.15. Могут ли идти окислительно-восстановительные реакции между следующими веществами а) PbO_2 и KBiO_3 ; б) H_2S и H_2SO_3 ; в) H_2SO_3 и HClO_4 ? Ответ обоснуйте.

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

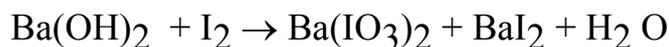


Определите тип окислительно-восстановительной реакции.

15.16. См. условие задания 15.7.



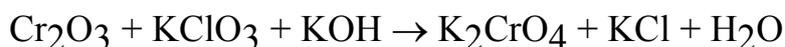
15.17. См. условие задания 15.7.



15.18. См. условие задания 15.7.



15.19. На основании электронных уравнений расставьте коэффициенты в уравнениях реакций, идущих по схемам:



Укажите окислитель и восстановитель в каждой реакции, определите ее тип.

15.20. См. условие задания 15.7.



16. Электродные потенциалы. Гальванические элементы

При погружении металла в воду или раствор его соли атомы металла, находящиеся на поверхности, превращаются в ионы и, гидратируясь, переходят в раствор. При этом электроны, остающиеся на металле в избытке, заряжают его поверхностный слой отрицательно. В то же время гидратированные ионы металла, находящиеся в растворе, отбирая у металлической пластинки электроны, образуют атомы металла, которые становятся частью кристаллической решетки. Этот процесс приводит к дефициту электронов и возникновению на пластинке положительного заряда. Таким образом, между металлическим электродом и раствором устанавливается равновесие: $\text{M} \rightleftharpoons \text{M}^{n+} + n\text{e}^-$.

В зависимости от того, какой из двух рассматриваемых процессов преобладает в приведенном равновесии, находится знак и величина заряда поверхности металла.

Электрическое поле, возникающее вокруг электрода, вызывает неравномерное распределение ионов в растворе вблизи электрода. Если металлическая пластинка заряжена отрицательно, то к ней притягиваются катионы из раствора и раствор вблизи поверхности заряжается положительно. Если поверхность металла заряжена положительно, наблюдается обратная картина.

Таким образом, на границе металл – раствор образуется двойной электрический слой и возникает определенный скачок потенциала. *Разность потенциалов, которая возникает на границе металл – раствор, называется электродным потенциалом.* Абсолютное значение электродного потенциала измерить невозможно. Поэтому электродные потенциалы определяют относительно стандартного водородного электрода, потенциал которого условно принят за ноль.

Разность потенциалов между металлом, погруженным в раствор своей соли с концентрацией ионов металла 1 моль/л, и стандартным водородным электродом называется стандартным электродным потенциалом металла.

Обозначается φ^0 , измеряется в вольтах (В). Значения некоторых стандартных электродных потенциалов приведены в табл. 14.1.

Расположенные в порядке увеличения стандартного электродного потенциала металлы образуют **ряд напряжений металлов**. Положение металла в ряду напряжений определяет относительную окислительно-восстановительную способность металла и его ионов. Чем меньшее значение имеет стандартный электродный потенциал металла, тем более сильным восстановителем он является. Чем больше потенциал металлического электрода, тем более высокой окислительной способностью обладают его ионы. Каждый металл способен вытеснять из растворов солей только те металлы, которые имеют большее значение электродного потенциала – более активный металл замещает менее активный.

Таблица 16.1.

Стандартные электродные потенциалы (φ^0) при 25°C
и электродные реакции для некоторых металлов

Электрод	Электродная реакция	φ^0 , В	Электрод	Электродная реакция	φ^0 , В
Li ⁺ /Li	Li ⁺ + e ⁻ = Li	-3,045	Cd ²⁺ /Cd	Cd ²⁺ + 2e ⁻ = Cd	-0,403
Rb ⁺ /Rb	Rb ⁺ + e ⁻ = Rb	-2,925	Co ²⁺ /Co	Co ²⁺ + 2e ⁻ = Co	-0,277
K ⁺ /K	K ⁺ + e ⁻ = K	-2,924	Ni ²⁺ /Ni	Ni ²⁺ + 2e ⁻ = Ni	-0,250
Cs ⁺ /Cs	Cs ⁺ + e ⁻ = Cs	-2,923	Sn ²⁺ /Sn	Sn ²⁺ + 2e ⁻ = Sn	-0,136
Ba ²⁺ /Ba	Ba ²⁺ + 2e ⁻ = Ba	-2,906	Pb ²⁺ /Pb	Pb ²⁺ + 2e ⁻ = Pb	-0,126
Ca ²⁺ /Ca	Ca ²⁺ + 2e ⁻ = Ca	-2,866	Fe ³⁺ /Fe	Fe ³⁺ + 3e ⁻ = Fe	-0,036
Na ⁺ /Na	Na ⁺ + e ⁻ = Na	-2,714	2H⁺/H₂	2H⁺ + 2e⁻ = H₂	0,000
Mg ²⁺ /Mg	Mg ²⁺ + 2e ⁻ = Mg	-2,363	Bi ³⁺ /Bi	Bi ³⁺ + 3e ⁻ = Bi	+0,215
Al ³⁺ /Al	Al ³⁺ + 3e ⁻ = Al	-1,662	Cu ²⁺ /Cu	Cu ²⁺ + 2e ⁻ = Cu	+0,337
Ti ²⁺ /Ti	Ti ²⁺ + 2e ⁻ = Ti	-1,628	Ag ⁺ /Ag	Ag ⁺ + e ⁻ = Ag	+0,799
Mn ²⁺ /Mn	Mn ²⁺ + 2e ⁻ = Mn	-1,180	Hg ²⁺ /Hg	Hg ²⁺ + 2e ⁻ = Hg	+0,854
Zn ²⁺ /Zn	Zn ²⁺ + 2e ⁻ = Zn	-0,763	Pt ²⁺ /Pt	Pt ²⁺ + 2e ⁻ = Pt	+1,190
Cr ³⁺ /Cr	Cr ³⁺ + 3e ⁻ = Cr	-0,744	Au ³⁺ /Au	Au ³⁺ + 3e ⁻ = Au	+1,498
Fe ²⁺ /Fe	Fe ²⁺ + 2e ⁻ = Fe	-0,440	Au ⁺ /Au	Au ⁺ + e ⁻ = Au	+1,691

Последовательность металлов в ряду напряжений сохраняется только для стандартной температуры (25 °С) и концентрации ионов металла в растворе 1 моль/л. При других концентрациях электролита электродный потенциал рассчитывается по уравнению Нернста:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \lg C$$

где φ^0 - стандартный электродный потенциал, n – число электронов, участвующих в электродной реакции; C – концентрация ионов металла в растворе (моль/л).

