

Министерство образования и науки РФ
Иркутский государственный технический университет

ХИМИЯ

Методические указания по выполнению контрольных работ

Издательство
Иркутского государственного технического университета

2013

УДК 546

ХИМИЯ : метод. указания по выполнению контрольных работ / сост.: В.И. Дударев, Ю.Н. Пожидаев, А.А. Кузнецова, О.В. Лебедева, Е.Г. Филатова. – Иркутск : Изд-во ИрГТУ, 2013. – 142 с

Методические указания соответствуют требованиям ФГОС-3 технических направлений и специальностей

Включены общий методический подход, программа, краткое теоретическое обоснование, рекомендации по решению типовых задач, контрольные задания по наиболее важным разделам курса химии, справочный материал.

Предназначены для студентов бакалавриата и специалитета заочной формы обучения технических направлений и специальностей.

Рецензент: д-р хим. наук, профессор, зав. кафедрой химии Иркутского государственного университета путей сообщения

Н.А. Корчевин

Иркутский государственный
технический университет, 2013

Оглавление

Общие методические указания	4
Программа.....	5
Библиографический список.....	8
Контрольная работа 1	9
1. Важнейшие классы неорганических соединений	9
2. Эквивалент. Закон эквивалентов.....	16
3. Строение атома.....	22
4. Периодическая система элементов Д.И. Менделеева.....	30
5. Энергетика и направление химических процессов ..	36
6. Химическая кинетика и равновесие.....	42
7. Ионно-молекулярные реакции обмена	49
8. Способы выражения концентрации растворов	55
Контрольная работа 2	62
9. Окислительно-восстановительные реакции	62
10. Электродные потенциалы. Гальванические элементы.....	66
11. Электролиз.....	73
12. Металлы	81
13. Коррозия и защита металлов	93
14. Неметаллы.	96
15. Полимеры и пластмассы	106
16. Идентификация веществ.....	122
Приложение А. Таблица вариантов контрольных заданий.....	133
Приложение Б. Стандартные термодинамические величины	138
Приложение В. Таблица растворимости веществ.....	139
Приложение Г. Периодическая система элементов Д.И. Менделеева.....	140-141

Общие методические указания

Изучение химии как общеобразовательной дисциплины направлено на получение базовых знаний и формирование научного мировоззрения студентов. Знание химии необходимо им для последующего усвоения ряда общетехнических и специальных дисциплин, а также для понимания возможностей, предоставляемых химией при решении конкретных технических задач.

В процессе изучения химии студенты получают современное научное представление о веществе как одном из видов материи, о механизмах и способах превращения одних веществ в другие. При этом они должны прочно усвоить основные химические понятия, законы и теории, овладеть методологией химических расчетов, выработать навыки самостоятельного выполнения химических экспериментов и обобщения наблюдаемых явлений.

Основной вид учебных занятий студентов заочного обучения – самостоятельная работа над учебным материалом. В курсе химии она складывается из следующих элементов: посещение лекций; изучение дисциплины по учебникам и учебным пособиям; индивидуальные консультации; выполнение контрольных работ; выполнение лабораторных работ и представление отчетов по ним; сдача экзамена по всему курсу.

Настоящее методическое пособие составлено в соответствии с действующей программой и призвано помочь студентам заочного обучения при самостоятельном изучении курса. Приступая к работе над пособием, студенту рекомендуется внимательно ознакомиться с содержанием программы по каждой теме, после чего приступить к изучению материала по предлагаемым в списке литературы учебникам и учебным пособиям.

Каждый студент должен выполнить 2 контрольные работы, охватывающие весь курс дисциплины. В данном пособии приведено 100 вариантов контрольных заданий. Каждый студент выполняет 2 контрольные работы своего варианта. Номер варианта определяется по двум последним цифрам номера студенческого билета. Например, номер студенческого билета 05040143, две последние цифры 43, им соответствует вариант контрольного задания 43. Таблица вариантов контрольных заданий приведена в конце пособия (прил. А).

К выполнению контрольных работ следует приступать только тогда, когда будет усвоена определенная часть курса и тщательно проработаны методические указания к решению типовых задач по соответствующей теме, приведенные в данном пособии. При оформлении контрольных работ необходимо придерживаться следующих правил:

- Обе контрольные работы могут быть выполнены в ученической тетради, на обложке которой необходимо указать свои ФИО, шифр и вариант работы;
- Работа должна быть написана ручкой разборчиво, без сокращений.

На каждой странице следует оставлять поля для замечаний преподавателя;

– К каждой задаче необходимо списать ее условие, а затем дать краткий, но исчерпывающий ответ (при решении задач нужно приводить весь ход решения и математические преобразования; в конце работы приводится список использованной литературы, ставится дата и подпись);

– Оформление контрольных работ на компьютере не рекомендуется.

Получив от преподавателя проверенную контрольную работу, следует исправить ошибки с учетом его замечаний. Если контрольная работа не зачтена, она должна быть выполнена повторно в соответствии с указанием преподавателя и представлена на рецензирование вместе с незачтенной работой.

К сдаче экзамена допускаются студенты, которые выполнили две контрольные работы по всему изучаемому курсу химии и получили по ним зачет, проделали лабораторные работы, предусмотренные программой, и представили отчеты по ним.

Программа

Настоящая программа по химии составлена в соответствии с Государственными образовательными стандартами высшего профессионального образования по техническим направлениям и соответствует требованиям, предъявляемым к подготовке бакалавров и специалистов технических направлений и специальностей.

Введение

Химия как часть естествознания – наука о веществах и их превращениях. Понятие о материи, веществе и поле. Связь химии с другими науками. Значение химии в формировании мышления, в изучении природы и развитии техники.

1. Вещества простые и сложные

Классификация неорганических веществ. Физические и химические свойства основных типов простых и сложных веществ.

2. Основные законы и понятия химии

Закон сохранения массы и энергии. Стехиометрические законы. Атомные и молекулярные массы. Количество вещества. Молярная масса и молярный объем вещества. Эквивалент. Молярная масса эквивалентов. Закон эквивалентов.

3. Строение атома

Основные сведения о строении атома. Состав атомных ядер. Современное понятие о химическом элементе. Электронные оболочки атомов. Двойственная природа электрона. Уравнение де Бройля. Атомная орбиталь. Квантовые числа. Распределение электронов в многоэлектронных атомах. Принцип минимума энергии и правило Клечковского; принцип Паули; правило Хунда. Электронные конфигурации атомов и ионов. Основное и возбужденное состояние атомов.

4. Периодический закон и периодическая система

Д. И. Менделеева

Периодический закон и физический смысл периодичности. Структура периодической системы элементов и ее связь с электронным строением атомов. *s*-, *p*-, *d*-, *f*- элементы. Периодические свойства элементов – энергия ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность. Их изменение в периодах и группах периодической системы. Окислительно-восстановительные свойства элементов.

5. Энергетика и направление химических процессов

Тепловые эффекты химических реакций. Экзо- и эндотермические реакции. Внутренняя энергия и энтальпия. Стандартное состояние вещества. Термодинамика. Термодинамические законы и уравнения. Энтальпия образования химических соединений. Энтропия и ее изменение при химических процессах. Энергия Гиббса и направление самопроизвольного протекания химических реакций.

6. Химическая кинетика и равновесие

Гомогенные и гетерогенные системы. Скорость химической реакции. Факторы, влияющие на скорость реакции. Зависимость скорости химической реакции от концентрации, закон действия масс. Зависимость скорости реакции от температуры, правило Вант-Гоффа. Скорость реакции в гетерогенных системах. Ускорение химических реакций. Катализ гомогенный и гетерогенный. Необратимые и обратимые реакции. Химическое равновесие. Константа равновесия и ее связь с термодинамическими функциями. Смещение химического равновесия. Принцип Ле Шателье.

7. Растворы

Определение и классификация растворов. Растворы электролитов и неэлектролитов. Теория электролитической диссоциации. Диссоциация кислот, оснований, солей. Степень диссоциации. Сильные и слабые электролиты. Ионно-молекулярные уравнения. Электролитическая диссоциация воды. Водородный показатель. Гидролиз солей. Расчет концентрации растворов.

8. Окислительно-восстановительные реакции

Степень окисления элементов. Важнейшие восстановители и окислители. Окислительно-восстановительная двойственность. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций. Типы окислительно-восстановительных реакций.

9. Электродные потенциалы. Гальванические элементы

Равновесие на границе металл-раствор. Электродный потенциал. Стандартный водородный электрод. Ряд напряжений металлов. Уравнение Нернста. Химические источники электрического тока. Гальванические элементы. ЭДС гальванических элементов. Аккумуляторы.

10. Электролиз

Электролиз как окислительно-восстановительный процесс. Электролиз водных растворов и расплавов солей. Катодные и анодные процессы. Законы электролиза. Выход по току.

11. Металлы

Общая характеристика металлов. Положение металлов в периодической системе Д. И. Менделеева. Получение и применение металлов. Физические и химические свойства металлов.

12. Коррозия и защита металлов

Определение и классификация коррозионных процессов. Химическая коррозия. Электрохимическая коррозия. Защита металлов от коррозии – легирование, защитные неметаллические и металлические покрытия, электрохимическая защита. Изменение свойств коррозионной среды. Ингибиторы коррозии.

13. Неметаллы

Общая характеристика неметаллов. Положение неметаллов в периодической системе Д. И. Менделеева. Получение и применение неметаллов. Физические и химические свойства неметаллов.

14. Углерод. Углеводороды. Пластмассы.

Общая характеристика углерода. Получение и применение углерода. Физические и химические свойства углерода. Общая характеристика и классификация углеводородов. Получение, свойства, применение углеводородов. Полимеры и пластмассы - общая характеристика, получение и применение.

15. Идентификация веществ

Качественный и количественный анализ веществ. Аналитический сигнал и его виды. Химический, физико-химический и физический анализ веществ.

Примерный перечень лабораторных работ

1. Определение молярной массы эквивалентов металлов.
2. Определение теплоты реакции нейтрализации.
3. Скорость химических реакций.
4. Химическое равновесие.
5. Реакции обмена в растворах электролитов.
6. Гидролиз солей.
7. Окислительно-восстановительные реакции.
8. Коррозия и защита металлов.
9. Электролиз.
10. Химические свойства металлов.
11. Химические свойства неметаллов.
12. Качественный анализ солей.

Библиографический список

1. Глинка Н.Л. Общая химия. – М. : КНОРУС, 2011. – 746 с.
2. Коровин Н.В. Общая химия. – М. : Высш. шк., 2009. – 556 с.
3. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии– М. : КНОРУС, 2012. – 240 с.
4. Артеменко А.И. Органическая химия. – М. : Высш. шк., 2005. – 604 с.
5. Васильев В.П. Аналитическая химия : В 2 кн. – М. : Дрофа., 2005. Кн.1– 366 с., Кн.2 – 383 с.
6. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. – М. : Высш. шк., 2008. – 742 с.
7. Краткий справочник физико-химических величин. /под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. – СПб : Изд-во Иван Федоров, 2002. – 238 с.

Ресурсы сети Интернет:

1. Каталог программного обеспечения по химии по следующим разделам: общая, неорганическая, аналитическая, физическая, квантовая химия, электрохимия, хроматография, химическая технология, химические игры. Всего программ в каталоге - 207. Режим доступа свободный: <http://chemicsoft.chat.ru/>
2. Информационно-справочная система «Термические Константы Веществ» . Электронная версия справочника "Термические константы веществ" разработана на базе справочного издания (Термические константы веществ: Вып. 1-10 / Отв. ред. В.П. Глушко.- М.: ВИНТИ, 1965-1992). Режим доступа свободный: <http://www.chem.msu.ru/rus/tkv/welcome.html> /
3. Информационно-справочный сервер образовательных ресурсов по химии. Режим доступа свободный: <http://www.Himhelp.ru>.
4. Электронные ресурсы по химии МГУ. Режим доступа свободный: [http:// www.Chem.msu.ru](http://www.Chem.msu.ru)
5. Электронная библиотека научных публикаций. Режим доступа подписной: <http://www.elibrary.ru>

Контрольная работа 1

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.

Формулы оксидов составляются с учетом валентности элементов и степени их окисления в соответствующем оксиде.

Степень окисления (с.о.) – это условный 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).

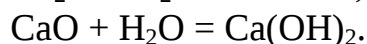
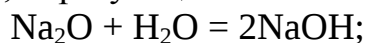
5. Алгебраическая сумма степеней окисления элементов в нейтральной молекуле равна нулю, в сложном ионе – заряду иона.

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

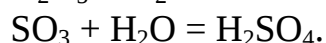
$$\begin{array}{lcl} \text{K}_2^{+1}\text{Cr}_2^x\text{O}_7^{-2} & 2 \cdot (+1) + 2x + 7(-2) = 0 & x = +6 \\ (\text{NO}_2^-) & x + 2(-2) = -1 & x = +3 \end{array}$$

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).

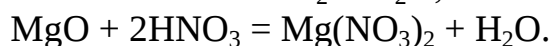
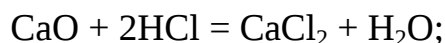
1. **Основные оксиды** щелочных и щелочно-земельных металлов взаимодействуют с **водой**, образуя щелочи:



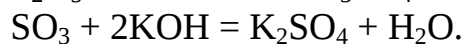
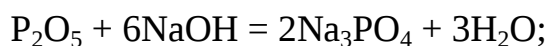
Кислотные оксиды, взаимодействуя с **водой**, образуют кислоты:



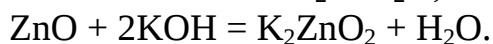
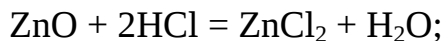
2. **Основные оксиды** взаимодействуют с **кислотами** с образованием соли и воды:



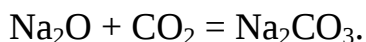
Кислотные оксиды взаимодействуют с **основаниями** с образованием соли и воды:



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



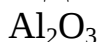
3. При взаимодействии **основных и кислотных оксидов** образуются соли:



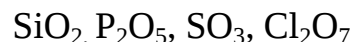
Характер оксида определяется природой элемента (металл или неметалл), его местом в периодической системе. **Неметаллы** образуют **кислотные оксиды**, **металлы** же образуют **основные, кислотные и амфотерные оксиды**. Тип оксида определяется также степенью окисления металла. Проследим за изменением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



основные



амфотерный



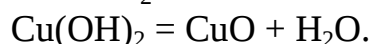
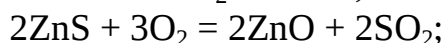
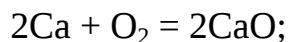
кислотные

Металлы натрия и магния 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:

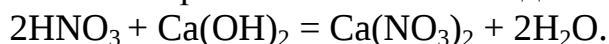
Основны е оксиды	Амфотерны е оксиды	Кислотны е оксиды
CrO	Cr ₂ O ₃	CrO ₃
MnO, Mn ₂ O ₃	MnO ₂	MnO ₃ , Mn ₂ O ₇
VO, V ₂ O ₃	VO ₂	V ₂ O ₅

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

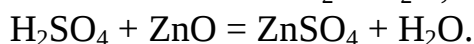
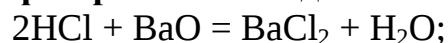


Кислоты – сложные вещества, состоящие из атомов водорода и кислотного остатка (H₂SO₄, HNO₃, HCl). Кислоты взаимодействуют:

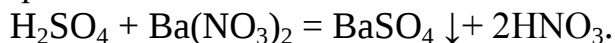
1. С **основаниями** с образованием соли и воды:



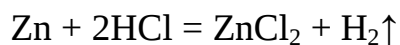
2. С **основными и амфотерными оксидами** с образованием соли и воды:



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 HNO_3 :

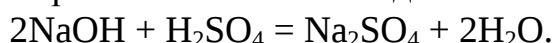


Одним из способов получения кислот является взаимодействие кислотного оксида с водой:

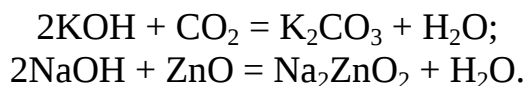


Основания – сложные вещества, состоящие из атомов металла, связанных с одной или несколькими гидроксильными группами (NaOH , KOH , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$). Основания взаимодействуют:

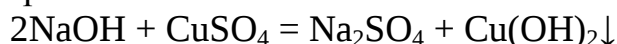
1. С **кислотами** с образованием соли и воды:



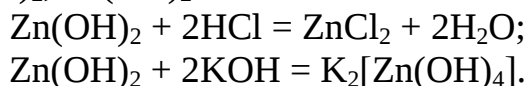
2. С **кислотными и амфотерными оксидами** с образованием соли и воды:



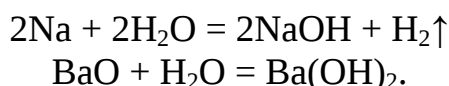
3. С **солями** с образованием новой соли и нового основания:



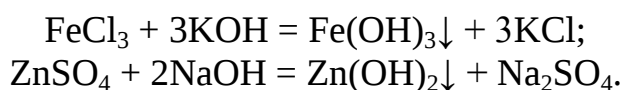
Гидроксиды металлов, которые взаимодействуют с кислотами и щелочами, называют **амфотерными**. К ним относятся: $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Be}(\text{OH})_2$, $\text{Sn}(\text{OH})_2$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$.



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

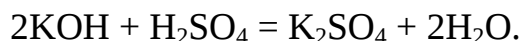


Нерастворимые в воде и амфотерные основания получают реакцией обмена:

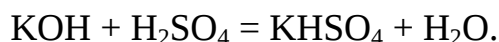


Соли – это продукты замещения водорода в кислоте на металл или гидроксильной группы в основании на кислотный остаток. Соли бывают средние, кислые, основные.

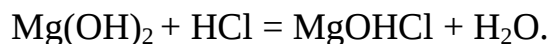
Средние соли (K_2SO_4 , Na_3PO_4 , MgCl_2) – это продукты полного замещения водорода в кислоте на металл:



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

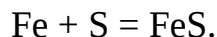


Основные соли (MgOHCl , $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$, FeOHCl_2) – это продукты неполного замещения гидроксильной группы в основании на кислотный остаток:

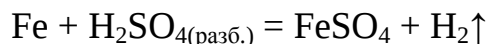


Средние соли получают:

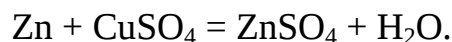
1. Взаимодействием металла неметаллом:



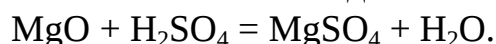
2. Взаимодействием металла с кислотой:



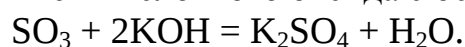
3. Взаимодействием металла с солью:



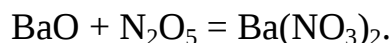
4. Взаимодействием основного оксида с кислотой:



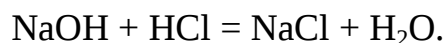
5. Взаимодействием кислотного оксида с основанием:



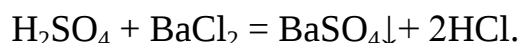
6. Взаимодействием основного и кислотного оксида:



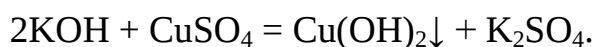
7. Взаимодействием основания с кислотой (реакция нейтрализации):



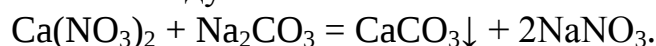
8. Взаимодействием кислоты с солью:



9. Взаимодействием основания с солью:

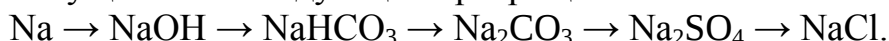


10. Взаимодействием между солями:



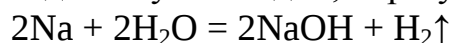
Примеры решения задач

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

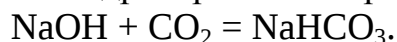


Решение.