Если два электрода, погруженные в растворы электролитов, соединить металлическим проводником, образуется гальванический элемент. **Гальваническими элементами** называют *устройства, в которых химическая энергия окислительно-восстановительных процессов преобразуется в электрическую энергию.*

Так, реакция $\text{CuSO}_4 + \text{Zn} = \text{Cu} + \text{ZnSO}_4$ в электрохимическом варианте является основой гальванического элемента Даниэля – Якоби, схема которого



отражает систему обозначений для гальванических элементов. Слева записывается анод $\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}$ – электрод, имеющий меньшее значение электродного потенциала, отрицательный полюс (-), на нем протекает процесс окисления – анодная реакция: $\text{Zn} - 2\bar{e} = \text{Zn}^{2+}$. Справа – катод $\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}$ – электрод, имеющий большее значение электродного потенциала, положительный полюс (+), на нем протекает процесс восстановления – катодная реакция: $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cu}$. Одна вертикальная черта изображает фазовый раздел между металлом и раствором электролита. Двойная вертикальная линия отделяет анодное пространство от катодного.

Суммарная реакция, протекающая в гальваническом элементе, называется токообразующей. В случае элемента Даниэля – Якоби токообразующая реакция имеет вид $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} = \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$.

Максимальная разность потенциалов электродов, которая может быть получена при работе гальванического элемента, называется

электродвижущей силой (ЭДС). Обозначается E , измеряется в вольтах. ЭДС элемента равна разности потенциалов катода и анода: $E = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}}$

Стандартная ЭДС равна разности стандартных электродных потенциалов катода и анода: $E^0 = \varphi_{\text{к}}^0 - \varphi_{\text{а}}^0$. Так, для элемента Даниэля – Якоби стандартная ЭДС равна: $E^0 = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = +0,337 - (-0,763) = +1,100 \text{ В}$.

Окислительно-восстановительная реакция, характеризующая работу гальванического элемента, протекает в направлении, в котором ЭДС имеет положительное значение. В этом случае $\Delta G_{\text{х.р.}}^0 < 0$, так как энергия Гиббса химической реакции и ЭДС связаны соотношением

$$\Delta G^0 = -nE^0F,$$

где n – число электронов, участвующих в электродной реакции; F – постоянная Фарадея, равная 96500 Кл; E^0 – стандартная ЭДС.

Гальванический элемент, состоящий из двух электродов одного и того же металла, погруженных в растворы его соли разной концентрации, представляет собой *концентрационный элемент*. В этом случае электрод, погруженный в раствор электролита с меньшей концентрацией ионов металла, будет анодом. В качестве катода будет выступать электрод, опущенный в электролит с большей концентрацией ионов металла.

Примеры решения задач

Пример 16.1. Определите ЭДС концентрационного серебряного элемента с концентрациями ионов серебра, равными 10^{-1} моль/л у одного электрода и 10^{-4} моль/л у другого при 298 К.

Решение. Схема такого гальванического элемента $\text{Ag} | \text{Ag}^+ || \text{Ag}^+ | \text{Ag}$. По уравнению Нернста рассчитываем потенциалы двух серебряных электродов.

Для первого электрода:

$$\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,059 \lg 10^{-1} = 0,799 + 0,059 \cdot (-1) = 0,74 \text{ В}$$

Для второго электрода:

$$\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,059 \lg 10^{-4} = 0,799 + 0,059 \cdot (-4) = 0,563 \text{ В}$$

Первый электрод с большим значением потенциала в данном элементе является катодом, второй – анодом. ЭДС рассчитываем по формуле:

$$E = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}} = 0,74 - 0,563 = 0,177 \text{ В.}$$

Пример 16.2. Рассчитайте ЭДС элемента $\text{Cd} | \text{Cd}^{2+} || \text{Ni}^{2+} | \text{Ni}$ при концентрации ионов Cd^{2+} и Ni^{2+} , равных соответственно 0,1 и 0,001 моль/л.

Решение. Используя уравнения Нернста и данные табл. 14.1, рассчитываем электродные потенциалы кадмия и никеля:

$$\varphi_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} = \varphi_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^0 + \lg 10^{-3} = -0,403 + 0,0295 \cdot (-3) = -0,4915 \text{ В}$$

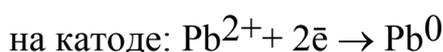
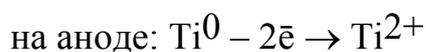
$$\varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = \varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 + \lg 10^{-1} = -0,250 + 0,0295 \cdot (-1) = -0,2795 \text{ В}$$

Так как $\varphi_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} < \varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}$, то токообразующей в этом гальваническом элементе является реакция $\text{Cd}^0 + \text{Ni}^{2+} = \text{Cd}^{2+} + \text{Ni}^0$. Рассчитываем ЭДС элемента

$$E = \varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} - \varphi_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} = -0,2795 - (-0,4915) = 0,212 \text{ В.}$$

Пример 16.3. Исходя из значений стандартных электродных потенциалов и $\Delta G_{\text{х.р.}}^0$, укажите, можно ли в гальваническом элементе осуществить реакцию $\text{Pb}^{2+} + \text{Ti} = \text{Pb} + \text{Ti}^{2+}$. Составьте схему гальванического элемента, напишите уравнения электродных реакций.

Решение. В соответствии с уравнением реакции схему гальванического элемента можно представить следующим образом: $(-)\text{Ti} | \text{Ti}^{2+} || \text{Pb}^{2+} | \text{Pb}(+)$. Уравнения электродных реакций имеют вид:



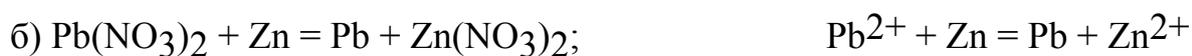
Рассчитываем стандартное значение ЭДС:

$$E^0 = \varphi_{\text{к}}^0 - \varphi_{\text{а}}^0 = \varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 - \varphi_{\text{Ti}^{2+}/\text{Ti}}^0 = -0,126 - (-1,628) = 1,502 \text{ В.}$$

Энергию Гиббса рассчитываем по уравнению $\Delta G^0 = -nE^0F = -2 \cdot 1,502 \cdot 96500 = -289,9 \text{ кДж}$. Так как $\Delta G^0 < 0$, токообразующая реакция возможна.

Пример 16.4. Как изменится масса цинковой пластинки при взаимодействии ее с растворами: а) CuSO_4 ; б) MgSO_4 ; в) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$? Почему? Составьте молекулярные и ионные уравнения соответствующих реакций.

Решение. В соответствии со значениями стандартных электродных потенциалов (табл. 14.1) ионы меди и свинца по отношению к цинку будут проявлять окислительную активность. При контакте с растворами CuSO_4 и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ будут протекать реакции растворения цинка и осаждения соответствующего металла:



Один моль эквивалентов цинка (32,69 г/моль) будет замещаться на один моль эквивалентов меди (31,77 г/моль) или свинца (103,6 г/моль). Учитывая молярные массы эквивалентов этих элементов, в растворе CuSO_4 масса цинковой пластины будет незначительно уменьшаться, а в растворе $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ – заметно увеличиваться.

Стандартный потенциал магния имеет меньшее значение, чем потенциал цинка (табл. 16.1). Это означает, что ионы магния не могут окислять цинковую пластинку. Поведение цинка в таком растворе аналогично окислению цинковой пластинки в воде: $\text{Zn} - 2\bar{e} = \text{Zn}^{2+}$. Протекание такого процесса приведет к малозаметному снижению массы цинковой пластинки.

Задачи

16.1. Чему равна величина ЭДС гальванического элемента, составленного из стандартных цинкового и серебряного электродов, погруженных в растворы их солей? Приведите схему гальванического элемента и реакции, протекающие на электродах при его работе. (*Ответ:* 1,562 В).

16.2. Чему равна величина ЭДС цинкового концентрационного элемента, составленного из двух цинковых электродов, опущенных в растворы с концентрациями ионов Zn^{2+} , равными 10^{-2} и 10^{-6} моль/л? Приведите схему такого элемента и реакции, протекающие на электродах при его работе.

(*Ответ:* 0,118 В).

16.3. Имеется гальванический элемент, в котором протекает реакция $\text{Ni} + \text{Cu}^{2+} = \text{Cu} + \text{Ni}^{2+}$. Составьте схему такого элемента, уравнения электродных процессов и определите, как изменяется величина ЭДС при: а) увеличении концентрации ионов Cu^{2+} ; б) увеличении концентрации ионов Ni^{2+} ? Ответ обоснуйте.

16.4. Составьте схему, напишите уравнения токообразующей и электродных реакций для гальванического элемента, у которого один из электродов – кобальтовый ($C_{\text{Co}^{2+}} = 10^{-1}$ моль/л), а другой – стандартный водородный. Рассчитайте ЭДС элемента при 298 К. Как изменится ЭДС, если концентрация ионов Co^{2+} уменьшить в 10 раз? (*Ответ:* 0,307 В; 0,336 В).

16.5. Каково значение ЭДС элемента, состоящего из медного и свинцового электродов, погруженных в растворы солей этих металлов с концентрациями их ионов 1 моль/л? Изменится или нет ЭДС этого элемента и почему, если концентрации ионов металлов будут составлять 0.001 моль/л? Составьте уравнения электродных и токообразующей реакций. Приведите схему гальванического элемента. (*Ответ:* 0,463 В).

16.6. Составьте схему, приведите уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС концентрационного гальванического элемента, состоящего из медных электродов, опущенных в растворы $\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$ с концентрациями 0,01 и 0,1 моль/л. (*Ответ:* 0,0295 В).

16.7. После нахождения в растворах каких из приведенных солей масса кадмиевой пластинки увеличится или уменьшится: а) MgCl_2 ; б) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$; в) CuSO_4 ; г) AgNO_3 ; д) CaCl_2 ? Ответ обоснуйте.

16.8. Составьте схему, приведите уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС гальванического элемента, состоящего из свинцовой и магниевой пластин, которые опущены в растворы своих солей с концентрацией ионов Pb^{2+} и Mg^{2+} , равных 1 моль/л. Изменится ли значение ЭДС, если концентрацию каждого из ионов понизить в 100 раз? Ответ обоснуйте. (*Ответ:* 2,237 В).

16.9. В два сосуда с голубым раствором сульфата меди поместили в первый

хромовую пластинку, а во второй платиновую. В каком сосуде цвет раствора постепенно исчезает? Почему? Составьте электронные и молекулярные уравнения соответствующих реакций.

16.10. Составьте схемы двух гальванических элементов, в одном из которых оловянная пластинка была бы катодом, а в другом анодом. Напишите для каждого из этих элементов уравнения электродных (катодных и анодных) процессов и токообразующих реакций.

16.11. Составьте схему гальванического элемента, в основе работы которого лежит реакция: $\text{Ni} + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 = \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{Pb}$. Напишите уравнения электродных (катодных и анодных) процессов. Вычислите ЭДС этого элемента, если $C_{\text{Ni}^{2+}} = 0,01$ моль/л, а $C_{\text{Pb}^{2+}} = 0,0001$ моль/л. (Ответ: 0,065 В).

16.12. Вычислите электродный потенциал цинка в растворе ZnCl_2 , в котором концентрация Zn^{2+} составляет 0,1 моль/л. Как изменится значение потенциала при разбавлении раствора в 100 раз? (Ответ: -0,79 В; -0,85 В).

16.13. Составьте схему гальванического элемента, электродами в котором служат пластинки из олова и меди. Исходя из величин стандартных электродных потенциалов, рассчитайте значения E^0 и ΔG^0 . Определите направление протекания токообразующей реакции. (Ответ: 0,473 В; -91,3 кДж).

16.14. Составьте схему гальванического элемента, образованного железом и свинцом, погруженными в растворы их солей с концентрациями ионов металлов 0,01 моль/л. Рассчитайте ЭДС. (Ответ: 0,314 В).

16.15. Исходя из величин стандартных электродных потенциалов, рассчитайте значения ЭДС и ΔG^0 и определите, будет ли работать гальванический элемент, в котором на электродах протекают реакции:



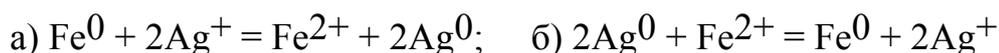
(Ответ: -0,98 В; +189,1 кДж).

16.16. Исходя из величин стандартных электродных потенциалов, рассчитайте значения ЭДС и ΔG^0 и сделайте вывод о возможности протекания реакции в прямом направлении: $\text{Cu} + 2\text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{Ag}$. (Ответ: 0,462 В; -89,2 кДж).

16.17. Как изменится масса хромовой пластинки после нахождения в растворах солей: а) CuSO_4 ; б) MgCl_2 ; в) AgNO_3 ; д) CaCl_2 ? Ответ обоснуйте.

16.18. Составьте схемы двух гальванических элементов, в одном из которых цинк – отрицательный электрод, а в другом – положительный. Приведите уравнения токообразующих реакций и электродных процессов.