Натрий взаимодействует с водой, образуя гидроксид натрия:



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



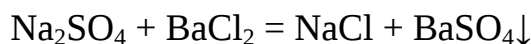
Карбонат натрия получается нагреванием гидрокарбоната натрия:



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



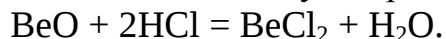
Раствор хлорида натрия можно получить, приливая раствор хлорида бария к раствору сульфата натрия:



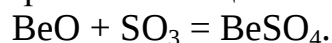
Пример 1.2. Напишите уравнения реакций, которые доказывают амфотерный характер оксида бериллия.

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

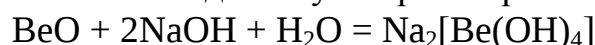
Оксид бериллия взаимодействует с растворами кислот, например:



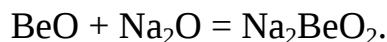
Эта реакция показывает, что BeO проявляет основные свойства. Для характеристики основных свойств можно также привести примеры других реакций оксида бериллия с веществами кислотного характера, например:



Оксид бериллия взаимодействует с растворами щелочей:

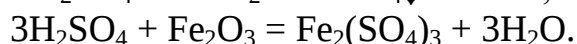
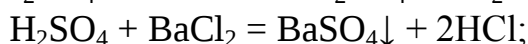
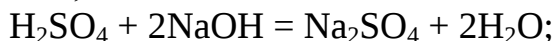


Эта реакция показывает проявление оксидом бериллия кислотных свойств. То же можно продемонстрировать реакцией с основным оксидом, например:



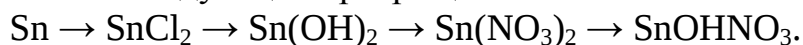
Пример 1.3. С какими из указанных ниже веществ будет взаимодействовать H_2SO_4 : CO_2 ; NaOH ; BaCl_2 ; HCl ; Fe_2O_3 . Напишите уравнения соответствующих реакций.

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 для самостоятельного решения

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

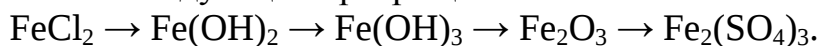


б) Какие из приведенных веществ будут взаимодействовать между собой:

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 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.

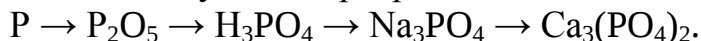
2. а) Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



б) Какие из приведенных оксидов будут растворяться в HCl :

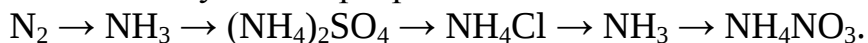
N_2O_5 ; SO_3 ; Al_2O_3 ; Cl_2O_7 ; ZnO ; K_2O ? Напишите уравнения соответствующих реакций.

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



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

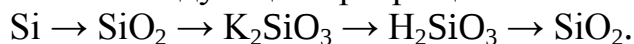
4. а) Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно осуществить следующие превращения:



б) Какие из приведенных оксидов растворяются в NaOH :

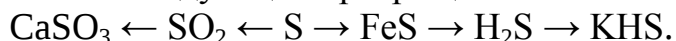
MgO ; Cr_2O_3 ; Na_2O ; CrO_3 ; CaO ; CO_2 ? Напишите уравнения соответствующих реакций.

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



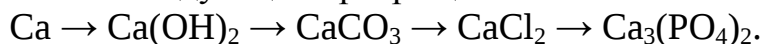
б) С какими из указанных ниже веществ может взаимодействовать раствор KOH : HI ; CuCl_2 ; SO_2 ; $\text{Ba}(\text{OH})_2$; PbO ? Напишите уравнения соответствующих реакций.

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



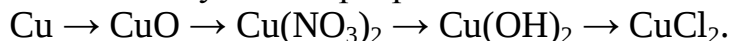
б) Составьте уравнения реакций между кислотами и основаниями, приводящих к образованию солей: K_2S ; $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$; Na_3PO_4 .

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



б) Составьте уравнения реакций между кислотами и основаниями, приводящих к образованию солей: NaNO_3 ; $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$; MgOHCl .

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

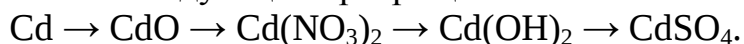


б) Между какими из приведенных пар веществ возможна реакция:

CO_2 и SO_2 ; LiOH и CO_2 ; P_2O_5 и CaO ; LiOH и KOH ; Li_2O и ZnO ; Li_2O и Na_2O ?

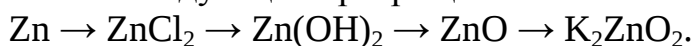
Напишите уравнения соответствующих реакций.

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



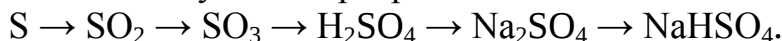
б) С какими из указанных ниже веществ может взаимодействовать серная кислота: HCl ; BaCl_2 ; MgO ; CO_2 ; NaOH ; ZnO ? Напишите уравнения соответствующих реакций.

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



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

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.

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



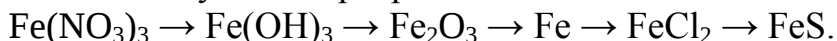
б) Докажите амфотерность оксида SnO , написав уравнения реакций взаимодействия его с HNO_3 и NaOH .

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



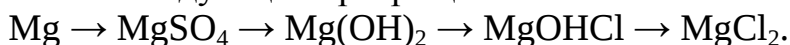
б) Какие из приведенных оксидов взаимодействуют с KOH : Na_2O ; CO_2 ; Al_2O_3 ; MgO ; Fe_2O_3 ; Mn_2O_7 ? Напишите уравнения соответствующих реакций.

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



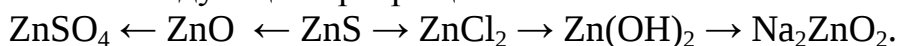
б) Как, используя простые вещества – кальций, фосфор и кислород, можно получить фосфат кальция? Напишите уравнения соответствующих реакций.

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 ; K_2S ; H_2S .

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



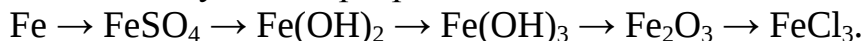
б) Напишите уравнения не менее четырех реакций, при помощи которых можно получить карбонат кальция.

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



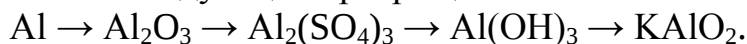
б) Напишите уравнения реакций, доказывающих амфотерный характер оксида свинца(II).

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



б) Могут ли находиться совместно в растворе: Ba(OH)_2 и FeCl_3 ; HCl и H_2S ; NaOH и HBr ; NaOH и KOH ; HCl и Na_2CO_3 ? Дайте обоснованный ответ и приведите уравнения соответствующих реакций.

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



б) Как, используя BaO , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, H_2SO_4 , H_2O , CuO , можно получить: гидроксид бария; гидроксид железа; сульфат меди? Напишите уравнения соответствующих реакций.

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 условная масса вещества, которую может замещать, присоединять или выделять один ион водорода в кислотно-основных или ионообменных реакциях или один электрон в окислительно-восстановительных реакциях. Количество вещества эквивалентов измеряется в молях. Масса 1 моль эквивалентов называется **молярной массой эквивалентов** ($M_{\text{эк}}$) 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 $M_{\text{эк}}$ 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 H_2S) до $+4$ (в SO_2). Следовательно, молекула H_2S теряет

6 электронов, т. е. одному электрону эквивалентна условная частица $\frac{1}{6}$ молекулы H_2S .

$$\text{Э}(\text{H}_2\text{S}) = \frac{1}{6}\text{H}_2\text{S}, \text{ а } M_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{S}) = \frac{M_{\text{H}_2\text{S}}}{6} = \frac{34}{6} = 5,6 \text{ г/моль}.$$

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 $\frac{1}{4}$ молекулы O_2 :

$$\text{Э}(\text{O}_2) = \frac{1}{4}\text{O}_2, \text{ а } M_{\text{эк}}(\text{O}_2) = \frac{M_{\text{O}_2}}{4} = \frac{32}{4} = 8 \text{ г/моль}.$$

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

$$M_{\text{эк}}(\text{кислоты, основания}) = \frac{M}{n},$$

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 $\text{H}_2\text{S} + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$ (1) оба иона водорода молекулы H_2S замещаются на металл и, таким образом, одному иону водорода эквивалентна условная частица $\frac{1}{2}$ H_2S . В этом случае

$$\text{Э}(\text{H}_2\text{S}) = \frac{1}{2}\text{H}_2\text{S}, \text{ а } M_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{S}) = \frac{M_{\text{H}_2\text{S}}}{2} = \frac{34}{2} = 17 \text{ г/моль}.$$

В реакции $\text{H}_2\text{S} + \text{NaOH} = \text{NaHS} + \text{H}_2\text{O}$ (2) в молекуле H_2S на металл замещается только один ион водорода и, следовательно, одному иону H^+ эквивалентна реальная частица – молекула H_2S . В этом случае

$$\text{Э}(\text{H}_2\text{S}) = \text{H}_2\text{S}, \text{ а } M_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{S}) = \frac{M_{\text{H}_2\text{S}}}{1} = \frac{34}{1} = 34 \text{ г/моль}.$$

$\text{Э}(\text{NaOH})$ 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

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

где M – молярная масса соли; n – число ионов металла, участвующих в реакции от каждой молекулы; $|\text{с. о.}|$ – 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

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

Молярная масса эквивалентов *оксида* вычисляется по формуле:

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

где M – молярная масса оксида; n – число катионов соответствующего оксиду основания или число анионов соответствующей оксиду кислоты; $|\text{с. о.}|$ – 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 $\frac{1}{6} \text{P}_2\text{O}_5$, а $M_{\text{эк}}(\text{P}_2\text{O}_5) = \frac{M_{\text{P}_2\text{O}_5}}{6} = \frac{142}{6} = 23,7 \text{ г/моль}$. Эквивалент CaO , дающего один двухзарядный

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

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

$$M_{\text{эк}}(\text{эл-та}) = \frac{M_{\text{А}}}{|\text{с. о.}|},$$

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

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

$$\begin{aligned} \text{Так, } M_{\text{эк}}(\text{PH}_3) &= M_{\text{эк}}(\text{P}) + M_{\text{эк}}(\text{H}) = 10,3 + 1 = 11 \text{ г/моль;} \\ M_{\text{эк}}(\text{P}_2\text{O}_3) &= M_{\text{эк}}(\text{P}) + M_{\text{эк}}(\text{O}) = 10,3 + 8 = 18,3 \text{ г/моль;} \\ M_{\text{эк}}(\text{P}_2\text{O}_5) &= M_{\text{эк}}(\text{P}) + M_{\text{эк}}(\text{O}) = 6,2 + 8 = 14,2 \text{ г/моль.} \end{aligned}$$

Закон эквивалентов: *массы реагирующих друг с другом веществ прямо пропорциональны молярным массам их эквивалентов, т.е.*

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_{\text{эк}}(1)}{M_{\text{эк}}(2)}.$$

Поделив массу каждого вещества на молярную массу его эквивалентов, получим число молей эквивалентов (ν): $\frac{m_1}{M_{\text{эк}}(1)} = \frac{m_2}{M_{\text{эк}}(2)}$, или $\nu_1 = \nu_2$.

Для реакции $\text{A} + \text{B} = \text{C} + \text{D}$ должно выполняться соотношение $\nu_{\text{A}} = \nu_{\text{B}} = \nu_{\text{C}} = \nu_{\text{D}}$, 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: $\nu = \frac{M}{M_{\text{эк}}}$. Так, $M(\text{H}_2) = 2$ г/моль; $M_{\text{эк}}(\text{H}_2) = 1$ г/моль. Сле-

довательно, 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

$$M_{\text{эк(ок)}} = \frac{7,09 \cdot 11,2}{2,24} = 35,45 \text{ г/моль}.$$

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:

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

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

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

$$\begin{array}{l} 28 \text{ г/моль } \text{N}_2 - 22,4 \text{ л} \\ 3,5 \text{ г/моль } \text{N}_2 - x \\ x = \frac{3,5 \cdot 22,4}{28} = 2,8 \text{ л.} \end{array}$$

Так как в реакцию вступило 4 моль эквивалентов N_2 , то их объем составляет $V(\text{N}_2) = 2,8 \cdot 4 = 11,2 \text{ л}$. Зная, что моль эквивалентов кислорода при н. у. занимает объем 5,6 л, рассчитываем объем 4 моль эквивалентов O_2 , вступивших в реакцию: $V(\text{O}_2) = 5,6 \cdot 4 = 22,4 \text{ л}$.

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

$$\frac{48,15}{88,65} = \frac{M_{\text{эк}}(\text{мет}) + M_{\text{эк}}(\text{O})}{M_{\text{эк}}(\text{мет}) + M_{\text{эк}}(\text{NO}_3^-)};$$

$$\frac{48,15}{88,65} = \frac{M_{\text{эк}}(\text{мет}) + 8}{M_{\text{эк}}(\text{мет}) + 62}; \quad M_{\text{эк}}(\text{мет}) = 56,2 \text{ г/моль}.$$

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:

$$\frac{m_{\text{Cr}}}{M_{\text{эк}}(\text{Cr})} = \frac{m_{\text{O}}}{M_{\text{эк}}(\text{O})}; \quad M_{\text{эк}}(\text{Cr}) = \frac{m_{\text{Cr}} \cdot M_{\text{эк}}(\text{O})}{m_{\text{O}}} = \frac{68,42 \cdot 8}{31,58} = 17,3 \text{ г/моль.}$$

Степень окисления хрома находим из соотношения:

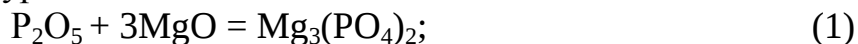
$$M_{\text{эк}}(\text{Cr}) = \frac{M_{\text{Cr}}}{|\text{с. о.}|}, \quad \text{отсюда } |\text{с. о.}| = \frac{M_{\text{Cr}}}{M_{\text{эк}}(\text{Cr})} = \frac{52}{17,3} = 3.$$

Задачи для самостоятельного решения

21. 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.

22. Вычислите степень окисления золота в соединении состава: 64,9 % золота и 35,1 % хлора. Молярная масса эквивалентов хлора 35,45 г/моль.

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



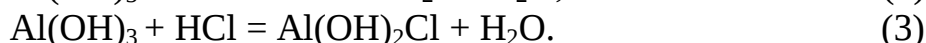
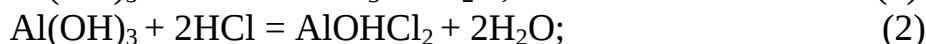
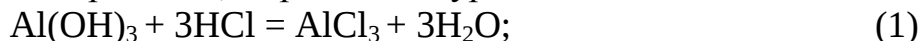
24. Сколько моль эквивалентов металла вступило в реакцию с кислотой, если при этом выделилось 5,6 л водорода при нормальных условиях?

25. На нейтрализацию 0,943 г фосфористой кислоты H_3PO_3 израсходовано 1,291 г КОН. Вычислите молярную массу эквивалентов кислоты.

26. 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.

27. Вычислите степень окисления свинца в оксиде, в котором на 1 г свинца приходится 0,1544 г кислорода.

28. Вычислите эквивалент и молярную массу эквивалентов $\text{Al}(\text{OH})_3$ в каждой из следующих реакций, выраженных уравнениями:



29. 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?

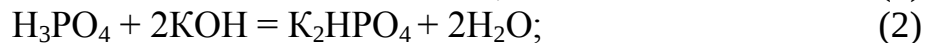
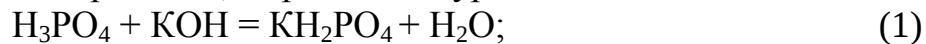
30. Из 1,3 г гидроксида металла получается 2,85 г его сульфата. Вычислите молярную массу эквивалентов этого металла.

31. 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?

32. 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.

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



34. При взаимодействии водорода и азота получено 6 моль эквивалентов аммиака. Какие объемы водорода и азота вступили при этом в реакцию при нормальных условиях?

35. При пропускании сероводорода через раствор, содержащий 2,98 г хлорида металла, образуется 2,2 г его сульфида. Вычислите молярную массу эквивалентов металла.

36. Молярная масса эквивалентов металла равна 56,2 г/моль. Вычислите массовую долю металла в его оксиде.

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

38. 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.

39. Рассчитайте молярную массу эквивалентов воды при её реакции:
а) с металлическим натрием; б) с оксидом натрия.

40. 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.

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 имеют двойственную природу: они обладают как свойствами частицы, так и волновыми свойствами. 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**. Наименьшей энергией обладают электроны первого от ядра энергетического уровня ($n=1$); с увеличением n энергия электрона и его удаленность от ядра возрастает. 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	K	L	M	N	O	P	Q

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:

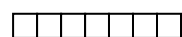
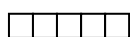
Орбитальное квантовое число l	0	1	2	3
Обозначение энергетического подуровня	s	p	d	f

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 превышать главное квантовое 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 наименьшей энергией обладают 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*. Оно 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 и она расположена симметрично относительно ядра 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: $+\frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2}$. 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 $+\frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2}$. 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. 3.1.

Таблица 3.1.

Максимальное число электронов на квантовых уровнях и подуровнях

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

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 .

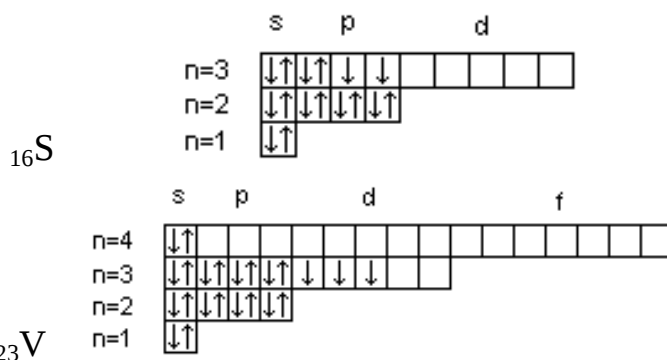
Порядок распределения электронов по энергетическим уровням и подуровням в оболочке атома называется его **электронной конфигурацией**. При записи электронной конфигурации номер уровня (главное квантовое число) обозначают цифрами 1, 2, 3, 4..., а подуровень (орбитальное квантовое число) – буквами s, p,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

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 сокращенная запись наглядно выделяет валентные электроны, определяющие химические свойства атомов элемента.