16.19. Электродные потенциалы железа и серебра соответственно равны $-0,44$ и $+0,799$ В. Какая реакция самопроизвольно протекает в железо-серебряном гальваническом элементе?



Ответ обоснуйте, рассчитав энергию Гиббса каждой из приведенных реакций.

16.20. Вычислите ЭДС гальванического элемента, состоящего из водородного электрода, опущенного в чистую воду, и оловянного электрода, опущенного в раствор с концентрацией ионов олова(II) 1 моль/л. (Ответ: 0,16 В).

17. Коррозия металлов

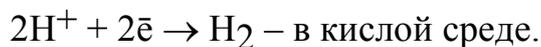
Коррозия – это самопроизвольно протекающий процесс разрушения металлов в результате химического или электрохимического взаимодействия их с окружающей средой. По механизму протекания коррозионного процесса различают химическую и электрохимическую коррозию.

Химической коррозией называется окисление металла, не сопровождающееся возникновением в системе электрического тока. Такой механизм наблюдается при взаимодействии металлов с агрессивными газами при высокой температуре (газовая коррозия) и с органическими жидкими неэлектролитами (коррозия в неэлектролитах).

Электрохимической коррозией называется разрушение металла в среде электролита, сопровождающееся возникновением внутри системы электрического тока. Электрохимическая коррозия протекает по механизму действия гальванического элемента. На поверхности металла одновременно протекают два процесса: анодный – окисление металла $\text{M} - n\bar{e} \rightarrow \text{M}^{n+}$

катодный – восстановление окислителя (Ох): $\text{Ox} + n\bar{e} \rightarrow \text{Red}$.

Наиболее распространенными окислителями при электрохимической коррозии являются молекулы O_2 воздуха и ионы водорода H^+ электролита, восстановление которых на катоде протекают по уравнениям:



Например, при контакте железа с медью в растворе электролита – соляной кислоты – на аноде идет процесс окисления железа: $Fe - 2\bar{e} = Fe^{2+}$

на катоде – процесс восстановления ионов водорода: $2H^+ + 2\bar{e} = H_2$

В результате железо разрушается, а на меди выделяется водород. Схема образующегося при этом гальванического элемента имеет вид:



При контакте железа с медью во влажном воздухе ($O_2 + H_2O$) процесс коррозии выражается уравнениями:

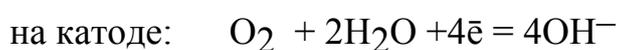


Схема образующегося гальванического элемента:



Возникающие в результате коррозии ионы Fe^{2+} соединяются с гидроксильными группами, выделяющимися на катоде: $Fe^{2+} + 2OH^- = Fe(OH)_2$.

Далее $Fe(OH)_2$ окисляется в $Fe(OH)_3$: $4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = 4Fe(OH)_3$, который частично теряет воду и превращается в ржавчину.

Ионы или молекулы, которые восстанавливаются на катоде, называются депполяризаторами. Коррозия с участием ионов H^+ называется коррозией с водородной депполяризацией, а с участием молекул O_2 – коррозией с кислородной депполяризацией. При атмосферной коррозии – коррозии во влажном воздухе при комнатной температуре – депполяризатором является кислород.

Одним из методов защиты металлов от коррозии является использование металлических покрытий. Различают катодные и анодные покрытия. *Покрытие защищаемого металла менее активным металлом* называется **катодным**. Катодными, например, являются покрытия на стали из меди, никеля, серебра. При повреждении таких покрытий защищаемый металл становится анодом и окисляется. *Покрытие защищаемого металла более активным металлом* называется **анодным**. Анодными, например, являются покрытия на стали из алюминия, цинка, хрома. В этом случае защищаемый металл будет катодом коррозионного элемента, поэтому он не корродирует, а окисляться будет металл покрытия.

Эффективным методом защиты от коррозии является протекторная защита. В этом методе к защищаемому металлу присоединяется лист, изготовленный из более активного металла. В результате защищаемое изделие становится катодом, а корродирует металл-протектор (анод).

Примеры решения задач

Пример 17.1. Как происходит коррозия цинка, находящегося в контакте с кадмием, во влажном воздухе и в кислом растворе (НС1)? Составьте уравнения анодного и катодного процессов. Приведите схемы образующихся при этом гальванических элементов. Определите состав продуктов коррозии.

Решение. Цинк имеет меньшее значение потенциала ($-0,763$ В), чем кадмий ($-0,403$ В), поэтому он является анодом, а кадмий – катодом. Следовательно, цинк растворяется, а на поверхности кадмия идет восстановление деполяризатора: в кислом растворе – с водородной деполяризацией, во влажном воздухе – с кислородной деполяризацией.

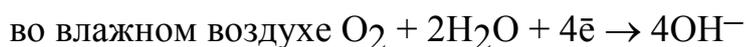


Схема образующегося гальванического элемента во влажном воздухе:

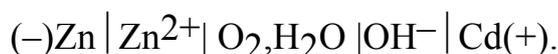


Схема образующегося гальванического элемента в кислом растворе:



Во влажном воздухе ионы Zn^{2+} с гидроксильными группами, выделяющимися на катоде, образуют малорастворимый гидроксид цинка $\text{Zn}(\text{OH})_2$, который и является продуктом коррозии.

В кислой среде на поверхности кадмия выделяется газообразный водород. В раствор переходят ионы Zn^{2+} .

Пример 17.2. Хром находится в контакте с медью. Какой из металлов будет окисляться при коррозии, если эта пара металлов попадает в кислую среду (HCl)? Приведите уравнения анодного и катодного процессов, схему образующегося гальванического элемента. Каков состав продуктов коррозии?

Решение. По положению в ряду напряжений металлов видно, что хром более активный металл ($\varphi^0_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}} = -0,744 \text{ В}$), чем медь ($\varphi^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,337 \text{ В}$). В образованной гальванической паре Cr – анод, он окисляется, а Cu – катод, на ее поверхности выделяется (восстанавливается) водород из HCl.



Появляющиеся ионы Cr^{3+} образуют с хлорид-анионами (из HCl) растворимое соединение – CrCl_3 , на поверхности меди выделяется H_2 .

Задачи

17.1. Возможна ли электрохимическая коррозия с кислородной деполяризацией для алюминия, контактирующего со свинцом в нейтральном водном растворе, содержащем растворенный кислород? Если да, то напишите уравнения реакций анодного и катодного процессов. Составьте схему образующегося гальванического элемента.