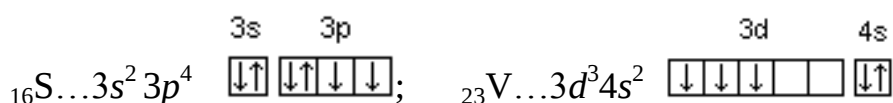
В зависимости от того, какой подуровень в атоме заполняется в последнюю очередь, все химические элементы делятся на 4 электронных семейства: *s*-, *p*-, *d*-, *f*-элементы. Элементы, у атомов которых в последнюю очередь заполняется *s*-подуровень внешнего уровня, называются *s*-элементами. У *s*-элементов 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.

Электронная конфигурация атома может быть изображена также в виде схем размещения электронов в квантовых ячейках, которые являются графическим изображением атомной орбитали. В каждой квантовой ячейке может быть не более двух электронов с противоположно направленными спинами $\uparrow\downarrow$. Порядок размещения электронов в пределах одного подуровня определяется **правилом Хунда**: *в пределах подуровня электроны размещаются так, чтобы их суммарный спин был максимальным*. Иными словами, орбитали данного подуровня заполняются сначала по одному электрону с одинаковыми спинами, а затем по второму электрону с противоположными спинами.

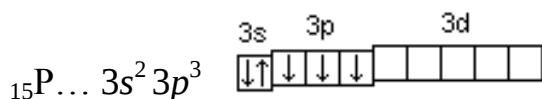


Суммарный спин *p*-электронов третьего энергетического уровня атома серы равен $\sum m_s = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$; *d*-электронов атома ванадия – $\sum m_s = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$.

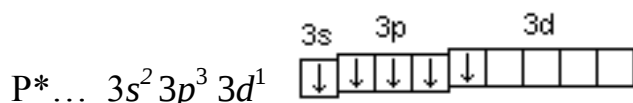
Часто изображают графически не всю электронную формулу, а лишь те подуровни, на которых находятся валентные электроны, например



При графическом изображении электронной конфигурации атома в возбужденном состоянии наряду с заполненными изображают вакантные валентные орбитали. Например, в атоме фосфора на третьем энергетическом уровне имеется одна s -АО, три p -АО и пять d -АО. И электронная конфигурация атома фосфора в основном состоянии имеет вид:



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:



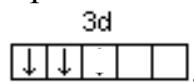
При этом валентность фосфора меняется с трех (PCl_3) в основном состоянии до пяти (PCl_5) в возбужденном состоянии.

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-м периоде, электроны располагаются на 4-х энергетических уровнях следующим образом: ${}_{22}\text{Ti} \ 2e, 8e, 10e, 2e$. 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:

$$\text{Для } 1s^1 \quad n = 1, \quad l = 0, \quad m_l = 0, \quad m_s = \frac{1}{2}.$$

$$\text{Для } 2s^1 \quad n = 2, \quad l = 0, \quad m_l = 0, \quad m_s = \frac{1}{2}.$$

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 ${}_{26}\text{Fe}$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$. Если атом железа отдаст три электрона, он превратится в ион: $\text{Fe}^0 - 3e \rightarrow \text{Fe}^{3+}$. 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 ${}_{16}\text{S}$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$. Приняв два электрона $\text{S}^0 + 2e \rightarrow \text{S}^{2-}$, 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 значения -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:

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

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

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

Задачи для самостоятельного решения

41. 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?

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

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

44. 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?

45. 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?

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

47. 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.

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

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

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

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

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

53. 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) $3p^7$.

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

55. 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.

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

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

58. 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?

59. 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?

60. 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, обладающие сходными свойствами. 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, 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:

	Cr^{+2}O		$\text{Cr}_2^{+3}\text{O}_3$		Cr^{+6}O_3		
	основной		амфотерный		кислотный		
Группа	I	II	III	IV	V	VI	VII
Формула высшего оксида	$\text{Э}^{+1}\text{O}^{-2}$	$\text{Э}^{+2}\text{O}$	$\text{Э}_2^{+3}\text{O}_3$	$\text{Э}^{+4}\text{O}_2$	$\text{Э}_2^{+5}\text{O}_5$	$\text{Э}^{+6}\text{O}_3$	$\text{Э}_2^{+7}\text{O}_7$
Формула гидроксида	ЭОН	$\text{Э}(\text{OH})_2$	$\text{Э}(\text{OH})_3$	$\text{H}_2\text{ЭO}_3$	HЭO_3	$\text{H}_2\text{ЭO}_4$	HЭO_4
	основания			кислоты			

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

Подгруппа	I А	II А	III А	IV А	V А	VI А	VII А
Формула гидроксида	$\text{Э}^{+1}\text{H}^{-1}$	$\text{Э}^{+2}\text{H}_2^{-1}$	$\text{Э}^{+3}\text{H}_3^{-1}$	$\text{Э}^{+4}\text{H}_4^{+1}$	$\text{Э}^{+3}\text{H}_3^{+1}$	$\text{H}_2^{+1}\text{Э}^{-2}$	$\text{H}^{+}\text{Э}^{-1}$
	твердые			газообразные			

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.

Так как электронное строение атомов элементов изменяется периодически, то соответственно периодически изменяются и свойства элементов, определяемые их электронным строением, такие как энергия ионизации, 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 $\text{Э}^0 - \text{e} \rightarrow \text{Э}^+$. $E_{\text{и}}$ 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 **сродством к электрону** ($E_{\text{е}}$). $\text{Э} + \text{e} \rightarrow \text{Э}^-$. $E_{\text{е}}$ выражается в эВ 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. Наибольшим сродством к электрону обладают 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 $3s^23p^3$; $3s^23p^4$; $3s^23p^5$.

Для большинства элементов главных подгрупп высшая степень окисления равна номеру группы, в которой находится элемент, а низшая степень окисления равна разности $N-8$, где N – номер группы. Ответ на вопрос задачи см. в табл. 4.1.

Таблица 4.1.

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

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

Решение. Электронная конфигурация атомов марганца и брома соответственно – ${}_{25}\text{Mn} [\text{Ar}]3d^5 4s^2$; ${}_{35}\text{Br} [\text{Ar}]4s^2 4p^5$. Количество заполняющихся энергетических уровней в атомах указанных элементов равно 4, значит это элементы 4-го 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 ${}_{23}\text{V} [\text{Ar}]3d^3 4s^2$; ${}_{33}\text{As} [\text{Ar}]4s^2 4p^3$. 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:

$$\frac{m_{\text{эл-та}}}{m_{\text{H}}} = \frac{M_{\text{эк(эл-та)}}}{M_{\text{эк(H)}}}; \quad \frac{98,46}{1,54} = \frac{M_{\text{эк(эл-та)}}}{1}; \quad M_{\text{эк(эл-та)}} = 63,9 \text{ г/моль.}$$

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: $M_{\text{эк}} = \frac{M}{|\text{с. о.}|}$. $M = 63,9 \cdot 2 = 127,8 \text{ г/моль}$. Следовательно, искомая молярная масса элемента 127,8, а элемент – теллур.

Задачи для самостоятельного решения

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

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

63. 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.

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

65. Один из элементов III группы образует оксид с массовой долей кислорода 25,6 %. Рассчитайте молярную массу элемента и назовите этот элемент.

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

67. 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 (в эВ): Li – 5,4; Cs – 3,9; Cu – 7,7; Au – 9,2. У элементов какой подгруппы восстановительные свойства выражены более резко?

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

69. 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) $\text{H}_4\text{SiO}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HClO}_4$?

70. 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?

71. Вычислите массовую долю (в %) элементов в высших оксидах: а) селена; б) рения; в) осмия; г) индия.

72. 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.

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

74. 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 %.

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

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

77. Исходя из степени окисления атомов соответствующих элементов, дайте мотивированный ответ на вопрос: какой из двух гидроксидов является более сильным основанием: а) Cr(OH)_2 или Cr(OH)_3 ; б) CuOH или Cu(OH)_2 ; в) Fe(OH)_2 или Fe(OH)_3 ?

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

79. 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 ?

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

5. Энергетика и направление химических процессов

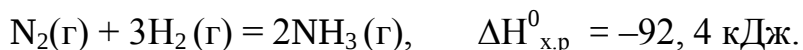
Химические реакции сопровождаются выделением или поглощением теплоты. Реакции, протекающие с выделением теплоты в окружающую среду, называются **экзотермическими**, а с поглощением теплоты – **эндотермическими**. Количество теплоты, которое выделяется или поглощается при химической реакции, называется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

Тепловой эффект реакции, протекающей в условиях $p=\text{const}$, $T=\text{const}$, 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 состояния 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 $aA+bB=cC+dD$ рассчитывается по формуле:

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

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 $\Delta G_{x.p.}$ 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 $aA + bB = cC + dD$ рассчитывается по формуле

$$\Delta G^0_{x.p.} = (c\Delta_f G^0_C + d\Delta_f G^0_D) - (a\Delta_f G^0_A + b\Delta_f G^0_B),$$

где $\Delta_f G^0$ – стандартная энергия Гиббса образования вещества. Она относится к 1 моль вещества и измеряется в 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 – *является мерой неупорядоченности состояния системы*. Энтропия – это 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 $aA + bB = cC + dD$ равно: $\Delta S^0_{x.p.} = (cS^0_C + dS^0_D) - (aS^0_A + bS^0_B)$

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 $\Delta H^0_{\text{х.р.}} = T\Delta S^0_{\text{х.р.}}$, что является условием равновесного состояния системы. Если пренебречь изменениями $\Delta H^0_{\text{х.р.}}$ и $\Delta S^0_{\text{х.р.}}$ с увеличением температуры, то можно определить температуру, при которой устанавливается равновесие химической реакции для стандартного состояния реагентов:

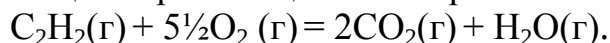
$$T_{\text{равн.}} = \frac{\Delta H^0_{\text{х.р.}}}{\Delta S^0_{\text{х.р.}}}$$

Примеры решения задач

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

Пример 5.1. Вычислите тепловой эффект и напишите термохимическое уравнение реакции горения ацетиленов, в результате которой образуются пары воды и диоксид углерода. Сколько теплоты выделится при сгорании 10 л ацетиленов (н.у.)?

Решение. Реакция горения ацетиленов протекает по уравнению



Пользуясь следствием из закона Гесса и справочными данными из табл.1, вычисляем тепловой эффект этой реакции:

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

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

Термохимическое уравнение реакции горения ацетиленов имеет вид:
 $\text{C}_2\text{H}_2(\text{г}) + 5\frac{1}{2}\text{O}_2(\text{г}) = 2\text{CO}_2(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г}), \quad \Delta H^0_{\text{х.р.}} = -1255,6 \text{ кДж}$

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 ацетиленов, 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 $0,446 \cdot (-1255,6) = -560 \text{ кДж}$ теплоты.

Пример 5.2. 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 $-256,1 / 0,3 = -853,7 \text{ кДж}$. Запишем термохимическое уравнение этой реакции $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} = 2\text{Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3, \quad \Delta H^0_{\text{х.р.}} = -853,8 \text{ кДж}$
 Формула для расчета теплового эффекта данной реакции имеет вид

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

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

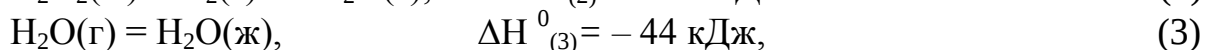
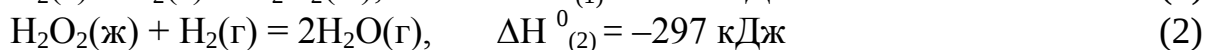
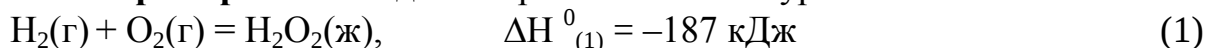
$$\Delta_f H^0_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 2\Delta_f H^0_{\text{Fe}} + \Delta_f H^0_{\text{Al}_2\text{O}_3} - 2\Delta_f H^0_{\text{Al}} - \Delta H^0_{\text{х.р.}}$$

После подстановки справочных данных из табл.1 получаем

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

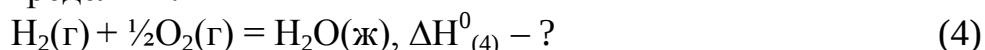
Таким образом, тепловой эффект реакции равен $-853,8$ кДж, а $\Delta_f H^0_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ составляет $-822,2$ кДж/моль.

Пример 5.3. Исходя из термохимических уравнений

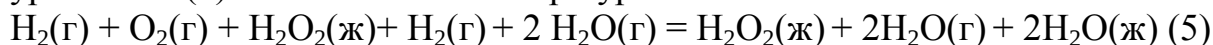


рассчитайте значение стандартной энтальпии реакции образования $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$.

Решение. Запишем уравнение реакции, тепловой эффект которой необходимо определить:



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:
$$\frac{\Delta H^0_{(1)} + \Delta H^0_{(2)} + \Delta H^0_{(3)} \cdot 2}{2} = \Delta H^0_{(4)}.$$

В результате получаем:
$$\frac{-187 - 297 - 44 \cdot 2}{2} = -286 \text{ кДж}; \quad \text{т.е. } \Delta_f H^0_{\text{H}_2\text{O}(\text{ж})}$$

равна -286 кДж/моль.

Пример 5.4. Определите температуру, при которой установится равновесие в системе $\text{CaCO}_3(\text{к}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{к}) + \text{CO}_2(\text{г})$.

Решение. Для определения температуры, при которой установится равновесие, воспользуемся уравнением $T_{\text{равн.}} = \frac{\Delta H^0_{\text{х.р.}}}{\Delta S^0_{\text{х.р.}}}$. Для этого сначала

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

$$\Delta H^0_{\text{х.р.}} = (\Delta_f H^0_{\text{CaO}} + \Delta_f H^0_{\text{CO}_2}) - \Delta_f H^0_{\text{CaCO}_3},$$

$$\Delta S^0_{\text{х.р.}} = (S^0_{\text{CaO}} + S^0_{\text{CO}_2}) - S^0_{\text{CaCO}_3}.$$

Используя справочные данные из табл.1, получаем

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

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

Отсюда температура, при которой устанавливается равновесие:

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

Пример 5.5. Вычислите $\Delta H^0_{\text{х.р.}}$, $\Delta S^0_{\text{х.р.}}$ и $\Delta G^0_{\text{Т}}$ реакции, протекающей по уравнению: $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{к}) + 3\text{C}(\text{к}) = 2\text{Fe}(\text{к}) + 3\text{CO}(\text{г})$.

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

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

$$\Delta H^0_{\text{х.р.}} = (3\Delta_f H^0_{\text{CO}} + 2\Delta_f H^0_{\text{Fe}}) - (\Delta_f H^0_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + 3\Delta_f H^0_{\text{C}});$$

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

$$\Delta S^0_{\text{х.р.}} = (2S^0_{\text{Fe}} + 3S^0_{\text{CO}}) - (S^0_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + 3S^0_{\text{C}});$$

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

Энергию Гиббса при соответствующих температурах находим из соотношения

$$\Delta G^0_{\text{х.р.}} = \Delta H^0_{\text{х.р.}} - T\Delta S^0_{\text{х.р.}};$$

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

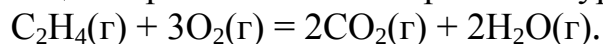
$$\Delta G^0_{1000} = 490,7 - 1000 \cdot 0,540 = -49,3 \text{ кДж}.$$

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 для самостоятельного решения

81. Вычислите тепловой эффект и напишите термохимическое уравнение реакции между $\text{CO}(\text{г})$ и $\text{H}_2(\text{г})$, в результате которой образуются $\text{CH}_4(\text{г})$ и $\text{H}_2\text{O}(\text{г})$. Сколько теплоты выделится, если в реакции было израсходовано 100 л CO (условия нормальные)?

82. Реакция горения этилена выражается уравнением



При сгорании 1 л C_2H_4 (н.у.) выделяется 59,06 кДж теплоты. Определите стандартную энтальпию образования этилена.

83. Сожжены с образованием $\text{H}_2\text{O}(\text{г})$ равные объемы водорода и ацетилена, взятых при одинаковых условиях. В каком случае выделится больше теплоты? Во сколько раз?

84. Вычислите, сколько теплоты выделится при сгорании 165 л (н.у.) ацетилена, если продуктами сгорания являются диоксид углерода и пары воды.

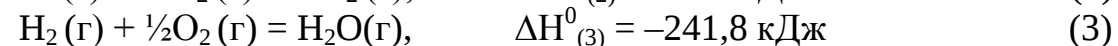
85. Газообразный этиловый спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ можно получить при взаимодействии этилена $\text{C}_2\text{H}_4(\text{г})$ и водяных паров. Вычислите тепловой эффект этой реакции и напишите термохимическое уравнение. Сколько теплоты выделится, если в реакции было израсходовано 100 л этилена (н.у.)?

86. Вычислите, какое количество теплоты выделилось при восстановлении Fe_2O_3 металлическим алюминием, если было получено 335,1 г железа.

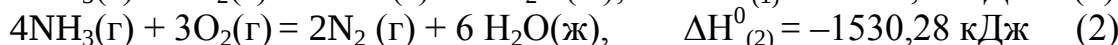
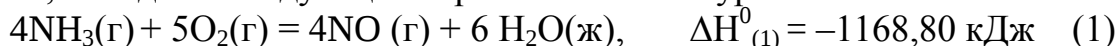
87. При растворении 16 г CaC_2 в воде выделяется 31,27 кДж теплоты. Определите стандартную энтальпию образования $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

88. При восстановлении 12,7 г оксида меди (II) углем (с образованием CO) поглощается 8,24 кДж. Определите стандартную энтальпию образования CuO.

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

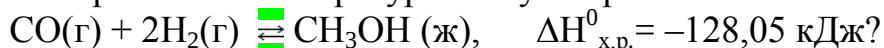


90. Вычислите стандартную энтальпию образования NO из простых веществ, исходя из следующих термохимических уравнений:

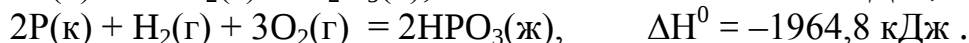
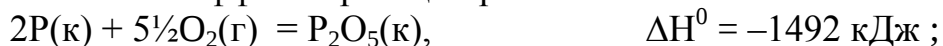


91. Рассчитайте стандартную энтропию оксида железа (III), если известно изменение энтропии реакции $4\text{FeO(к)} + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{к})$, $\Delta S^0_{\text{х.р.}} = -260,4 \text{ кДж}$

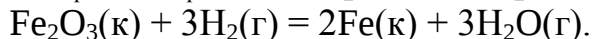
92. При какой температуре наступит равновесие в системе



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

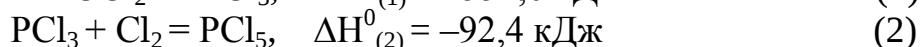
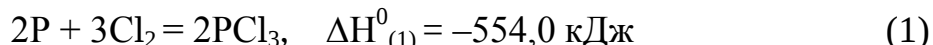


94. Вычислите $\Delta H^0_{\text{х.р.}}$, $\Delta S^0_{\text{х.р.}}$ и $\Delta G^0_{\text{Г}}$ реакции, протекающей по уравнению

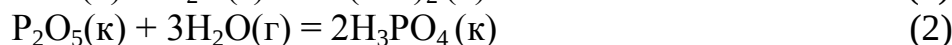
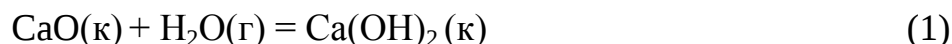


Возможна ли реакция восстановления Fe_2O_3 водородом при температурах 500 и 1500 K? Зависимостью $\Delta H^0_{\text{х.р.}}$, $\Delta S^0_{\text{х.р.}}$ от температуры пренебречь.

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

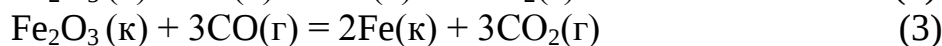
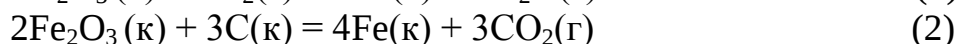
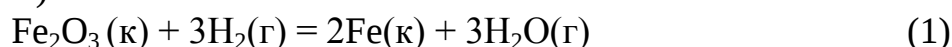


96. Рассчитайте энергию Гиббса химических реакций, протекающих по уравнениям:



и определите, какой из двух оксидов CaO или P_2O_5 при стандартных условиях лучше поглощает водяные пары.

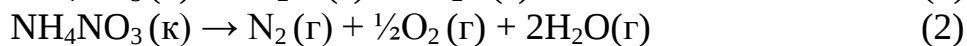
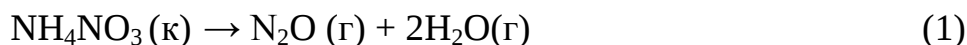
97. Вычислите значения $\Delta G^0_{\text{х.р.}}$ следующих реакций восстановления оксида железа (III)



Протекание какой из этих реакций наиболее вероятно?

98. 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?

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



Ответ обоснуйте, рассчитав $\Delta G^0_{\text{х.р.}}$.

100. Вычислите стандартную энергию Гиббса образования NH_3 , исходя из значений энтальпии образования NH_3 и изменения энтропии (ΔS^0) реакции $\text{N}_2 (\text{г}) + 3\text{H}_2 (\text{г}) = 2\text{NH}_3 (\text{г})$.

6. Химическая кинетика и равновесие

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

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

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*:

$$\frac{v_2}{v_1} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}},$$

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.

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.

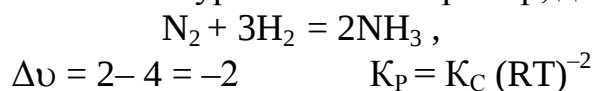
Состояние обратимого процесса, при котором скорости прямой и обратной реакции равны, называется химическим равновесием. Концентрации реагирующих веществ, которые устанавливаются при химическом равновесии, называются равновесными. Для обратимых процессов закон действия масс может быть сформулирован в 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, $C_A^2 = [A]^2$, а константу равновесия, выражаемую через концентрации – K_C . Для обратимой реакции $aA + bB \rightleftharpoons dD + fF$ математическое выражение закона действия масс имеет вид

$$K_C = \frac{[D]^d [F]^f}{[A]^a [B]^b}$$

Если реакция протекает между газами, то вместо концентраций можно пользоваться парциальным давлением газов, и константа равновесия в этом случае обозначается символом K_P .

$$K_P = \frac{P_D^d P_F^f}{P_A^a P_B^b}$$

K_P и K_C связаны между собой соотношением $K_P = K_C (RT)^{\Delta \nu}$, где R – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/ моль·К; T – абсолютная температура; $\Delta \nu$ – разность между числом молей газообразных веществ в правой и левой частях уравнения. Например, для реакции



В реакциях, протекающих без изменения объема, $K_P = K_C$.

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 реакции сравняются и в системе вновь наступит равновесие, но уже с новыми равновесными концентра-

циями 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, которое ослабляет 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 6.1. 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 $v = kC_A^2C_B$. 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 6.2. 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:

$$\frac{v_2}{v_1} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} = 2^{\frac{283 - 323}{10}} = 2^{-4} = \frac{1}{16}.$$

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 $30 \cdot 16 = 480 \text{ с} = 8 \text{ мин}$.

Пример 6.3. При некоторой температуре в системе $\text{N}_2(\text{г}) + 3\text{H}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{г})$ равновесные концентрации составляли (моль/л): $[\text{N}_2] = 1,5$; $[\text{H}_2] = 1,7$; $[\text{NH}_3] = 2,6$. Вычислите константу равновесия этой реакции и исходные концентрации азота и водорода.

Решение. Константа равновесия данной реакции выражается уравнением

$$K_C = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}.$$

Подставляя данные задачи, получаем $K_C = \frac{(2,6)^2}{1,5 \cdot (1,7)^3} = 0,92$.

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: $C_{\text{N}_2} = 1,5 + 1,3 = 2,8$ 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 равна $C_{\text{H}_2} = 1,7 + 3,9 = 5,6$ моль/л. Таким образом, $K_C = 0,92$, исходные концентрации составляли $C_{\text{N}_2} = 2,8$ моль/л, $C_{\text{H}_2} = 5,6$ моль/л.

Пример 6.4. Реакция протекает по уравнению $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{D} + \text{F}$. Определите равновесные концентрации реагирующих веществ, если исходные концентрации веществ А и В 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 $[\text{D}] = x$; $[\text{F}] = x$. По уравнению реакции на столько же уменьшились концентрации А и В, т. е. $[\text{A}] = 2 - x$; $[\text{B}] = 1,2 - x$. Подставим равновесные концентрации в выражение константы равновесия

$$K_C = \frac{[\text{D}][\text{F}]}{[\text{A}][\text{B}]}; \quad 1 = \frac{x \cdot x}{(2 - x)(1,2 - x)}; \quad x = 0,75.$$

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

Пример 6.5. Объемный состав реакционной газовой смеси в момент равновесия для реакции $2\text{A} \rightleftharpoons 2\text{B} + \text{D}$ был следующий: 89 % А; 7 % В; 4 % D. Найдите K_p и K_C для этой реакции, если общее давление в системе при температуре 900 К равно 10^5 Па.

Решение. Для реакций, протекающих между газами, при вычислении константы равновесия удобно пользоваться парциальными давлениями реагирующих веществ. Парциальным давлением газа в смеси называется давление, которое производил бы этот газ, занимая при тех же физических условиях объем всей газовой смеси. Общее давление смеси газов равно сумме парциальных давлений газов.

Для данной реакции парциальные давления составляют $P_A = 0,89 \cdot 10^5$ Па, $P_B = 0,07 \cdot 10^5$ Па, $P_D = 0,04 \cdot 10^5$ Па. Подставляем эти значения в выражение константы равновесия

$$K_p = \frac{P_B^2 P_D}{P_A^2} = \frac{(0,07 \cdot 10^5)^2 \cdot 0,04 \cdot 10^5}{(0,89 \cdot 10^5)^2} = 24,74.$$

K_C рассчитываем по уравнению: $K_p = K_C \cdot (RT)^{\Delta \nu}$. Так как для данной реакции

$$\Delta \nu = 3 - 2 = 1, \text{ то } K_C = \frac{K_p}{RT} = \frac{24,74}{8,314 \cdot 900} = 0,0033 = 3,3 \cdot 10^{-3}.$$

Таким образом, $K_p = 24,74$; $K_C = 3,3 \cdot 10^{-3}$.

Пример 6.6. 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. В начальный момент времени скорости прямой и обратной реакции были следующие:

$$V_{пр} = \kappa_1 C_{SO_2}^2 C_{O_2}; \quad V_{обр} = \kappa_2 C_{SO_3}^2.$$

При уменьшении объема в 3 раза концентрации всех веществ увеличатся в 3 раза. После увеличения концентрации скорость прямой реакции стала $V_{пр} = \kappa_1 \cdot (3C_{SO_2})^2 \cdot (3C_{O_2}) = \kappa_1 \cdot 9C_{SO_2}^2 \cdot 3C_{O_2} = 27\kappa_1 C_{SO_2}^2 \cdot C_{O_2}$, т. е. возросла в 27 раз; а скорость обратной $V_{обр} = \kappa_2 \cdot (3C_{SO_3})^2 = \kappa_2 \cdot 9C_{SO_3}^2 = 9\kappa_2 C_{SO_3}^2$, т. е. возросла в 9 раз. Следовательно, равновесие сместится в сторону прямой реакции (вправо).

Пример 6.7. 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 $\frac{V_{2пр}}{V_{1пр}} = \gamma_{пр}^{\frac{\Delta T}{10}} = 2^3 = 8$ раз, а скорость обратной в

$\frac{V_{2обр}}{V_{1обр}} = \gamma_{обр}^{\frac{\Delta T}{10}} = 3^3 = 27$ 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 6.8. Как изменятся скорости прямой и обратной реакции, если в системе $2\text{NO}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{г})$ 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 $v_{\text{пр}} = \kappa_1 C_{\text{NO}}^2 C_{\text{O}_2}$ $v_{\text{обр}} = \kappa_2 C_{\text{NO}_2}^2$

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

Тогда

$$v'_{\text{пр}} = \kappa_1 \left(\frac{1}{2} C_{\text{NO}}\right)^2 \cdot \left(\frac{1}{2} C_{\text{O}_2}\right) = \frac{1}{8} \kappa_1 C_{\text{NO}}^2 C_{\text{O}_2}; \quad v'_{\text{обр}} = \kappa_2 \left(\frac{1}{2} C_{\text{NO}_2}\right)^2 = \frac{1}{4} \kappa_2 C_{\text{NO}_2}^2.$$

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 для самостоятельного решения

101. Как изменится скорость прямой и обратной реакции в системе $\text{CO}(\text{г}) + 3\text{H}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{CH}_4(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г})$,

если концентрации исходных веществ и продуктов реакции уменьшить в 2 раза? В каком направлении сместится равновесие?

102. При нагревании диоксида азота в закрытом сосуде до некоторой температуры равновесие реакции $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO} + \text{O}_2$ 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.

103. 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.

104. 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 и исходную концентрацию N_2O_4 . Какая часть (в %) N_2O_4 разложилась к моменту наступления равновесия?

105. 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.

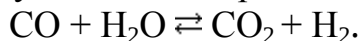
106. Используя справочные данные табл. Приложения Б, рассчитайте ΔH^0 реакции, протекающей по уравнению $2\text{NO}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{NO}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г})$, и определите, в какую сторону сместится равновесие при охлаждении системы.

107. Разложение пентахлорида фосфора происходит по реакции $\text{PCl}_5 \rightleftharpoons \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$. Равновесная газовая смесь содержит 30 % Cl_2 по объему. Вычислите парциальные давления газов и K_p для этой реакции, если общее давление в системе составляет 100 кПа.

108. 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 $K_C=0,6$.

109. 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?

110. В закрытом сосуде установилось равновесие

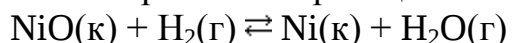


Исходные концентрации оксида углерода и паров воды были соответственно равны 0,8 моль/л. Вычислите равновесные концентрации CO , H_2O и H_2 , если равновесная концентрация CO_2 равна 0,3 моль/л. Рассчитайте константу равновесия.

111. Реакция разложения вещества АВ выражается уравнением $2\text{AB} = \text{A}_2 + \text{B}_2$. Константа скорости данной реакции равна $2 \cdot 10^{-4}$. Начальная концентрация $C_{\text{AB}} = 0,32$ моль/л. Определите скорость в начальный момент и в тот момент, когда разложится 50 % АВ.

112. Реакция между веществами А и В выражается уравнением $\text{A} + 2\text{B} = \text{D}$. Начальные концентрации: $C_{\text{A}} = 0,3$ моль/л и $C_{\text{B}} = 0,4$ моль/л. Константа скорости равна 0,8. Вычислите, какова стала скорость реакции в тот момент, когда концентрация вещества А уменьшилась на 0,1 моль.

113. В начальный момент протекания реакции



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 $K_C = 5,66$.

114. 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 .

115. 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 температуры. Для ответа на вопрос б) рассчитайте $\Delta H^0_{\text{х.р.}}$, используя справочные данные табл. Приложения Б.

116. Чему равен температурный коэффициент скорости реакции, если при понижении температуры на 30° , время протекания реакции увеличилось в 64 раза?

117. Горение углерода и оксида углерода (II) выражаются уравнениями: а) $C(к) + O_2(г) = CO_2(г)$; б) $2CO(г) + O_2(г) = 2CO_2(г)$.

Как изменится скорость этих реакций, если объемы каждой из систем уменьшить в 3 раза?

118. При 100 °С некоторая реакция заканчивается за 10 мин. Принимая температурный коэффициент скорости реакции равным 3, рассчитайте, через какое время закончится эта реакция, если проводить ее при 60 °С; при 150 °С.

119. В какую сторону сместится равновесие реакции $2AB \rightleftharpoons A_2 + B_2$, если повысить температуру на 40 °С? Температурные коэффициенты прямой и обратной реакции соответственно равны 4 и 3.

120. Рассчитайте K_p и K_c реакции $PCl_5(г) \rightleftharpoons PCl_3(г) + Cl_2(г)$ при 500 К, если к моменту равновесия продиссоциировало 54 % PCl_5 , а исходная концентрация PCl_5 была равна 1 моль/л.

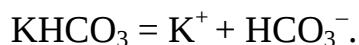
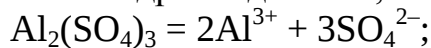
7. Ионно-молекулярные реакции обмена

Ионные уравнения реакций обмена отражают состояние электролита в растворе. **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 $HCl \rightleftharpoons H^+ + Cl^-$. **Основания** – электролиты, диссоциирующие в растворах с образованием гидроксид-ионов $NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$. 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 гидроксида 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 ионы, отличные от гидроксид-ионов, например:



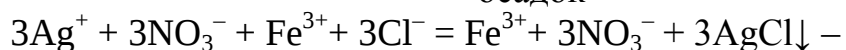
По способности к диссоциации электролиты делят на сильные и слабые. У сильных электролитов в растворе диссоциируют на ионы практически все молекулы, у слабых – лишь часть молекул. К сильным электролитам относятся почти все соли, основания щелочных и щелочно-земельных металлов, а из важнейших кислот HClO_4 , 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 др.

Реакции в растворах электролитов протекают между ионами и идут практически необратимо, если в результате реакции образуются осадки, газы и слабые электролиты. Обычно такие реакции изображаются при помощи ионно-молекулярных уравнений, в которых осадки, газы, слабые электролиты пишутся в виде молекул, хорошо растворимые сильные электролиты – в виде ионов. Одинаковые ионы из обеих частей уравнения исключаются.

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;

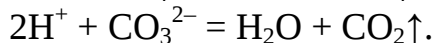
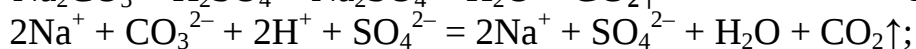
осадок



– полное ионное уравнение;

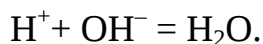
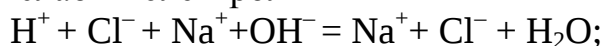


б) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$ газ



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

слабый электролит



Ионообменные реакции могут проходить между молекулами воды и ионами растворенной соли, что приводит к процессу гидролиза. **Гидролиз** – это *обменное взаимодействие ионов соли с водой, которое приводит к образованию слабого электролита и сопровождается изменением pH-среды*. Суть гидролиза заключается в следующем. При внесении в воду солей, в состав которых входят анионы слабых кислот или катионы слабых оснований, эти ионы связываются с ионами H^+ или OH^- из воды с образованием слабого электролита, в результате чего нарушается равновесие электролитической диссоциации воды $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$. В растворе накапливаются ионы H^+ или OH^- , сообщая полученному раствору кислую или щелочную реакцию. Катионы сильных оснований и анионы сильных кислот не образуют с ионами воды слабых электролитов, поэтому соли, образованные сильным основанием и сильной кислотой, гидролизу не подвергаются. Таким образом, гидролизу подвергаются соли, образованные слабым основанием и сильной кислотой; слабой кислотой и сильным основа-

нием; слабым основанием и слабой кислотой. В таком случае в растворе могут устанавливаться следующие равновесия:

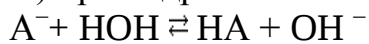
а) при гидролизе аниона (A^-) слабой кислоты:



б) при гидролизе катиона (B^+) слабого основания:



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

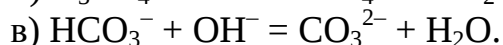
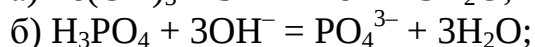


$B^+ + HON \rightleftharpoons BON + H^+$ (образуются ионы H^+ и OH^- , среда близка к нейтральной, $pH \approx 7$).

Гидролиз солей, образованных многоосновными кислотами или многокислотными основаниями, протекает ступенчато, причем 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.

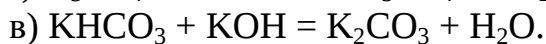
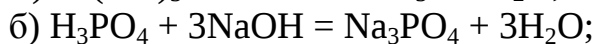
Примеры решения задач

Пример 7.1. Составьте молекулярные уравнения реакций, которым соответствуют следующие ионно-молекулярные уравнения:



Решение. При решении подобных заданий следует пользоваться табл. Приложения В.

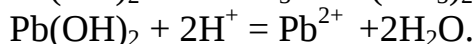
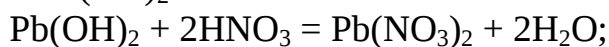
В левой и правой частях данных ионно-молекулярных уравнений указаны ионы, которые образуются при диссоциации сильных электролитов. Следовательно, при составлении молекулярных уравнений следует исходить из соответствующих растворимых сильных электролитов. Например:



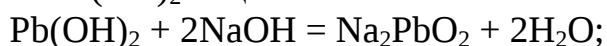
Пример 7.2. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций, подтверждающие амфотерный характер гидроксида свинца.

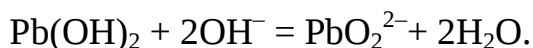
Решение. Амфотерные электролиты могут диссоциировать по типу кислоты и основания, поэтому $Pb(OH)_2$ может растворяться как в кислоте, так и в щелочи, образуя соответствующие соли:

а) растворение $Pb(OH)_2$ в кислоте

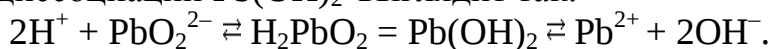


б) растворение $Pb(OH)_2$ в щелочи



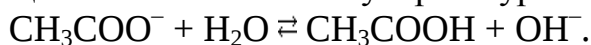


В случае (а) $\text{Pb}(\text{OH})_2$ выполняет роль основания, поставляя в раствор гидроксид-ионы для образования молекул воды. В случае (б) $\text{Pb}(\text{OH})_2$ выполняет роль кислоты ($\text{Pb}(\text{OH})_2 = \text{H}_2\text{PbO}_2$), поставляя в раствор катионы водорода. Схема диссоциации $\text{Pb}(\text{OH})_2$ выглядит так:

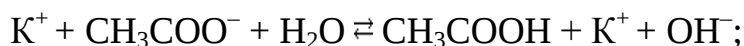


Пример 7.3. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения гидролиза солей: CH_3COOK , K_2S , CuSO_4 .