17.2. Как происходит атмосферная коррозия луженого и оцинкованного железа при нарушении покрытия? Составьте уравнения анодного и катодного процессов. Приведите схемы образующихся гальванических элементов.

17.3. Изделие из алюминия склепано медью. Какой из металлов будет подвергаться коррозии с водородной деполяризацией, если эти металлы попадут в кислую среду (НСl)? Составьте уравнения происходящих при этом процессов, приведите схему образующегося гальванического элемента. Определите продукты коррозии.

17.4. Составьте уравнения анодного и катодного процессов с кислородной и водородной деполяризацией при коррозии пары магний – свинец. Какие продукты коррозии образуются в первом и во втором случаях?

17.5. Приведите по одному примеру катодного и анодного покрытия для кобальта. Составьте уравнения катодных и анодных процессов во влажном воздухе и в растворе соляной кислоты при нарушении целостности покрытия.

17.6. К какому типу покрытий относятся олово на меди и на железе? Какие процессы будут протекать при атмосферной коррозии указанных пар в нейтральной среде? Напишите уравнения катодных и анодных реакций.

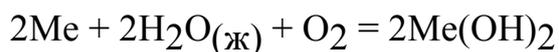
17.7. Медное изделие покрыли серебром. К какому типу относится такое покрытие – к анодному или катодному? Составьте уравнения электродных процессов коррозии этого изделия при нарушении целостности покрытия во влажном воздухе и в растворе соляной кислоты. Приведите схемы образующихся при этом гальванических элементов.

17.8. В воду, содержащую растворенный кислород, опустили никелевую пластинку и никелевую пластинку, частично покрытую медью. В каком случае процесс коррозии никеля происходит интенсивнее? Почему? Составьте уравнения анодного и катодного процессов для пластинки покрытой медью.

17.9. Какой металл целесообразнее выбрать для протекторной защиты железного изделия: цинк, никель или кобальт? Почему? Составьте уравнения анодного и катодного процессов атмосферной коррозии таких изделий. Каков состав продуктов коррозии?

17.10. Железо покрыто хромом. Какой из металлов будет корродировать в случае нарушения поверхностного слоя покрытия при атмосферной коррозии? Какое это покрытие катодное или анодное? Составьте схему процессов, происходящих на электродах образующегося гальванического элемента с кислородной деполяризацией.

17.11. Рассчитайте энергию Гиббса реакции



и определите, какой из металлов – магний или медь, интенсивнее будет корродировать во влажном воздухе. Стандартные энергии Гиббса образования $\Delta_f G^0$ $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ соответственно равны $-833,7$; $-356,9$; $-237,3$ кДж/моль

17.12. Какой из металлов – алюминий или золото, будет подвергаться коррозии во влажном воздухе по уравнению: $4\text{Me} + 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} + 3\text{O}_2 = 4\text{Me}(\text{OH})_3$.

Ответ обоснуйте, рассчитав энергию Гиббса реакции. Стандартные энергии Гиббса образования $\Delta_f G^0$ $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Au}(\text{OH})_3$, $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ соответственно равны $-1139,7$; $-289,9$; $-237,3$ кДж/моль.

17.13. Какие из перечисленных металлов могут быть использованы для протекторной защиты железного изделия в присутствии электролита, содержащего растворенный кислород в нейтральной среде: алюминий, хром, серебро, кадмий? Приведите уравнения анодного и катодного процессов атмосферной коррозии таких изделий. Каков состав продуктов коррозии?

17.14. Изделие из хрома спаяно свинцом. Какой из металлов будет корродировать при попадании такого изделия в кислотную среду (НС1)? Приведите уравнения анодного и катодного процессов и образующиеся продукты коррозии.

17.15. Составьте уравнения анодного и катодного процессов, происходящих при коррозии железа, покрытого серебром, во влажном воздухе и в кислой среде. Определите тип покрытия – анодное или катодное? Какие продукты образуются в результате коррозии?

17.16. Какие металлы могут быть использованы в качестве анодного покрытия сплава Zn-Cd? Приведите уравнения анодного и катодного процессов при коррозии такого сплава во влажном воздухе в отсутствие анодного покрытия.

17.17. Приведите уравнения анодного и катодного процессов при коррозии сплава Fe-Sn во влажном воздухе и в кислой среде. Определите продукты коррозии.

17.18. Приведите уравнения анодного и катодного процессов, происходящих при коррозии сплава Al-Ni в атмосфере влажного воздуха и в кислой среде (HCl). Определите продукты коррозии.

17.19. Хромовую пластинку и пластинку из хрома, частично покрытую серебром, поместили в раствор соляной кислоты. В каком случае процесс коррозии хрома протекает более интенсивно? Почему? Приведите уравнения соответствующих процессов.

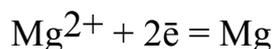
17.20. Составьте уравнения самопроизвольно протекающих реакций при атмосферной коррозии цинка и олова, находящихся в контакте. Приведите схему образующегося гальванического элемента.

18. Электролиз

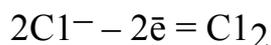
Электролиз – совокупность процессов, происходящих при прохождении постоянного электрического тока через электрохимическую систему, состоящую из двух электродов и расплава или раствора электролита.

Сущность электролиза заключается в том, что при пропускании тока через раствор или расплав электролита положительно заряженные ионы перемещаются к катоду (отрицательному электроду), а отрицательно заряженные – к аноду (положительному электроду). Достигнув электродов, ионы разряжаются: у анода восстановитель отдает электроны (в сеть) и окисляется; у катода окислитель присоединяет электроны (из сети) и восстанавливается.

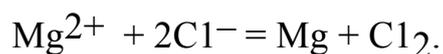
Например, при прохождении электрического тока через расплав $MgCl_2$ катионы магния под действием электрического поля движутся к катоду и восстанавливаются на нем до металла:



Анионы хлора перемещаются к аноду и окисляются на нем с образованием молекул газообразного хлора:



Суммарный процесс, протекающий при электролизе, выражается уравнением окислительно-восстановительной реакции:



При электролизе водных растворов, кроме ионов электролита в окислительно-восстановительном процессе принимают участие молекулы воды.