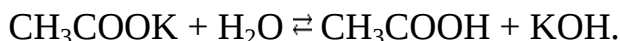
Решение. 1) Ацетат калия – соль слабой кислоты и сильного основания. При растворении в воде ацетат калия диссоциирует на ионы K^+ и анионы CH_3COO^- . Катионы K^+ не могут связывать анионы OH^- , так как KOH – сильный электролит. Ионы CH_3COO^- , связываясь с катионами H^+ воды, образуют слабую кислоту CH_3COOH . Гидролиз идет по аниону слабой кислоты. Сокращенное ионно-молекулярное уравнение имеет вид



Для написания уравнения реакции в полной ионной форме прибавим к левой и правой частям уравнения ионы, не претерпевающие в результате гидролиза никаких изменений. В рассматриваемом примере – это катионы калия.

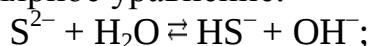


молекулярное уравнение:



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

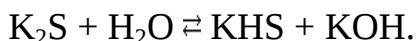
2) Сульфид калия – соль двухосновной слабой кислоты и сильного основания. Анионы слабой кислоты S^{2-} связывают ионы водорода из воды, образуя анионы кислой соли HS^- . Соль гидролизует по аниону. Сокращенное ионно-молекулярное уравнение:



полное ионно-молекулярное уравнение:

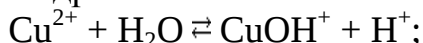


молекулярное уравнение:



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

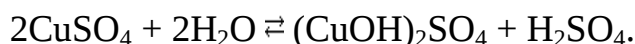
в) Сульфат меди – соль слабого двухкислотного основания и сильной кислоты. Гидролиз такой соли идет по катиону слабого основания с образованием катионов основной соли CuOH^+ . Сокращенное ионно-молекулярное уравнение гидролиза:



полное ионно-молекулярное уравнение:



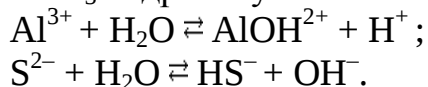
молекулярное уравнение:



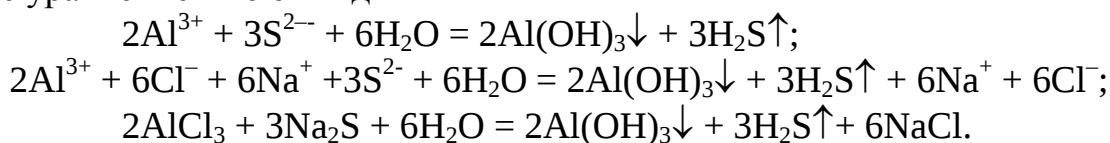
В растворе накопились катионы водорода, которые создадут кислую реакцию среды ($\text{pH} < 7$).

Пример 7.4. 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, Na_2S – по аниону:



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

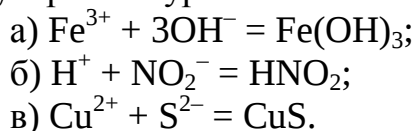


Задачи для самостоятельного решения

121. 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 .

122. Какие из перечисленных ниже солей подвергаются гидролизу: NaCN , KNO_3 , CuCl_2 , $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$? Для каждой из гидролизующихся солей напишите уравнение гидролиза в ионно-молекулярном и молекулярном виде, укажите реакцию среды ее водного раствора.

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

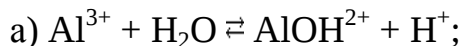


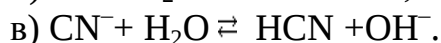
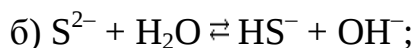
124. Составьте ионно-молекулярное и молекулярное уравнение гидролиза $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$. К раствору добавили следующие вещества: а) H_2SO_4 ; б) KOH . В каком случае гидролиз сульфата хрома усилится? Почему?

125. 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?

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

127. Подберите по два уравнения в молекулярном виде к каждому из ионно-молекулярных уравнений:



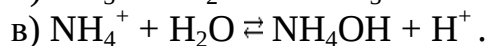
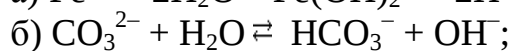
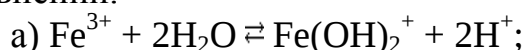


128. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между: а) BaCO_3 и HNO_3 ; б) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и KOH ; в) HCl и K_2S ; г) CH_3COOK и HCl .

129. Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза, происходящего при сливании растворов: а) FeCl_3 и Na_2CO_3 ; б) CuSO_4 и K_2CO_3 .

130. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между: а) CH_3COONa и H_2SO_4 ; б) NH_4Cl и NaOH ; в) $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и K_2CrO_4 ; г) CaCl_2 и Na_3PO_4 .

131. Подберите по два уравнения в молекулярном виде к каждому из ионно-молекулярных уравнений:

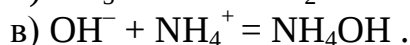
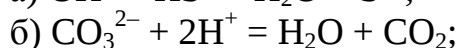
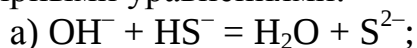


132. Смешивают попарно растворы: а) K_2SO_3 и HCl ; б) Na_2SO_4 и KCl ; в) CH_3COONa и HNO_3 ; г) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и избыток KOH . В каких из приведенных случаев реакции практически пойдут до конца? Составьте для этих реакций молекулярные и ионно-молекулярные уравнения.

133. Какие из веществ будут взаимодействовать с гидроксидом калия: $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, FeCl_3 , H_3PO_4 ? Выразите эти реакции молекулярными и ионно-молекулярными уравнениями.

134. Какие из приведенных солей: KCN , $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, KNO_3 , ZnSO_4 подвергаются гидролизу? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза этих солей, укажите реакцию среды.

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



136. В какой цвет будет окрашен лакмус в водных растворах K_2SO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, Na_2CO_3 , Li_2SO_4 ? Ответ обоснуйте ионно-молекулярными уравнениями соответствующих реакций гидролиза солей.

137. 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 .

138. Какие из солей KI , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, KNO_2 , CrCl_3 подвергаются гидролизу? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза этих солей, укажите реакцию среды.

139. 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.

140. Какие из приведенных солей: Na_2SO_3 , AlCl_3 , NH_4NO_2 подвергаются гидролизу по катиону, по аниону, по катиону и аниону? Укажите pH среды, составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза этих солей.

8. 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_B или M) – отношение количества растворенного вещества к объему раствора:

$$c_B = \frac{n_B}{V} = \frac{m_B}{M_B \cdot V}, \text{ моль/л}, \quad (1)$$

где n_B – количество вещества В; m_B – масса вещества г; M_B – молярная масса вещества, г/моль; V – объем раствора, л.

Молярная концентрация эквивалентов вещества В, или нормальность ($c_{\text{эк}}(B)$ или n) – отношение количества эквивалентов растворенного вещества к объему раствора:

$$c_{\text{эк}}(B) = \frac{n_{\text{эк}}(B)}{V} = \frac{m_B}{M_{\text{эк}}(B) \cdot V}, \text{ моль/л}, \quad (2)$$

где $n_{\text{эк}}(B)$ – количество вещества эквивалентов; m_B – масса вещества, г;

$M_{\text{эк}}(B)$ – молярная масса эквивалентов вещества, г/моль; V – объем раствора, л.

Моляльная концентрация вещества В, или моляльность ($c_m(B)$) – отношение количества растворенного вещества к массе растворителя:

$$c_m(B) = \frac{n_B}{m_s} = \frac{m_B \cdot 1000}{M_B \cdot m_s}, \text{ моль/кг}, \quad (3)$$

где n_B – количество растворенного вещества В; m_B – масса растворенного вещества, г; m_s – масса растворителя, г; M_B – молярная масса растворенного вещества, г/моль.

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

$$\omega_B = \frac{m_B}{m} \cdot 100\%, \quad (4)$$

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

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

$$\omega_B = \frac{m_B}{\rho \cdot V} \cdot 100\% \quad (5)$$

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

$$x_B = \frac{n_B}{n_B + n_S}, \quad (6)$$

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

$$x_S = \frac{n_S}{n_B + n_S}, \quad (7)$$

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

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

$$T_B = \frac{M_{эк}(B) \cdot c_{эк}(B)}{1000}, \text{ г/мл}, \quad (8)$$

где $M_{эк}(B)$ – молярная масса эквивалентов вещества; $c_{эк}(B)$ – молярная концентрация эквивалентов;

$$T_B = \frac{\omega_B \cdot \rho}{100}, \text{ г/мл}, \quad (9)$$

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

Примеры решения задач

Пример 8.1. 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):

$$\omega_{H_3PO_4} = \frac{354 \cdot 100}{1,18 \cdot 1000} = 30 \%$$

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

$$c_{H_3PO_4} = \frac{354}{98 \cdot 1} = 3,61 \text{ моль/л};$$

в) молярная масса эквивалентов H_3PO_4 равна $\frac{98}{3} = 32,7 \text{ г/моль}$. Молярную концентрацию эквивалентов рассчитываем по формуле (2):

$$c_{\text{эк}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{354}{32,7 \cdot 1} = 10,83 \text{ моль/л};$$

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 $m_s = 1180 - 354 = 826$ г.

Моляльная концентрация раствора равна:

$$c_m(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{354 \cdot 1000}{98 \cdot 826} = 4,37 \text{ моль/кг};$$

д) титр раствора можно рассчитать по пропорции:

1000 мл раствора содержит 354 г H_3PO_4

1 мл « « x г «

$$x = \frac{354}{1000} = 0,354 \text{ г/мл},$$

а также по формулам (8) и (9):

$$T_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{32,7 \cdot 10,83}{1000} = 0,354 \text{ г/мл} \quad \text{или}$$

$$T_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{30 \cdot 1,18}{100} = 0,354 \text{ г/мл};$$

е) в 1 л раствора содержится 3,61 моль H_3PO_4 (см. п. б);

масса растворителя в растворе 826 г, что составляет $\frac{826}{18} = 45,9$ моль.

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

$$x_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{3,61}{3,61 + 45,9} = 0,073;$$

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{45,9}{3,61 + 45,9} = 0,927.$$

Пример 8.2. 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:

$$m_{\text{HNO}_3} = \frac{1,01 \cdot 5000 \cdot 2}{100} = 101 \text{ г}.$$

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

$$V = \frac{101}{50 \cdot 1,32} = 1,53 \text{ мл}.$$

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

Пример 8.3. 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

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

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

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

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

Пример 8.4 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:

$$\frac{x}{1000} = \frac{C_2 - C_3}{C_3 - C_1} = \frac{80 - 30}{30 - 15} = \frac{50}{15} = \frac{10}{3}.$$

Отсюда

$$x = \frac{1000 \cdot 10}{3} = 3333 \text{ г.}$$

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:

$$\begin{array}{ccc} m_1 = x \text{ г} & \begin{array}{cc} 15 & 50 \\ & \swarrow \quad \searrow \\ & 30 \\ & \swarrow \quad \searrow \\ 80 & 15 \end{array} & \frac{m_1}{m_2} = \frac{x}{1000} = \frac{80 - 30}{30 - 15} = \frac{50}{15} = \frac{10}{3}. \\ m_2 = 1000 \text{ г} & & \end{array}$$

Пример 8.5. Какой объем раствора гидроксида калия, в котором массовая доля KOH 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 :

$$m_{\text{FeCl}_3} = \frac{10 \cdot 1,087 \cdot 20}{100} = 2,174 \text{ г.}$$

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 :

$$\begin{array}{l} 162,5 \text{ г FeCl}_3 - 168 \text{ г KOH} \\ 2,174 \text{ г FeCl}_3 - m \text{ г KOH} \end{array}$$

$$m_{\text{KOH}} = \frac{2,174 \cdot 168}{162,5} = 2,254 \text{ г.}$$

Находим требуемый объем раствора KOH:

$$V_{\text{KOH}} = \frac{2,254 \cdot 100}{5 \cdot 1,04} = 43,3 \text{ мл.}$$

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

Задачи для самостоятельного решения

141. 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 ?

142. Сколько граммов воды и хлорида калия потребуется для приготовления 500 мл 20 %-ного раствора, плотность которого $1,133 \text{ г/см}^3$?

143. Сколько молей HNO_3 содержится в 250 мл раствора с массовой долей кислоты 30 % и плотностью, равной $1,18 \text{ г/см}^3$?

144. Водный раствор содержит 577 г H_2SO_4 в 1 л. Плотность раствора равна $1,335 \text{ г/см}^3$. Вычислить массовую долю (%) H_2SO_4 в растворе, а также молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалентов, моляльность и молярные доли H_2SO_4 и H_2O .

145. 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, $\rho = 1,297 \text{ г/см}^3$.

146. Чему равна нормальность 30 %-ного раствора NaOH плотностью $1,328 \text{ г/см}^3$? К 1 л этого раствора прибавили 5 л воды. Получился раствор плотностью $1,054 \text{ г/см}^3$. Вычислить массовую долю (%) NaOH в полученном растворе.

147. Вычислить массовую долю (%) HNO_3 в растворе и моляльность 8 н. HNO_3 , плотность которого равна $1,246 \text{ г/см}^3$. Каковы молярные доли HNO_3 и H_2O в этом растворе?

148. Какой объем 2 М раствора K_2CO_3 надо взять для приготовления 1 л 0,25 н. раствора?

149. Из 600 г 5 %-ного раствора сульфата меди упариванием удалили 100 г воды. Чему равна массовая доля CuSO_4 в оставшемся растворе?

150. Какой объем 50 %-ного KOH ($\rho = 1,538 \text{ г/см}^3$) требуется для приготовления 3 л 6 %-ного раствора ($\rho = 1,048 \text{ г/см}^3$)?

151. Из 5 л раствора гидроксида калия с массовой долей KOH 50 % и плотностью $1,538 \text{ г/см}^3$ надо приготовить раствор с массовой долей KOH 18 %. Какой объем воды потребуется?

152. Для осаждения в виде AgCl всего серебра, содержащегося в 100 мл раствора AgNO_3 , потребовалось 50 мл 0,2 н. раствора HCl . Какова нормальность раствора AgNO_3 ? Какая масса AgCl выпала в осадок?

153. Сколько миллилитров 0,2 М раствора Na_2CO_3 требуется для реакции с 50 мл 0,5 М раствора CaCl_2 ?

154. К 20 мл 16 %-ного раствора сульфата марганца (II), плотность которого $1,17 \text{ г/см}^3$, прибавили 20 мл 10 %-ного раствора KOH , плотность которого $1,08 \text{ г/см}^3$. Какое вещество взято в избытке и сколько его останется после реакции?

155. В каких соотношениях надо смешать растворы серной кислоты с массовой долей H_2SO_4 соответственно 90 и 8 %, чтобы приготовить раствор с массовой долей H_2SO_4 48 %?

156. 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 %.

157. 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.

158. 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 ?

159. Смешали 10 мл 10 %-ного раствора HNO_3 ($\rho = 1,056 \text{ г/см}^3$) и 100 мл 30 %-ного раствора HNO_3 ($\rho = 1,184 \text{ г/см}^3$). Вычислить массовую долю HNO_3 в полученном растворе.

160. Вычислить массовую долю (%) нитрата серебра в 1,4 М растворе, плотность которого $1,18 \text{ г/см}^3$.

Контрольная работа 2

9. Окислительно-восстановительные реакции

Реакции, в результате которых изменяется степень окисления элементов, называются **окислительно-восстановительными**. Под степенью окисления (с.о.) понимают условный 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 , H_2 , Br_2 , S , O_2 , равна нулю.

2. Степень окисления кислорода в соединениях обычно равна -2 . Исключения составляют пероксиды $\text{H}_2^{+1}\text{O}_2^{-1}$, $\text{Na}_2^{+1}\text{O}_2^{-1}$ и фторид кислорода O^{+2}F_2 .

3. Степень окисления водорода в большинстве соединений равна $+1$, за исключением солеобразных гидридов, например $\text{Na}^{+1}\text{H}^{-1}$.

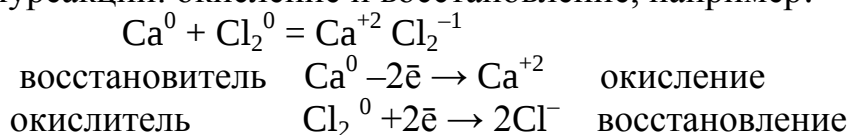
4. Постоянную степень окисления имеют щелочные металлы ($+1$); щелочноземельные металлы, бериллий и магний ($+2$); фтор (-1).

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

В качестве примера рассчитаем с.о. марганца в соединении K_2MnO_4 и хрома в анионе $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

$$\begin{array}{lll} \text{K}_2^{+1}\text{Mn}^x\text{O}_4^{-2} & 2(+1) + x + 4(-2) = 0 & x = +6; \\ (\text{Cr}_2^x\text{O}_7^{-2})^{2-} & 2x + 7(-2) = -2 & x = +6. \end{array}$$

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 9.1. 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, NH_3 – только восстановитель, KNO_2 – и окислитель, и восстановитель, KNO_3 – только окислитель.

Пример 9.2. 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 они 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 9.3. Составьте уравнение окислительно-восстановительной реакции, идущей по схеме:

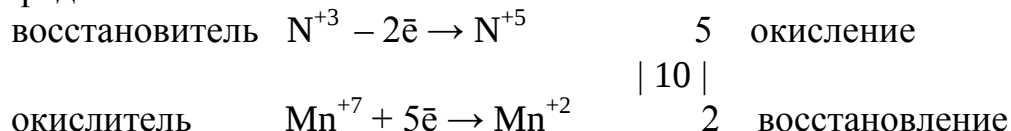


Определите окислитель и восстановитель. На основании электронных уравнений расставьте коэффициенты.

Решение. Определяем степени окисления тех элементов, которые ее изменяют:



Составляем электронные уравнения процессов окисления и восстановления, определяем окислитель и восстановитель:



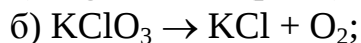
Уравниваем реакцию методом электронного баланса, суть которого заключается в том, что *общее число электронов, отданных восстановителем, равно числу электронов, принятых окислителем*. Находим общее наименьшее кратное для отданных и принятых электронов. В приведенной реакции оно равно 10. Разделив это число на 5, получаем коэффициент 2 для окислителя и продукта его восстановления, а при делении 10 на 2 по-

лучаем 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:

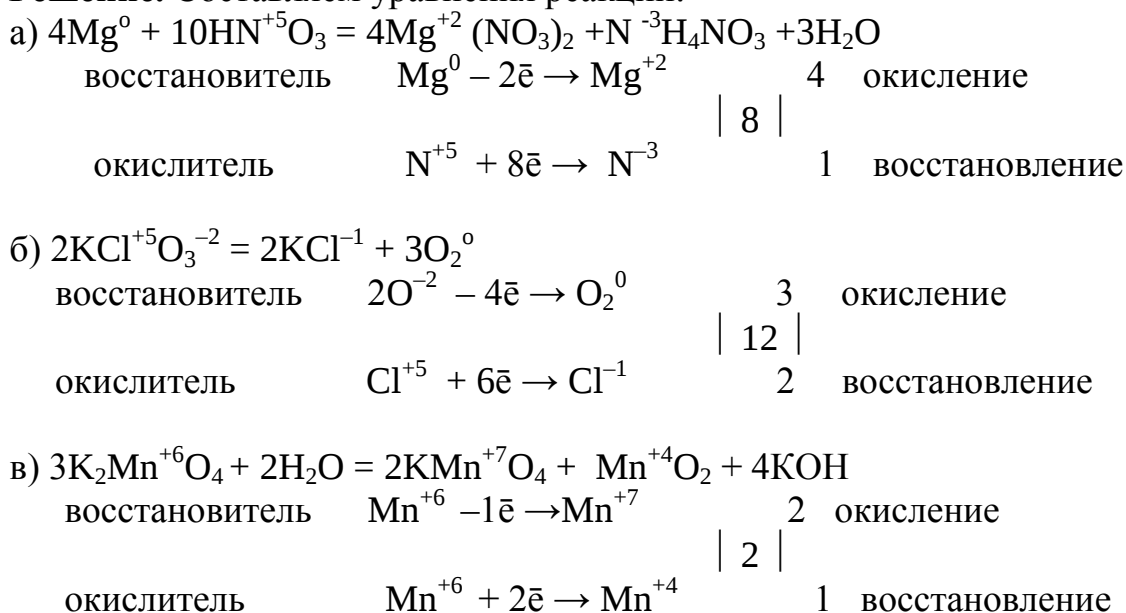


Пример 9.4. Составьте уравнения окислительно-восстановительных реакций, идущих по схемам:



В каждой реакции определите окислитель и восстановитель, расставьте коэффициенты, укажите тип каждой реакции.

Решение. Составляем уравнения реакций:

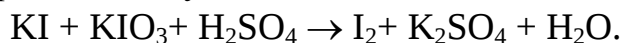


Как видно из представленных уравнений в реакции (а) окислитель и восстановитель – разные элементы в молекулах двух разных веществ, значит, данная реакция относится к типу межмолекулярных окислительно-восстановительных реакций. В реакции (б) окислитель – хлор и восстановитель – кислород содержатся в одной молекуле – реакция внутримолекулярная. В реакции (в) роль окислителя и восстановителя выполняет марганец, следовательно, это реакция диспропорционирования.

Задачи для самостоятельного решения

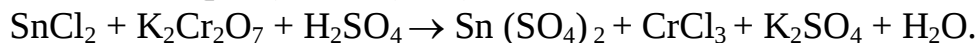
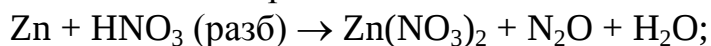
161. Исходя из степени окисления серы в веществах S , H_2S , Na_2SO_3 , H_2SO_4 , определите, какое из них является только окислителем, только восстановителем и какие могут быть и окислителем и восстановителем. Почему?

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



Определите тип окислительно-восстановительной реакции.

162. Реакции выражаются схемами:

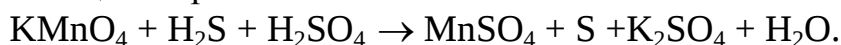


Составьте электронные уравнения, подберите коэффициенты, укажите, какое вещество в каждой реакции является окислителем, какое восстановителем.

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



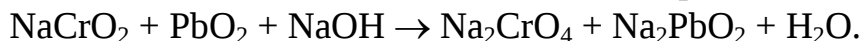
Реакция выражается схемой:



Определите окислитель и восстановитель, на основании электронных уравнений расставьте коэффициенты в уравнении реакции.

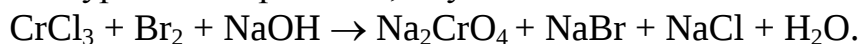
164. Могут ли протекать окислительно-восстановительные реакции между веществами: а) Cl_2 и H_2S ; б) KBr и KBrO ; в) HI и NH_3 ? Почему?

На основании электронных уравнений подберите коэффициенты, определите тип окислительно-восстановительной реакции, идущей по схеме:



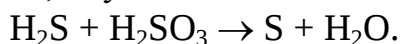
165. Исходя из степени окисления железа, определите, какое из веществ может быть только восстановителем, только окислителем и какое – и окислителем и восстановителем: FeSO_4 , Fe_2O_3 , K_2FeO_4 . Почему?

На основании электронных уравнений подберите коэффициенты для веществ в уравнении реакции, идущей по схеме:



166. 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:

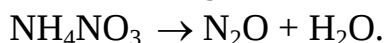
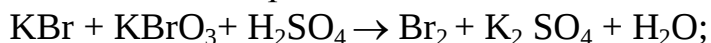


167. Реакции выражаются схемами:



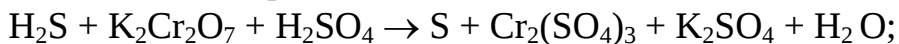
Составьте электронные уравнения, расставьте коэффициенты, определите окислитель и восстановитель в каждой реакции. К какому типу относится каждая из приведенных реакций?

168. Реакции выражаются схемами:



Составьте электронные уравнения, расставьте коэффициенты, определите окислитель и восстановитель в каждой реакции. К какому типу относится каждая из приведенных реакций?

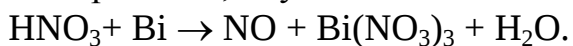
169. Реакции выражаются схемами:



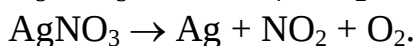
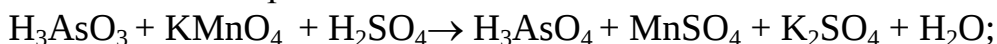
Составьте электронные уравнения, расставьте коэффициенты, определите окислитель и восстановитель в каждой реакции. К какому типу относится каждая из приведенных реакций?

170. Исходя из степени окисления хлора, определите, какое из соединений: Cl_2 , HCl , HClO_4 – только окислитель, только восстановитель и какое из них может иметь функцию и окислителя и восстановителя. Почему?

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



171. Реакции выражаются схемами:



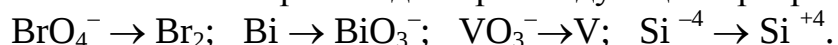
Составьте электронные уравнения, расставьте коэффициенты, определите окислитель и восстановитель в каждой реакции. К какому типу относится каждая из приведенных реакций?

172. Могут ли происходить окислительно-восстановительные реакции между веществами: а) H_2S и Br_2 ; б) HI и HIO_3 ; в) KMnO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$? Почему?

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



173. 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:



174. Реакции выражаются схемами:



Составьте электронные уравнения, расставьте коэффициенты, определите окислитель и восстановитель в каждой реакции. К какому типу относится каждая из приведенных реакций?

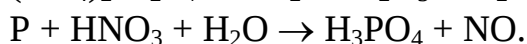
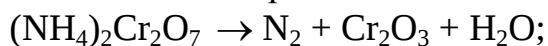
175. Могут ли идти окислительно-восстановительные реакции между следующими веществами: а) PbO_2 и KBiO_3 ; б) H_2S и H_2SO_3 ; в) H_2SO_3 и HClO_4 ? Почему?

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



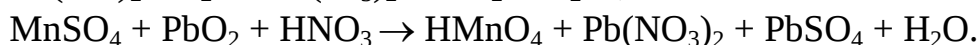
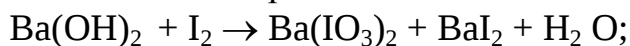
Определите тип окислительно-восстановительной реакции.

176. Реакции выражаются схемами:



Составьте электронные уравнения, расставьте коэффициенты, определите окислитель и восстановитель в каждой реакции. К какому типу относится каждая из приведенных реакций?

177. Реакции выражаются схемами:



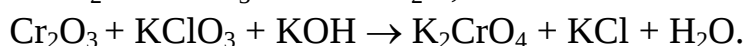
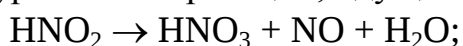
Составьте электронные уравнения, расставьте коэффициенты, определите окислитель и восстановитель в каждой реакции. К какому типу относится каждая из приведенных реакций?

178. Реакции выражаются схемами:



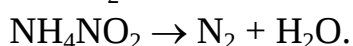
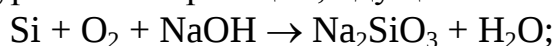
Составьте электронные уравнения, расставьте коэффициенты, определите окислитель и восстановитель в каждой реакции. К какому типу относится каждая из приведенных реакций?

179. На основании электронных уравнений расставьте коэффициенты в уравнениях реакций, идущих по схемам:



Укажите окислитель и восстановитель в каждой реакции, определите ее тип.

180. На основании электронных уравнений расставьте коэффициенты в уравнениях реакций, идущих по схемам:



Укажите окислитель и восстановитель в каждой реакции, определите ее тип.

10. 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 ста-

новятся частью кристаллической решетки. Этот процесс приводит к дефициту электронов и возникновению на пластинке положительного заряда. Таким образом, между металлическим электродом и раствором устанавливается равновесие $M \rightleftharpoons M^{n+} + n\bar{e}$.

В зависимости от того, какой из двух рассматриваемых процессов преобладает в приведенном равновесии, находится знак и величина заряда поверхности металла. 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 или E^0 , измеряется в вольтах (В). Значения некоторых стандартных электродных потенциалов приведены в табл. 10.1.

Таблица 10.1

**Стандартные электродные потенциалы (φ^0) при 25 °С
и электродные реакции для некоторых металлов**

Электрод	Электродная реакция	φ^0 , В	Электрод	Электродная реакция	φ^0 , В
Li ⁺ /Li	Li ⁺ + $\bar{e}$ = Li	–3,045	Cd ²⁺ /Cd	Cd ²⁺ + 2 $\bar{e}$ = Cd	–0,403
Rb ⁺ /Rb	Rb ⁺ + $\bar{e}$ = Rb	–2,925	Co ²⁺ /Co	Co ²⁺ + 2 $\bar{e}$ = Co	–0,277
K ⁺ /K	K ⁺ + $\bar{e}$ = K	–2,924	Ni ²⁺ /Ni	Ni ²⁺ + 2 $\bar{e}$ = Ni	–0,250
Cs ⁺ /Cs	Cs ⁺ + $\bar{e}$ = Cs	–2,923	Sn ²⁺ /Sn	Sn ²⁺ + 2 $\bar{e}$ = Sn	–0,136
Ba ²⁺ /Ba	Ba ²⁺ + 2 $\bar{e}$ = Ba	–2,906	Pb ²⁺ /Pb	Pb ²⁺ + 2 $\bar{e}$ = Pb	–0,126
Ca ²⁺ /Ca	Ca ²⁺ + 2 $\bar{e}$ = Ca	–2,866	Fe ³⁺ /Fe	Fe ³⁺ + 3 $\bar{e}$ = Fe	–0,036
Na ⁺ /Na	Na ⁺ + $\bar{e}$ = Na	–2,714	2H ⁺ /H ₂	2H ⁺ + 2 $\bar{e}$ = H ₂	0,000
Mg ²⁺ /Mg	Mg ²⁺ + 2 $\bar{e}$ = Mg	–2,363	Bi ³⁺ /Bi	Bi ³⁺ + 3 $\bar{e}$ = Bi	+0,215
Al ³⁺ /Al	Al ³⁺ + 3 $\bar{e}$ = Al	–1,662	Cu ²⁺ /Cu	Cu ²⁺ + 2 $\bar{e}$ = Cu	+0,337
Ti ²⁺ /Ti	Ti ²⁺ + 2 $\bar{e}$ = Ti	–1,628	Ag ⁺ /Ag	Ag ⁺ + $\bar{e}$ = Ag	+0,799
Mn ²⁺ /Mn	Mn ²⁺ + 2 $\bar{e}$ = Mn	–1,180	Hg ²⁺ /Hg	Hg ²⁺ + 2 $\bar{e}$ = Hg	+0,854
Zn ²⁺ /Zn	Zn ²⁺ + 2 $\bar{e}$ = Zn	–0,763	Pt ²⁺ /Pt	Pt ²⁺ + 2 $\bar{e}$ = Pt	+1,190
Cr ³⁺ /Cr	Cr ³⁺ + 3 $\bar{e}$ = Cr	–0,744	Au ³⁺ /Au	Au ³⁺ + 3 $\bar{e}$ = Au	+1,498
Fe ²⁺ /Fe	Fe ²⁺ + 2 $\bar{e}$ = Fe	–0,440	Au ⁺ /Au	Au ⁺ + $\bar{e}$ = Au	+1,691

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.

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:

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

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 $(-)\text{Zn}|\text{ZnSO}_4||\text{CuSO}_4|\text{Cu}(+)$ 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: $E = \varphi_k - \varphi_a$

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 10.1. Определите ЭДС концентрационного медного элемента с концентрациями ионов меди, равными 10^{-1} моль/л у одного электрода и 10^{-3} моль/л у другого при 298 К.

Решение. Схема такого гальванического элемента $\text{Cu} | \text{Cu}^{2+} || \text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$. По уравнению Нернста рассчитываем потенциалы двух медных электродов. Для первого электрода:

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-1} = 0,337 + 0,0295 \cdot (-1) = 0,3075 \text{ В}.$$

Для второго электрода:

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-3} = 0,337 + 0,0295 \cdot (-3) = 0,2485 \text{ В}.$$

Первый электрод с большим значением потенциала в данном элементе является катодом, второй – анодом. ЭДС рассчитываем по формуле:

$$E = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}} = 0,3075 - 0,2485 = 0,059 \text{ В}.$$

Пример 10.2. Рассчитайте ЭДС элемента $\text{Cd} | \text{Cd}^{2+} || \text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$ при концентрации ионов Cu^{2+} и Cd^{2+} , равных соответственно 0,1 и 0,01 моль/л.

Решение. Используя уравнения Нернста и данные табл. 10.1, рассчитываем электродные потенциалы кадмия и меди:

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-1} = 0,337 + 0,0295 \cdot (-1) = 0,3075 \text{ В};$$

$$\varphi_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} = \varphi_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-2} = -0,403 + 0,0295 \cdot (-2) = -0,462 \text{ В}.$$

Так как $\varphi_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} < \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$, то токообразующей в этом гальваническом элементе является реакция $\text{Cd}^0 + \text{Cu}^{2+} = \text{Cd}^{2+} + \text{Cu}^0$. Рассчитываем ЭДС элемента: $E = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - \varphi_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} = 0,3075 - (-0,462) = 0,77 \text{ В}$.

Пример 10.3. Исходя из значений стандартных электродных потенциалов и $\Delta G^0_{\text{x.p.}}$, 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: $(-)\text{Ti} \mid \text{Ti}^{2+} \parallel \text{Pb}^{2+} \mid \text{Pb}(+)$. Уравнения электродных реакций имеют вид

на аноде: $\text{Ti}^0 - 2\bar{e} \rightarrow \text{Ti}^{2+}$;

на катоде: $\text{Pb}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Pb}^0$.

Рассчитываем стандартное значение ЭДС:

$$E^0 = \varphi^0_{\text{к}} - \varphi^0_{\text{а}} = \varphi^0_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} - \varphi^0_{\text{Ti}^{2+}/\text{Ti}} = -0,126 - (-1,628) = 1,502 \text{ В}.$$

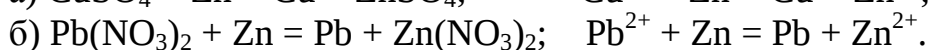
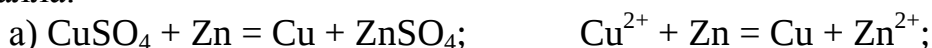
Энергию Гиббса рассчитываем по уравнению

$$\Delta G^0 = -nE^0F = -2 \cdot 1,502 \cdot 96500 = -289,9 \text{ кДж}.$$

Так как $\Delta G^0 < 0$, токообразующая реакция возможна.

Пример 10.4. 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 с положением ряду напряжений (табл. 10.1) 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. 10.1). 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 для самостоятельного решения

181. 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.

182. 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.

183. 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.

184. 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?

185. 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.

186. Составьте схему, приведите уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС концентрационного гальванического элемента, состоящего из серебряных электродов, опущенных в растворы AgNO_3 с концентрациями 0,01 и 0,1 моль/л.

187. 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.

188. 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.

189. 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.

190. 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.

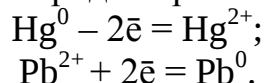
191. Составьте схему гальванического элемента, в основе работы которого лежит реакция: $\text{Ni} + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 = \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{Pb}$. Напишите уравнения электродных (катодных и анодных) процессов. Вычислите ЭДС этого элемента, если $C_{\text{Ni}^{2+}} = 0,01$ моль/л, а $C_{\text{Pb}^{2+}} = 0,0001$ моль/л.

192. 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?

193. 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.

194. Составьте схему гальванического элемента, образованного железом и свинцом, погруженными в растворы их солей с концентрациями ионов металлов 0,01 моль/л. Рассчитайте ЭДС.

195. 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:

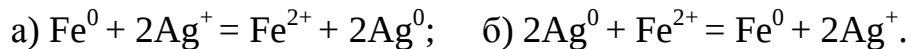


196. Исходя из величин стандартных электродных потенциалов, рассчитайте значения ЭДС и ΔG^0 и сделайте вывод о возможности протекания реакции в прямом направлении: $\text{Cu} + 2\text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{Ag}$.

197. Как изменится масса хромовой пластинки после нахождения в растворах солей: а) CuSO_4 ; б) MgCl_2 ; в) AgNO_3 ; д) CaCl_2 ? Ответ обоснуйте.

198. Составьте схемы двух гальванических элементов, в одном из которых цинк – отрицательный электрод, а в другом – положительный. Приведите уравнения токообразующих реакций и электродных процессов.

199. 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.

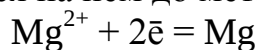
200. Вычислите ЭДС концентрационного элемента, состоящего из цинковых электродов, опущенных в растворы ZnSO_4 с концентрацией ионов цинка 10^{-2} и 10^{-3} моль/л.

11. Электролиз

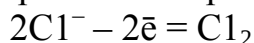
Электролиз – совокупность процессов, происходящих при прохождении постоянного электрического тока через электрохимическую систему, состоящую из двух электродов и расплава или раствора электролита.

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.

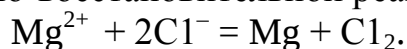
Например, при прохождении электрического тока через расплав MgCl_2 катионы магния под действием электрического поля движутся к катоду и восстанавливаются на нем до металла:



Анионы хлора перемещаются к аноду и окисляются на нем с образованием молекул газообразного хлора:



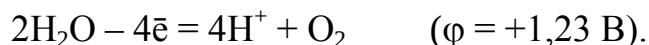
Суммарный процесс, протекающий при электролизе, выражается уравнением окислительно-восстановительной реакции:



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 положением металла в ряду напряжений (табл. 10.1). 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 элек-

тролиза, 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 $\leftarrow \text{K}^+, \text{H}_2\text{O}$

Анод $\leftarrow \text{NO}_3^-, \text{H}_2\text{O}$.