На катоде молекулы воды могут восстанавливаться:



а на аноде – окисляться



Характер *катодного процесса* при электролизе водных растворов определяется стандартного электродного потенциала металла (табл. 14.1). На катоде в первую очередь восстанавливаются катионы, имеющие наибольшее значение электродного потенциала. Если катионом электролита является металл, электродный потенциал которого значительно более отрицательный, чем $-0,41 \text{ В}$, то на катоде металл восстанавливаться не будет, а произойдет восстановление молекул воды. Эти металлы расположены в ряду напряжений от Li по Al включительно. Если катионом электролита является металл, электродный потенциал которого значительно положительнее, чем $-0,41 \text{ В}$, то из нейтрального раствора такого электролита на катоде будет восстанавливаться металл. Такие металлы находятся в ряду напряжений вблизи водорода (примерно от олова и после него). В случае ионов металлов, имеющих значения потенциала близкие к $-0,41 \text{ В}$ (Zn, Cr, Fe, Cd, Ni), в зависимости от концентрации электролита и условий электролиза, возможно как восстановление металла, так и выделение водорода, а нередко и их совместный разряд.

На аноде в первую очередь осуществляется окисление наиболее сильных восстановителей – ионов, имеющих меньшее значение электродного потенциала.

Различают электролиз с инертным (нерастворимым) анодом и электролиз с активным (растворимым) анодом.

Инертный анод (графит, уголь, платина) не претерпевает окисления в ходе электролиза. При электролизе водных растворов щелочей,

кислородсодержащих кислот (HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4) и их солей (нитраты, сульфаты, ортофосфаты и др.), а также фтороводорода и фторидов на нем происходит электрохимическое окисление воды.

Если анионы электролита бескислородны (Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-}), то они и разряжаются на аноде в ходе электролиза. Например, $2\text{Cl}^- - 2\bar{e} = \text{Cl}_2$.

Активный анод изготовлен из материала, который при электролизе может окисляться по схеме: $\text{M}^0 - n\bar{e} = \text{M}^{n+}$.

Рассмотрим несколько случаев электролиза водных растворов солей.

Электролиз раствора CuCl_2 с инертным анодом

В водном растворе хлорид меди (II) диссоциирует: $\text{CuCl}_2 = \text{Cu}^{2+} + 2\text{Cl}^-$. Стандартный электродный потенциал меди (II) (+0,337 В) существенно выше значения потенциала восстановления ионов водорода из воды (-0,41 В). Поэтому на катоде будет происходить разряд ионов Cu^{2+} и выделение металлической меди. На аноде будут окисляться хлорид-анионы.

Катод $\leftarrow \text{Cu}^{2+}, \text{H}_2\text{O}$

Анод $\leftarrow \text{Cl}^-, \text{H}_2\text{O}$

Катодный процесс: $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cu}$

Анодный процесс: $2\text{Cl}^- - 2\bar{e} = \text{Cl}_2$

Продукты электролиза – Cu и Cl_2 .

Электролиз раствора KNO_3 с инертным анодом

В водном растворе нитрат калия диссоциирует: $\text{KNO}_3 = \text{K}^+ + \text{NO}_3^-$. Стандартный электродный потенциал калия (-2,924 В) значительно ниже значения потенциала восстановления ионов водорода из воды (-0,41 В). Поэтому катионы K^+ не будут восстанавливаться на катоде. Кислородсодержащие анионы NO_3^- не будут окисляться на аноде. В этом случае на катоде и на аноде восстанавливаются и окисляются молекулы воды. При этом в катодном пространстве будут накапливаться ионы OH^- , образующие с ионами K^+ щелочь KOH. В анодном пространстве

накапливаются ионы H^+ , образующие с ионами NO_3^- кислоту HNO_3 .

Катод $\leftarrow K^+, H_2O$

Анод $\leftarrow NO_3^-, H_2O$.

На катоде: $2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^-$ На аноде: $2H_2O - 4e^- = 4H^+ + O_2$

Продукты электролиза – H_2 и O_2 .

У катода: $K^+ + OH^- = KOH$

У анода: $H^+ + NO_3^- = HNO_3$

Электролиз раствора $NiSO_4$ с никелевым анодом

В водном растворе сульфат никеля диссоциирует: $NiSO_4 = Ni^{2+} + SO_4^{2-}$.

В этом случае окислению подвергается анод, а на катоде процесс протекает так же, как и при электролизе растворов с инертным анодом:

Катод $\leftarrow Ni^{2+}, H_2O$

Анод $\leftarrow SO_4^{2-}, H_2O, Ni$

Катодный процесс: $Ni^{2+} + 2e^- = Ni$

Анодный процесс: $Ni - 2e^- = Ni^{2+}$

Законы электролиза

1. *Количество вещества, испытавшего электрохимические превращения на электроде, прямо пропорционально количеству прошедшего электричества. При превращении одного моля эквивалентов вещества на электроде через него проходит 96500 Кл электричества.*

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

Первый и второй законы электролиза описываются объединенным уравнением: $m = \frac{M_{\text{ЭК}}}{z} \cdot Q$, где $Q = I \cdot t$

m – масса вещества, выделившегося на электроде (г), $M_{\text{ЭК}}$ – молярная масса эквивалентов вещества, выделившегося на электроде (г/моль); Q – количество электричества, прошедшее через электролит (Кл); I – сила тока (А), t – время электролиза (с).

Если на электродах выделяются газы, то можно воспользоваться

формулой: $V_{\text{газа}}$



где $V_{\text{газа}}$ – объем газа, выделившегося на электроде (л), $V_{\text{ЭК}}$ (газа) – объем 1 моль эквивалентов газа, выделившегося на электроде (л).

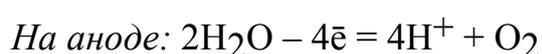
Выход по току – выраженное в процентах отношение массы вещества, фактически выделившегося на электроде, к теоретически вычисленному ее значению.



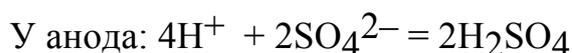
Примеры решения задач

Пример 18.1. Сколько граммов никеля выделится на катоде при пропускании через раствор сернокислого никеля NiSO_4 тока силой 5 А в течение 10 мин? Приведите схемы электродных процессов, протекающих при электролизе с инертным анодом. Определите продукты электролиза.

Решение. В водном растворе сульфат никеля (II) диссоциирует: $\text{NiSO}_4 = \text{Ni}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$. Стандартный электродный потенциал никеля ($-0,250$ В) выше значения потенциала восстановления ионов водорода из воды ($-0,41$ В). Поэтому на катоде будет происходить разряд ионов Ni^{2+} и выделение металлического никеля. При электролизе сернокислых солей на инертном аноде происходит электрохимическое окисление воды с выделением кислорода.



Продукты электролиза – Ni и O_2 ,



Молярная масса эквивалентов никеля (мол. масса атомов – 58,71 г/моль) равняется $58,71 / 2 = 29,36$ г/моль. Подставляя это значение, а также силу тока

и время электролиза (в секундах) в формулу $m = \frac{M_{\text{эк}} \cdot I \cdot t}{96500}$, получаем искомую

массу никеля: $m = (29,36 \cdot 5 \cdot 600) / 96500 = 0,91$ г.