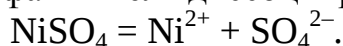
На катоде: $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ *На аноде:* $2\text{H}_2\text{O} - 4\bar{e} = 4\text{H}^+ + \text{O}_2$

Продукты электролиза: H_2 и O_2

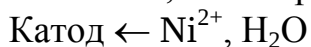
У катода: $\text{K}^+ + \text{OH}^- = \text{KOH}$ У анода: $\text{H}^+ + \text{NO}_3^- = \text{HNO}_3$

Электролиз раствора NiSO_4 с никелевым анодом

В водном растворе сульфат никеля диссоциирует:



В этом случае окислению подвергается анод, а на катоде процесс протекает так же, как и при электролизе растворов с инертным анодом:



Катодный процесс: $\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ni}$

Анодный процесс: $\text{Ni} - 2\bar{e} = \text{Ni}^{2+}$

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:

$$m = \frac{M_{\text{эк}} \cdot Q}{F},$$

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

$$V_{\text{газа}} = \frac{V_{\text{эк(газа)}} \cdot I \cdot t}{F}$$

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.

$$\eta = \frac{m_{\text{факт}}}{m_{\text{теор}}} \cdot 100\%$$

Примеры решения задач

Пример 11.1. Сколько граммов никеля выделится на катоде при пропускании через раствор серноокислого 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: Ni -

Продукты электролиза: Sn и Cl₂.

Пример 11.4. 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.

Катод ← Cu²⁺, H₂O

Анод ← SO₄²⁻, H₂O

На катоде: Cu²⁺ + 2ē = Cu;

На аноде: 2H₂O – 4ē = 4H⁺ + O₂.

Продукты электролиза: Cu и O₂.

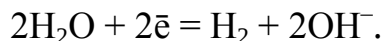
У анода: 4H⁺ + 2SO₄²⁻ = 2H₂SO₄.

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 будет равна

$$m = \frac{63,54}{2} \cdot 0,0625 = 1,98 \text{ г.}$$

Пример 11.5. 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 В), при электролизе водных растворов не восстанавливаются на катоде. При электролизе их солей протекает восстановление молекул воды:



Задачи для самостоятельного решения

201. 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.

202. 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 соответ-

вующие уравнения электродных процессов.

203. 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.

204. 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.

205. 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.

206. 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.

207. При электролизе раствора CuCl_2 на аноде выделилось 560 мл газа (условия нормальные). Найдите массу меди, выделившейся на катоде. Приведите уравнения электродных процессов.

208. 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.

209. 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.

210. 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.

211. Сколько минут следует пропускать ток силой 0,5 А через раствор нитрата серебра для выделения 0,27 г серебра? Приведите уравнения электродных процессов.

212. При какой силе тока можно получить на катоде 0,5 г никеля, подвергая электролизу раствор сульфата никеля в течение 25 мин?

213. 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.

214. 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.

215. 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.

216. Сколько времени потребуется для выделения на катоде 4 г вещества при электролизе расплава хлорида кальция при токе силой 1А? Приведите уравнения электродных процессов.

217. 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.

218. 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.

219. Вычислите количество электричества, которое необходимо пропустить через раствор хлорида натрия, чтобы получить 1 т гидроксида натрия. Приведите схемы электродных процессов.

220. 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.

12. Металлы

S – металлы. Металлы подгруппы меди

Из 110 известных к настоящему времени элементов только 22 относятся к неметаллам. Все *s-элементы* (кроме H и He), *d-элементы* (все элементы побочных подгрупп) и *f-элементы* (лантаноиды и актиноиды) являются металлами.

Среди *p-элементов* есть и металлы, и неметаллы, число элементов-металлов увеличивается с увеличением номера периода. Атомы большинства металлов на внешнем электронном слое имеют от 1 до 3 электронов. Исключение: атомы германия Ge, олова Sn, свинца Pb на внешнем электронном слое имеют четыре электрона, атомы сурьмы Sb, висмута Bi – пять, атомы полония Po – шесть.

Характерные признаки металлов. Главным признаком металлов является их способность «отдавать» электроны атомам и ионам других веществ, т. е. металлы в подавляющем большинстве случаев являются *восстановителями*. Все металлы твердые вещества (исключение ртуть). Почти все металлы тяжелее воды (кроме лития, калия и натрия). Металлам присущ металлический блеск. Металлы обладают высокой тепло- и электропроводностью. Для металлов характерна пластичность, упругость и прочность. Они способны под давлением изменять свою форму, не разрушаясь.

По распространенности в земной коре среди всех металлов лидирует алюминий (7 %). Он уступает лишь двум неметаллам – кислороду и крем-

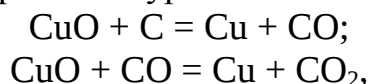
нию. На втором месте среди металлов расположено железо (4 %), на третьем – кальций (3 %), затем натрий, калий и магний (около 2 %), титан (0,6 %). Гораздо меньше в земной коре хрома (0,01 %), меди (0,005 %), урана, олова (около 0,0002 %), серебра (0,000007 %), ртути (0,000005 %), золота (0,0000001 %). Все радиоактивные металлы, за исключением урана и тория, в природе встречаются в ничтожных количествах либо вообще не обнаружены.

Металлы подгруппы меди. Медь, серебро, золото расположены в побочной подгруппе I группы, относятся к d-металлам. Электронная структура атомов этих элементов выражается формулой $(n-1)d^{10}ns^1$. Наличие одного неспаренного электрона на внешнем уровне обуславливает одновалентное состояние рассматриваемых металлов. Предвнешний уровень в атомах Cu, Ag, Au должен быть заполнен девятью электронами – $(n-1)d^9ns^2$. «Провал» электрона с внешнего уровня на предвнешний $(n-1)d^{10}ns^1$ способствует завершению этого подуровня, но не обеспечивает его стабильности. «Провалившийся электрон» в отличие от остальных спаренных электронов подвижен и может при возбуждении атома переходить на внешний электронный слой.

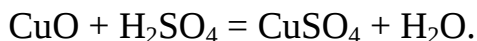
Поэтому элементы подгруппы меди проявляют в соединениях степень окисления не только +1, но и +2 и +3. Наиболее характерные степени окисления: для меди +2, для серебра +1, для золота +3.

Нахождение в природе, получение. Содержание в земной коре Cu – 0,005 %, Ag – $0,7 \cdot 10^{-5}$ %, Au – $5 \cdot 10^{-7}$ % (масс.). Золото встречается в природе почти исключительно в свободном состоянии, медь и серебро – в свободном состоянии и в виде соединений: медный блеск, Cu_2S ; медный колчедан, $CuFeS_2$; малахит, $Cu(CO_3)(OH)_2$; аргентит, Ag_2S .

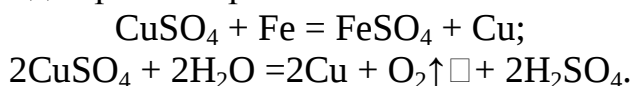
Медь получают: пирометаллургией



гидрометаллургией:



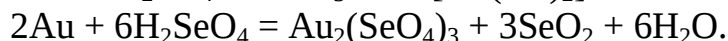
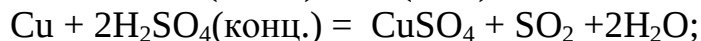
В качестве восстановителей используют или более активный металл, или электроны катода при электролизе:



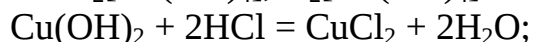
Серебро, как правило, извлекается в качестве металла спутника при переработке свинцовых концентратов.

Физические и химические свойства. Все три металла имеют высокие значения плотности, температур плавления и кипения, наивысшую тепло- и электропроводность. Хорошо куется, прокатываются и вытягиваются. Медь, а особенно серебро и золото, – малоактивные металлы. С водородом, азотом, углеродом они не соединяются даже при высокой температуре. С кислородом непосредственно соединяется только медь. Легче всего медь и её аналоги реагируют с галогенами. В ряду напряжений эти металлы

стоят после водорода, поэтому не вытесняют его из разбавленных кислот. Медь и серебро растворимы в концентрированной H_2SO_4 при нагревании, а также в азотной кислоте любой концентрации. Золото достаточно легко растворяется в царской водке, в смеси серной и марганцевой, серной и азотной кислот и в селеновой кислоте.



Медь образует нерастворимые в воде оксиды: Cu_2O – красного цвета и CuO – чёрного цвета. Гидроксиды меди CuOH и $\text{Cu}(\text{OH})_2$ – нерастворимые в воде вещества соответственно жёлтого и голубого цвета, легко разлагаются при нагревании на оксид и воду. $\text{Cu}(\text{OH})_2$ наряду с основными свойствами в слабой степени проявляет кислотные свойства; он растворяется в концентрированных растворах щелочей с образованием мало прочных купритов $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{OH})_4]$, $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{OH})_4]$.

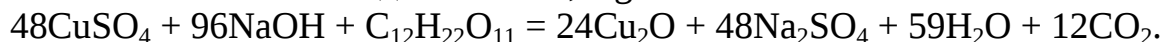


Растворяется в растворе аммиака с образованием комплексного соединения $\text{Cu}(\text{OH})_2 + 4\text{NH}_4\text{OH} = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2 + 4\text{H}_2\text{O}.$

Оксид серебра получается только косвенным путем, при взаимодействии соли серебра со щелочью: $2\text{AgNO}_3 + 2\text{NaOH} = \text{Ag}_2\text{O} + 2\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}.$

В большом количестве воды Ag_2O заметно растворяется, и этот раствор имеет щелочную реакцию. Соли серебра гидролизу не подвергаются, а это указывает на то, что не выделенный в свободном состоянии AgOH является довольно сильным основанием. Почти все соли меди (II) растворимы в воде, растворы имеют голубую окраску из-за гидратированного иона $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$. В водных растворах соли меди подвергаются гидролизу. Для серебра очень характерны галиды, из которых AgF хорошо растворим, остальные мало растворимы в воде.

Большинство соединений Cu , Ag и Au являются окислителями.

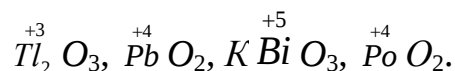


Металлы подгруппы меди склонны к комплексообразованию. Координационные числа одновалентных меди, золота и серебра равны двум, а двухвалентной меди и трехвалентного золота – четырем.

Р- металлы.

Р-металлы находятся в главных подгруппах III – VI групп. В главных подгруппах при переходе сверху вниз устанавливается низшая степень окисления. Поэтому для таллия устойчивой будет степень окисления +1, для свинца +2, висмута +3, а для полония +2. Соединения этих элементов в

высшей степени окисления будут сильными окислителями:



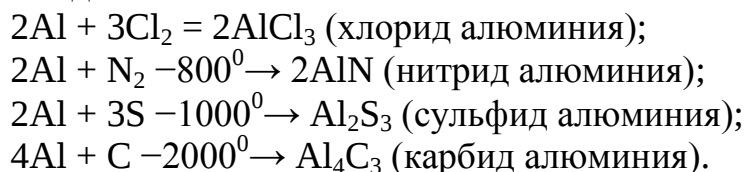
Алюминий. Алюминий является самым распространенным элементом среди металлов. Занимает третье место по распространенности, уступая только кислороду и кремнию. На его долю приходится 8,8% от массы земной коры. Находится в природе исключительно в виде соединений. К важнейшим алюминиевым рудам относятся: бокситы – $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (с примесями SiO_2 , Fe_2O_3 , CaCO_3), нефелины – $\text{KNa}_3[\text{AlSiO}_4]_4$, алуниты – $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3$ и глиноземы (смеси каолинов с песком SiO_2 , известняком CaCO_3 , магнезитом MgCO_3).

Получают алюминий электролизом расплава Al_2O_3 (в присутствии криолита $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$): $2\text{Al}_2\text{O}_3 = 4\text{Al} + 3\text{O}_2\uparrow$

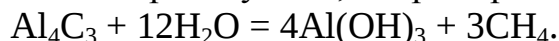
Физические и химические свойства. Алюминий – серебристо-белый, легкий ($d = 2,7 \text{ г/см}^3$), пластичный металл, легко вытягивается в проволоку, прокатывается в тонкие листы. Низкоплавкий ($t_{\text{пл.}} = 660^\circ\text{C}$), обладает высокой тепло- и электропроводностью.

На воздухе алюминий покрывается прочной тончайшей оксидной пленкой, которая определяет его высокую коррозионную стойкость.

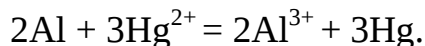
При комнатной температуре легко реагирует с хлором и бромом, а при нагревании – с йодом и большинством неметаллов:



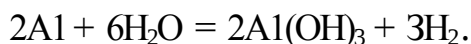
Все эти соединения гидролизуются, например



Стандартный электродный потенциал алюминия равен -1,66 В. Несмотря на столь большое его отрицательное значение, алюминий, вследствие образования на его поверхности защитной оксидной пленки, не вытесняет водород из воды. Пленку можно устранить, обработав алюминий солями ртути:

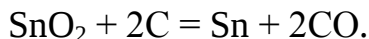


Выделившаяся ртуть растворяет алюминий, образуя с ним амальгаму (сплав алюминия с ртутью), препятствующую возникновению защитной пленки на поверхности алюминия. Лишенный защитной пленки алюминий взаимодействует с водой:



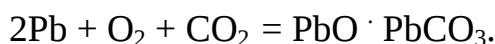
Олово, свинец. Олово и свинец расположены в IVA группе и имеют на внешнем уровне 4 электрона ns^2np^2 . Для олова наиболее устойчива степень окисления +4, менее устойчива +2. Поэтому двухвалентные соединения Sn являются энергичными восстановителями. Для свинца наиболее устойчива степень окисления +2 и менее характерна +4, вследствие чего его четырехвалентные соединения являются окислителями.

Содержание олова в земной коре составляет 0,04 %, свинца – 0,0016 % (масс.). Олово встречается в виде кислородного соединения SnO_2 , свинец в виде сульфида PbS . Получают олово и свинец пирометаллургическим методом, восстанавливая металлы из их оксидов углем:



Физические и химические свойства. Олово – серебристо-белый мягкий металл, легко прокатывается в тонкие листы. Свинец – голубовато-белый тяжелый металл. Очень мягкий и режется ножом. Олово и свинец – легкоплавкие металлы ($t_{\text{пл.}} = 232^\circ$ и 327°C соответственно).

Олово при комнатной температуре устойчиво по отношению к воздуху, а свинец окисляется, покрываясь синевато-серой пленкой:



В ряду напряжений олово и свинец находятся непосредственно перед водородом, поэтому не вытесняют водород из воды.

Олово очень медленно растворяется в разбавленных HCl и H_2SO_4 с образованием Sn^{2+} и выделением водорода, а свинец в этих кислотах почти не растворяется, так как покрывается нерастворимыми продуктами окисления PbCl_2 и PbSO_4 . В концентрированной HCl эти металлы растворяются с образованием хлорокомплексов: $\text{M} + 4\text{HCl}_{(\text{конц.})} = \text{H}_2[\text{MCl}_4] + \text{H}_2$.

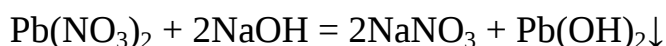
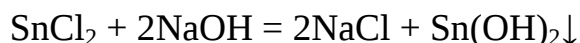
Концентрированная H_2SO_4 окисляет олово в $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$, а свинец в $\text{Pb}(\text{HSO}_4)_2$; H_2SO_4 при этом восстанавливается в SO_2 . Разбавленной HNO_3 олово и свинец окисляются в нитраты $\text{M}(\text{NO}_3)_2$, восстанавливая HNO_3 в NO . Концентрированная HNO_3 переводит олово в оловянную кислоту H_2SnO_3 , а свинец – в соль $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$; HNO_3 восстанавливается до NO_2 .

При нагревании олово и свинец растворяются в водных растворах щелочей: $\text{M} + 2\text{NaOH} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2[\text{M}(\text{OH})_4] + \text{H}_2$.

Олово и свинец образуют *оксиды*: SnO , PbO и SnO_2 , PbO_2 . Для олова наиболее устойчив SnO_2 и менее устойчив SnO . Для свинца, наоборот, более устойчив PbO и очень неустойчив PbO_2 . Все оксиды нерастворимы в воде. Обладают амфотерными свойствами. У оксидов SnO , PbO преобладают основные свойства, у оксидов SnO_2 , PbO_2 – кислотные.

Этим оксидам соответствуют *гидроксиды*, обладающие амфотерными свойствами. В гидроксидах олова (II) и свинца (II) преобладают основные свойства, а в гидроксидах олова (IV) и свинца (IV) – кислотные.

Дигидроксиды Sn , Pb получают в результате реакции обмена:



Все гидроксиды растворяются в кислотах и щелочах. При взаимодействии со щелочами образуются соли Na_2SnO_2 , Na_2PbO_2 , которые соответственно называются станитами и плюмбитами.

D-металлы. Семейство железа

К *d*-электронному семейству относятся металлические элементы, в атомах которых формируется *d*-орбитали предвнешнего энергетического уровня. Эти элементы находятся в больших периодах, побочных подгруппах. Они располагаются между *s*- и *p*-элементами и называются **переходными**. В отличие от *s*- и *p*-элементов, валентные электроны которых находятся на внешнем энергетическом уровне, у *d*-элементов валентные электроны располагаются на *ns*- и $(n-1)d$ -орбиталях. Постоянную степень окисления (+3) имеют элементы подгруппы скандия (Sc, Y, La). Остальные *d*-элементы переменновалентны.

В побочных же подгруппах с возрастанием порядкового номера элемента повышается устойчивость соединений в высшей степени окисления. Так соединения хрома (VI), марганца (VII) – сильные окислители, а для соединений молибдена (VI), вольфрама (VI), технеция (VII), рения (VII) окислительные свойства не характерны.

Для геохимии *d*-элементов справедливы почти все закономерности, установленные для распространенности элементов в природе. Известно, что элементы с малыми атомными массами более распространены, чем тяжелые элементы. Более распространены в земной коре *d*-элементы четвертого, чем пятого и шестого периодов. А *d*-элементы незаконченного седьмого периода со 104 по 110 получены искусственным путем.

Самым распространенным элементом среди *d*-металлов является железо. Его содержание в земной коре составляет 4 % (масс), и это определяет его четвертое место после кислорода, кремния и алюминия. Элементами средней распространенности являются почти все *d*-металлы четвертого периода: Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn. К редким элементам относятся: Sc, Y, La, Zr, Hf, Mo, W, Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt, Ag, Au, Hg. Редким и рассеянным является рений. Этот металл не имеет собственных месторождений и обычно сопутствует рудам молибдена, меди, платины. К рассеянным элементам принадлежат V, Nb, Ta, Cd. В земной коре не встречается технеций.