Пример 18.2. Сколько времени нужно пропускать через раствор кислоты ток силой 10 А, чтобы получить 5,6 л водорода (при н. у.)?

Решение. Продукт электролиза представляет собой газообразное вещество, поэтому для решения воспользуемся уравнением $V_{\text{газа}} = \frac{I \cdot t}{4F} \cdot V_{\text{моль}}$. Так как

1 моль эквивалентов водорода занимает при нормальных условиях объем 11,2 л, то искомое количество времени прохождения тока:

$$t = \frac{V_{\text{газа}} \cdot 4F}{I \cdot V_{\text{моль}}} = \frac{5,6 \cdot 4 \cdot 96500}{10 \cdot 11,2} = 4825 \text{ с} = 1 \text{ ч } 20 \text{ мин } 25 \text{ с}.$$

Пример 18.3. При проведении электролиза водного раствора хлорида двухвалентного металла затрачено 3561 Кл электричества. В результате процесса на катоде выделилось 2,19 г этого металла. Определите металл, водный раствор хлорида которого подвергли электролизу. Приведите схему электродных процессов. Определите продукты электролиза.

Решение. Находим молярную массу эквивалентов металла:

$$M_{\text{эк}} = \frac{m}{\frac{Q}{4F}} = 59,347 \text{ г/моль.}$$
 Умножая эту величину на 2

(валентность металла) получаем 118,69 г/моль, что соответствует молярной массе атомов олова. Следовательно, электролизу подвергли раствор SnCl_2 . В

водном растворе хлорид олова (II) диссоциирует: $\text{SnCl}_2 = \text{Sn}^{2+} + 2\text{Cl}^-$.

Стандартный электродный потенциал олова (II) (-0,136 В) существенно выше значения потенциала восстановления ионов водорода из воды (-0,41 В).

Поэтому на катоде будет происходить разряд ионов Sn^{2+} и выделение металлического олова. На аноде будут окисляться анионы хлора.



Продукты электролиза – Sn и Cl₂.

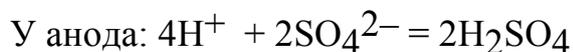
Пример 18.4. При электролизе раствора CuSO₄ на угольном аноде выделилось 350 мл кислорода при нормальных условиях. Сколько граммов меди выделилось на катоде? Приведите уравнения электродных процессов, определите продукты электролиза.

Решение. В водном растворе сульфат меди(II) диссоциирует по схеме: CuSO₄ = Cu²⁺ + SO₄²⁻. Электродный потенциал меди (+0,337 В) значительно больше потенциала восстановления ионов водорода из воды (–0,41 В). Поэтому на катоде происходит процесс восстановления ионов Cu²⁺. При электролизе водных растворов сульфат-анионы не окисляются на аноде. На нем происходит окисление воды.



O₂.

Продукты электролиза – Cu и O₂.



Один моль эквивалентов кислорода при н.у. занимает объем 5,6 л. Следовательно, 350 мл составляют $0,35 / 5,6 = 0,0625$ моль. Столько же молей эквивалентов выделилось на катоде. Отсюда, масса меди $m = \quad \cdot 0,0625 = 1,98$ г.

Пример 18.5. Будут ли, и в какой последовательности, восстанавливаться на катоде одновременно присутствующие в растворе (в равных концентрациях) ионы Al³⁺, Ni²⁺, Sn²⁺, Au³⁺ и Mg²⁺? Напряжение достаточно для выделения любого металла.

Решение. На катоде сначала восстанавливаются катионы, имеющие большее значение электродного потенциала (табл. 8.1). Поэтому, в первую очередь, на катоде будут восстанавливаться ионы Au³⁺ (+1,498 В), далее Sn²⁺ (–0,136 В) и, наконец, Ni²⁺ (–0,250 В). Ионы Al³⁺ (–1,662 В) и Mg²⁺ (–2,363 В),

имеющие значения электродного потенциала значительно отрицательнее потенциала восстановления ионов H^+ из воды ($-0,41 \text{ В}$), при электролизе водных растворов не восстанавливаются на катоде. При электролизе их солей протекает восстановление молекул воды: $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$.

Задачи

18.1. Водный раствор, содержащий смесь нитратов серебра, калия, цинка с одинаковыми концентрациями, подвергли электролизу. Укажите значение молярной массы вещества, которое будет восстанавливаться на катоде в первую очередь. Приведите уравнения электродных процессов, происходящих на графитовых электродах для всех солей.

18.2. При электролизе водных растворов каких из приведенных ниже веществ на катоде выделяется только металл: хлорид бария, хлорид меди (II), иодид калия, нитрат серебра, сульфид натрия? Приведите соответствующие уравнения электродных процессов.

18.3. При электролизе водных растворов каких из приведенных ниже веществ на катоде выделяется только водород: хлорид калия, хлорид никеля (II), бромид кальция, нитрат серебра, иодид натрия? Приведите соответствующие уравнения электродных процессов.

18.4. Среди приведенных ниже соединений укажите вещества, продукты электролиза которых одинаковы как для растворов, так и для расплавов: фторид серебра, хлорид меди (II), иодид калия, гидроксид натрия. Приведите соответствующие уравнения электродных процессов.

18.5. Сколько граммов меди выделилось на катоде при электролизе раствора CuSO_4 в течение 40 мин при силе тока 1,2 А? Приведите уравнения электродных процессов. (*Ответ:* 0,948 г).

18.6. Для выделения 1,75 г некоторого металла из раствора его соли потребовалось пропускать ток силой 1,8 А в течение 1,5 ч. Вычислите молярную массу эквивалентов металла. (*Ответ:* 17,37 г/моль).

18.7. При электролизе раствора CuCl_2 на аноде выделилось 560 мл газа (условия нормальные). Найдите массу меди, выделившейся на катоде.

Приведите уравнения электродных процессов. (*Ответ:* 1,59 г).

18.8. При электролизе в течение 1 ч водного раствора нитрата висмута $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ на катоде выделилось 14 г висмута. Выход по току составляет 94%. Вычислите силу тока. (*Ответ:* 5,73 А).

18.9. Через электролизеры с водными растворами нитрата ртути (II) и нитрата серебра пропустили одинаковое количество электричества. При этом выделилась ртуть массой 401,2 г. Чему равна масса выделившегося серебра? Приведите уравнения электродных процессов. (*Ответ:* 432 г).

18.10. При электролизе водного раствора SnCl_2 на аноде выделилось 4,48 л хлора (условия нормальные). Найдите массу выделившегося на катоде олова. Приведите уравнения электродных процессов. (*Ответ:* 23,74 г).

18.11. Сколько минут следует пропускать ток силой 0,5 А через раствор нитрата серебра для выделения 0,27 г серебра? Приведите уравнения электродных процессов. (*Ответ:* 8 мин).

18.12. При какой силе тока можно получить на катоде 0,5 г никеля, подвергая электролизу раствор сульфата никеля в течение 25 мин? (*Ответ:* 1,1 А).

18.13. Раствор содержит ионы Fe^{3+} , Cu^{2+} , Sn^{2+} в одинаковой концентрации. В какой последовательности эти ионы будут выделяться при электролизе, если напряжение достаточно для выделения любого металла? Ответ обосновать.

18.14. При электролизе раствора AgNO_3 в течение 50 мин при силе тока 3 А на катоде выделилось 9,6 г серебра. Определите выход серебра в процентах от теоретически возможного. Приведите уравнения электродных процессов. (*Ответ:* 95,4%).

18.15. Какие вещества и в каком объеме можно получить при нормальных условиях на нерастворимом аноде при электролизе водного раствора КОН, если пропустить ток силой 13,4 А в течение 2 ч? Приведите уравнения электродных процессов. (*Ответ:* 1,2 л; 5,6 л).

18.16. Сколько времени потребуется для выделения на катоде 4 г вещества при электролизе расплава хлорида кальция при токе силой 1 А? Приведите уравнения электродных процессов. (*Ответ:* 5,36 ч).

18.17. Через водный раствор сульфата цинка пропущено 8407 Кл электричества. При этом на катоде выделилось 1,9 г цинка. Рассчитайте катодный выход цинка по току. Приведите уравнения электродных процессов. (Ответ: 67%).

18.18. Вычислите объем кислорода (нормальные условия), выделившегося у анода при электролизе водного раствора сульфата меди, если сила тока составляла 5 А, а продолжительность электролиза 1 ч. (Ответ: 1,04 л).

18.19. Вычислите количество электричества, которое необходимо пропустить через раствор хлорида натрия, чтобы получить 1 т гидроксида натрия. Приведите схемы электродных процессов. (Ответ: $2412,5 \cdot 10^9$ Кл).

18.20. При электролизе водного раствора CuCl_2 с медным анодом масса анода уменьшилась на 1,4 г. Определите расход электричества при этом, если выход по току составляет 73%. Составьте уравнения электродных процессов, определите продукты электролиза. (Ответ: 5825 Кл).

Библиографический список

1. Глинка Н. Л. Общая химия. – М.: Интеграл-Пресс, 2007. –728 с.

3. Приложение

Таблица 1. Стандартные энтальпии образования $\Delta_f H^0_{298}$, энтропии S^0_{298} и энергии Гиббса образования $\Delta_f G^0_{298}$ некоторых веществ при 298 К (25 °С)

Вещество	$\Delta_f H^0_{298}$ кДж/моль	S^0_{298} Дж/моль·К	$\Delta_f G^0_{298}$ кДж/моль
Al (к)	–	28,32	–
Al ₂ O ₃ (к)	–1676	50,9	–1580
C(графит)	–	5,7	–
CO (г)	–110,5	197,5	–137,1
CO ₂ (г)	–393,5	213,7	–394,4
CH ₄ (г)	–74,9	186,2	–50,8
C ₂ H ₂ (г)	226,8	200,8	209,2
C ₂ H ₄ (г)	52,3	219,4	68,1

CH ₃ OH (ж)	-238,6	126,8	-166,23
C ₂ H ₅ OH (г)	-235,3	278	-167,4
CaCO ₃ (к)	-1207,1	92,9	-1128,7
CaO (к)	-635,5	39,7	-604,4
CaC ₂ (к)	-62,7	70,3	-67,8
Ca(OH) ₂ (к)	-986,2	83,4	-898,5
CuO (к)	-162	42,6	-129,4
Fe (к)	-	27,2	-
FeO (к)	-264,8	58,8	-244,3
Fe ₂ O ₃ (к)	-822,2	89,9	-740,8
H ₂ (г)	-	130,6	-
H ₂ O (г)	-241,8	188,7	-228,6
H ₂ O (ж)	-285,8	70,1	-237,3
H ₃ PO ₄ (к)	-1279,9	110,5	-1119,9
NH ₃ (г)	- 46,2	192,6	-16,7
NH ₄ NO ₃ (к)	-365,7	151,1	-183,9
NO (г)	90,3	210,6	86,7
NO ₂ (г)	33,5	240,4	51,84
N ₂ O(г)	82,1	220	104,2
O ₂ (г)	-	205	-
PCl ₃ (г)	-277	311,7	-286,3
PCl ₅ (г)	-369,4	324,6	-362,9
P ₂ O ₅ (к)	-1492	114,5	-1348,8
Pb (к)	-	64,9	-
PbO (к)	-217,3	69,5	-188,5
PbO ₂ (к)	-276,6	76,4	-219

Таблица 2. Растворимость солей и оснований в воде (**Р** – растворимое, **М** – малорастворимое, **Н** – практически нерастворимое вещество, **прочерк** – означает, что вещество не существует или разлагается водой)

Катион ы	Анионы										
	OH ⁻	Cl ⁻	S ²⁻	NO ₃ ⁻	SO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻	CrO ₄ ²⁻	SiO ₃ ²⁻	PO ₄ ³⁻	CH ₃ COO ⁻
NH ₄ ⁺	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	-	Р	Р
Li ⁺	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Р
Na ⁺	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
K ⁺	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
Ag ⁺	-	Н	Н	Р	Н	М	Н	Н	-	Н	Р
Mg ²⁺	М	Р	М	Р	М	Р	Н	Р	Н	Н	Р
Ca ²⁺	М	Р	М	Р	Н	М	Н	М	Н	Н	Р
Ba ²⁺	Р	Р	Р	Р	Н	Н	М	Н	Н	Н	Р
Zn ²⁺	Н	Р	Н	Р	Н	Р	Н	Н	Н	Н	Р
Hg ²⁺	-	Р	Н	Р	Н	Р	-	Н	-	Н	Р
Pb ²⁺	Н	М	Н	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Р
Cu ²⁺	Н	Р	Н	Р	Н	Р	Н	Н	-	Н	Р
Fe ²⁺	Н	Р	Н	Р	Н	Р	Н	-	Н	Н	Р
Fe ³⁺	Н	Р	-	Р	-	Р	-	-	Н	Н	-
Al ³⁺	Н	Р	-	Р	-	Р	-	-	Н	Н	Р