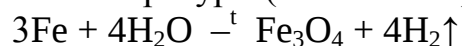
Основными формами нахождения в природе *d*-металлов III, IV, V, VI, VII побочных подгрупп являются кислородные соединения. Металлы VIII, I и II побочных подгрупп встречаются главным образом в виде сульфидов или в самородном состоянии. Самородными металлами являются платиновые металлы, медь, серебро, золото, ртуть. Железо, медь и цинк образуют также и кислородные соединения.

Физические и химические свойства семейства железа. Железо, кобальт и никель весьма сходны по физическим свойствам и представляют собой металлы с характерным металлическим блеском. Обладают магнитными свойствами, хорошей ковкостью. Имеют высокие температуры плавления, большой удельный вес. Железо устойчиво в сухом воздухе, но под действием влажного воздуха подвергается коррозии. При этом образуется ржавчина, состав которой $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (железо высокой степени чистоты

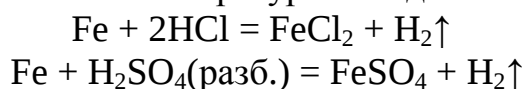
очень устойчиво к коррозии). Кобальт и никель устойчивы во влажном воздухе благодаря образованию защитной оксидной плёнки.

В ряду напряжений Fe, Co, Ni располагаются перед водородом в той же последовательности, в какой они стоят в периодической системе элементов.

При высокой температуре (700–900 °C) железо реагирует с парами воды:



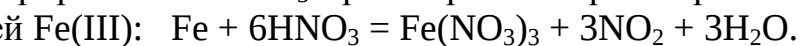
В соляной и разбавленной серной кислоте железо, кобальт, никель растворяются при комнатной температуре с выделением водорода и образованием солей M (II):



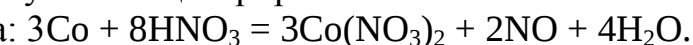
При действии концентрированной H_2SO_4 и дымящей HNO_3 при обычной температуре эти металлы пассивируются. Разбавленная азотная кислота растворяет железо с образованием соли Fe(II); продуктами восстановления HNO_3 могут быть (в зависимости от концентрации) NH_4NO_3 , N_2 , N_2O :



Только концентрированная HNO_3 при нагревании растворяет железо с образованием солей Fe(III):

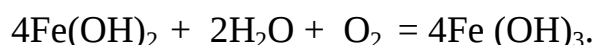


Кобальт и никель растворяются в HNO_3 с образованием солей M(II) и выделением NO_2 в случае концентрированной кислоты и NO в случае разбавленного раствора:

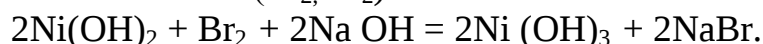


Fe, Co, Ni образуют оксиды MO, M_2O_3 и M_3O_4 ($\text{MO} \cdot \text{M}_2\text{O}_3$). Оксид железа, соответствующий степени окисления +6, FeO_3 в свободном состоянии не получен, известны соответствующие соли ферраты – Na_2FeO_4 , K_2FeO_4 .

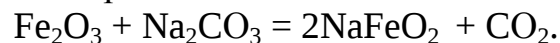
Оксиды MO и соответствующие им гидроксиды $\text{M}(\text{OH})_2$ обладают основными свойствами, практически не растворимы в воде. $\text{M}(\text{OH})_2$ получают при взаимодействии солей M(II) со щелочами. Гидроксид $\text{Fe}(\text{OH})_2$ легко окисляется и частично переходит в $\text{Fe}(\text{OH})_3$:



Гидроксид $\text{Co}(\text{OH})_2$ существует в виде двух модификаций – синей и розовой, окисляется в $\text{Co}(\text{OH})_3$ под воздействием кислорода воздуха, но медленнее, чем $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Под действием окислителей H_2O_2 , Br_2 окисление идет гораздо быстрее. В отличие от $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и $\text{Co}(\text{OH})_2$ гидроксид $\text{Ni}(\text{OH})_2$ устойчив на воздухе и устойчив к действию H_2O_2 . Окисляется только более энергичными окислителями (Cl_2 , Br_2):



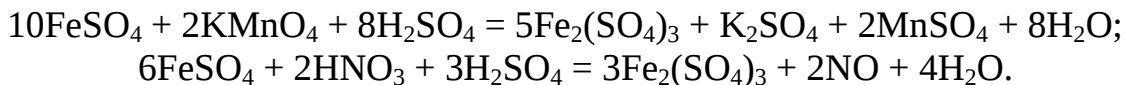
Оксид Fe_2O_3 и соответствующий гидроксид проявляют основные свойства, легко растворяются в кислотах, но могут проявлять и слабые амфотерные свойства. При сплавлении со щелочами или содой образуют ферриты:



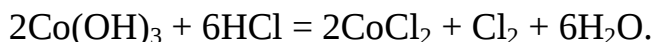
Оксиды Co_2O_3 и Ni_2O_3 и соответствующие им гидроксиды $\text{Co}(\text{OH})_3$ и $\text{Ni}(\text{OH})_3$ плохо растворимы в воде, являются сильными окислителями. При действии на них кислот образуют соли M(II):



Для железа более устойчивыми являются соединения со степенью окисления +3, для никеля и кобальта +2. Поэтому Fe^{2+} является довольно сильным восстановителем:



Соединения Co^{2+} и Ni^{2+} восстановительными свойствами в заметной степени не обладают. В степени окисления +3 железо, кобальт и никель проявляют окислительные свойства; окислительная способность увеличивается в ряду



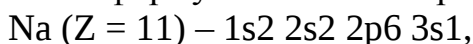
Соли сильных кислот, как правило, все хорошо растворимы, растворы их вследствие гидролиза имеют кислую среду.

Примеры решения задач

Пример 12.1. Чем обусловлена высокая химическая активность щелочных металлов? Составьте электронные схемы строения атомов натрия и цезия. У какого из этих элементов ярче выражены металлические свойства и почему?

Решение. Имея во внешнем энергетическом слое только по одному электрону, находящемуся на сравнительно большом удалении от ядра (за исключением лития), атомы щелочных металлов довольно легко отдают этот электрон, т. е. характеризуются низкой энергией ионизации, что и является причиной их высокой активности. Энергия ионизации уменьшается при переходе от лития к цезию за счет увеличения числа электронных слоев в структуре атома и уменьшения притяжения внешнего валентного электрона к ядру. Химическая активность при этом возрастает.

Составим электронные формулы атомов натрия и цезия:



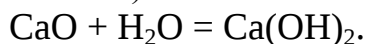
Способность атома элемента отдавать электроны характеризует его металлические свойства, восстановительную активность, и чем легче атомы теряют электроны, тем ярче выражены эти свойства. Следовательно, цезий – элемент с самыми сильными металлическими свойствами не только среди щелочных металлов, но и среди всех элементов периодической системы.

Пример 12.2. Как получают негашеную и гашеную известь, известковую воду и известковый раствор? Что происходит на воздухе с известковой водой?

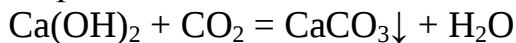
Решение. В технике оксид кальция называют негашеной известью и получают ее при обжиге карбоната кальция в шахтной печи по реакции



Гашеная известь Ca(OH)_2 образуется при взаимодействии оксида кальция с водой (процесс гашения):



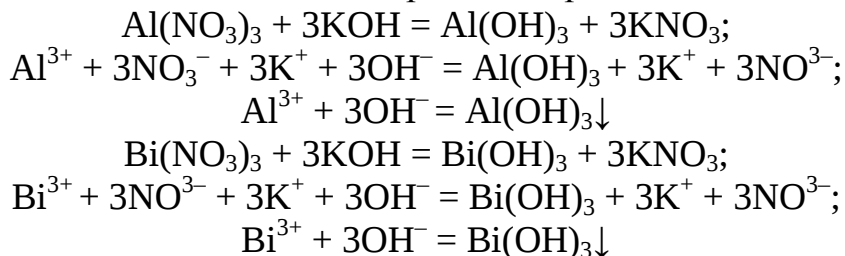
Насыщенный раствор гидроксида кальция называется известковой водой и имеет щелочную реакцию. На воздухе известковая вода быстро становится мутной вследствие поглощения ею углекислого газа и образования нерастворимого карбоната кальция:



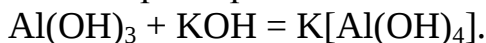
Гашеную известь широко используют в строительном деле. Смесь ее с песком и водой называется известковым раствором и служит для скрепления кирпичей при кладке стен.

Пример 12.3. К раствору, содержащему нитраты алюминия и висмута, добавили избыток раствора едкого калия. Напишите молекулярные и ионные уравнения реакций. Какое вещество находится в осадке?

Решение. Степень окисления алюминия и висмута в нитратах равна(+3). При действии едкого калия протекают реакции:



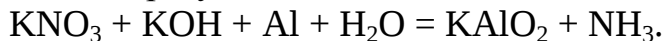
В результате реакций образуются нерастворимые гидроксиды алюминия и висмута. Гидроксид алюминия обладает амфотерными свойствами и при избытке раствора гидроксида калия растворяется в нем с образованием хорошо растворимого тетрагидроксоалюмината калия:



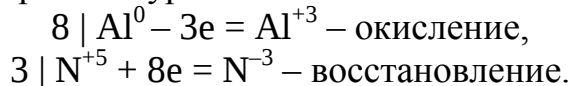
Гидроксид висмута амфотерными свойствами не обладает и при добавлении избытка щелочи остается в осадке.

Пример 12.4. На основании электронных уравнений закончите уравнение реакции, учитывая, что азот приобретает минимальную степень окисления: $\text{KNO}_2 + \text{Al} + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{KAlO}_2 + \dots$

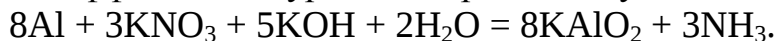
Решение: Определим, какие вещества образуются в результате реакции, приведенной в условии задачи. Минимальная степень окисления азота равна (–3). Она реализуется в аммиаке и ионе аммония NH_4^+ . Среда щелочная, следовательно, образуется аммиак:



Составим электронные уравнения:



С учетом коэффициентов уравнение реакции будет иметь вид



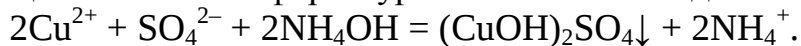
Пример 12.5. При постепенном прибавлении раствора аммиака к раствору сульфата меди образующийся вначале осадок основной меди рас-

творяется. Составьте ионные и молекулярные уравнения соответствующих реакций.

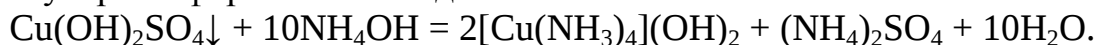
Решение. Из нормальной соли CuSO_4 можно получить единственную основную соль $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$ (медь (II) гидроксид сульфат). Следовательно, вначале протекает реакция



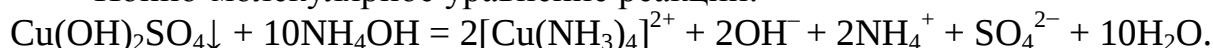
В сокращенной ионной форме уравнение имеет вид



При дальнейшем добавлении аммиака осадок растворяется, так как образуется растворимое комплексное соединение. Уравнение реакции в молекулярной форме имеет вид

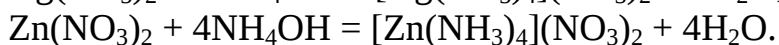


Ионно-молекулярное уравнение реакции:

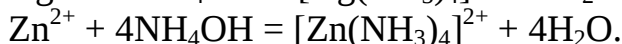
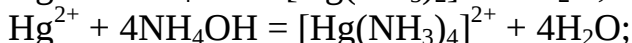
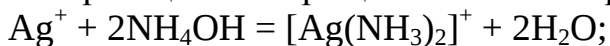


Пример 12.6. К какому типу соединений относятся вещества, получаемые при действии избытка раствора аммиака на растворы AgNO_3 , $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$? Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций.

Решение. При действии избытка раствора аммиака на растворы приведенных в условии задачи солей протекают следующие реакции:



Уравнения реакций в сокращенной ионной форме имеют вид

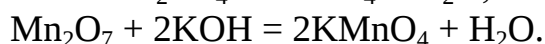
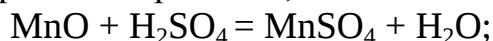


При действии избытка аммиака образуются соединения: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$, $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$. Все они относятся к типу комплексных соединений или классу солей.

Пример 12.7. Какие степени окисления проявляет марганец в соединениях? Составьте формулы оксидов марганца, отвечающих этим степеням окисления. Как меняются кислотно-основные свойства оксидов марганца при переходе от низшей к высшей степени окисления? Составьте уравнения реакций взаимодействия оксида марганца (II) с серной кислотой и оксида марганца (III) с гидроксидом калия.

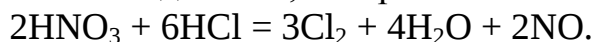
Решение. В соединениях марганец проявляет пять степеней окисления (+2, +3, +4, +6, +7), но образует всего четыре простых устойчивых оксида: MnO – оксид марганца (II), Mn_2O_3 – оксид марганца (III), MnO_2 – оксид марганца (IV) и Mn_2O_7 – оксид марганца (VII). Первые два оксида MnO и Mn_2O_3 обладают основными свойствами. Оксид марганца (IV) амфотерен со слабо выраженными кислотными и основными свойствами. Высший оксид марганца Mn_2O_7 является типичным кислотным оксидом. Триоксид марганца, отвечающий степени окисления (+6), не получен.

Напишем уравнения реакций, необходимых по условию задачи:

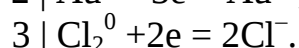
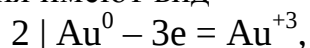


Пример 12.8. Составьте электронные и молекулярные уравнения реакций растворения золота в царской водке и взаимодействия вольфрама с хлором. Золото окисляется до степени окисления (+3), а вольфрам – до максимальной.

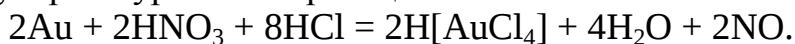
Решение. Царская водка – это смесь одного объема азотной и трех объемов концентрированной соляной кислоты. При смешивании кислот образуется хлор в момент выделения, который и окисляет золото:



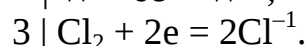
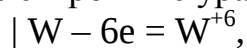
Электронные уравнения имеют вид



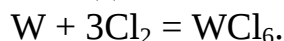
Молекулярное уравнение реакции:



Максимальная степень окисления вольфрама, как элемента шестой группы, равна (+6). Хлор в данной задаче выступает в роли окислителя и, присоединив электроны, приобретает степень окисления (–1). На основе вышеизложенного составим электронные уравнения:

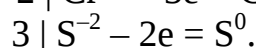
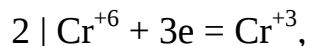


Уравнение реакции имеет вид



Пример 12.9. Через подкисленный серной кислотой раствор дихромата калия пропустили газообразный сероводород. Через некоторое время оранжевая окраска перешла в зеленую, и одновременно жидкость стала мутной. Составьте молекулярное и электронное уравнения происходящей реакции, учитывая минимальное окисление сероводорода.

Решение. Оранжевая окраска исходного раствора обусловлена ионами $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Зеленый цвет после пропускания сероводорода сообщают ионы Cr^{3+} . Следовательно, хром (+6) восстанавливается до хрома (+3). В сероводороде степень окисления серы равна (–2). Минимальное окисление сероводорода означает, что сера (–2) отдает минимальное число электронов и приобретает степень окисления, равную нулю. Составим электронные уравнения:



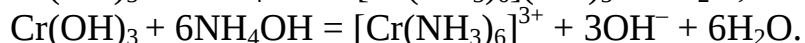
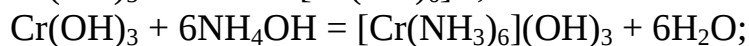
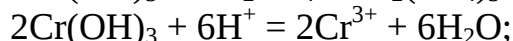
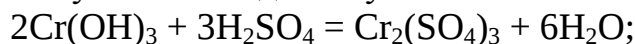
На основании электронных уравнений составим молекулярное уравнение реакции:



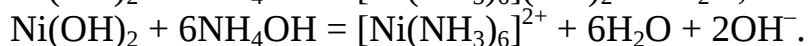
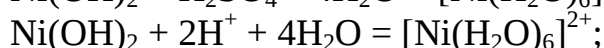
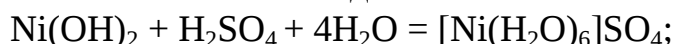
Пример 12.10. На гидроксиды хрома (III) и никеля (II) действовали избытком раствора серной кислоты, едкого натрия и аммиака. Какие соединения хрома и никеля образуются в каждом из этих случаев? Составьте

молекулярные и ионные уравнения реакций.

Решение. Гидроксид хрома (III) $\text{Cr}(\text{OH})_3$ является амфотерным основанием. Поэтому он взаимодействует и с кислотами, и с гидроксидами:



Гидроксид никеля (II) обладает только основными свойствами и с едким натрием не взаимодействует. В серной кислоте и аммиаке он растворяется с образованием комплексных соединений:



Задачи для самостоятельного решения

221. Напишите уравнения реакций натрия с водородом, кислородом, азотом и серой. Какую степень окисления приобретают атомы окислителя в каждой из этих реакций?

222. Напишите уравнения реакций с водой следующих соединений натрия: Na_2O_2 , Na_2S , NaH , Na_3N .

223. Гидроксид какого из s-элементов проявляет амфотерные свойства? Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций этого гидроксида: а) с кислотой, б) со щелочью.

224. При пропускании диоксида углерода через известковую воду (раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$) образуется осадок, который при дальнейшем пропускании CO_2 растворяется. Дайте объяснение этому явлению. Составьте уравнения реакций.

225. Составьте электронные и молекулярные уравнения реакций:

а) бериллия с раствором щелочи; б) магния с концентрированной серной кислотой, имея в виду максимальное восстановление последней.

226. Как можно получить гидроксиды щелочных металлов? Почему едкие щелочи необходимо хранить в хорошо закрытой посуде? Составьте уравнения реакций, происходящих при насыщении гидроксида натрия: а) хлором; б) оксидом серы SO_3 ; в) сероводородом.

227. Какое свойство кальция позволяет применять его в металлотермии для получения некоторых металлов из их соединений? Составьте электронные и молекулярные уравнения реакций кальция: а) с V_2O_5 ; б) с CaSO_4 . В каждой из этих реакций окислитель восстанавливается максимально, приобретая низшую степень окисления.

228. Какая степень окисления наиболее характерна для олова и какая для свинца? Составьте электронные и молекулярные уравнения реакций олова и свинца с концентрированной азотной кислотой.

229. Чем можно объяснить восстановительные свойства соединений олова (+2) и окислительные – свинца (+4)? На основании электронных уравнений составьте уравнения реакций: а) SnCl_2 с HgCl_2 ; б) PbO_2 с HCl (конц.)

230. Какие оксиды и гидроксиды образуют олово и свинец? Как изменяются их кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства в зависимости от степени окисления элементов? Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия раствора гидроксида натрия: а) с оловом; б) с гидроксидом свинца (II).

231. Какую степень окисления проявляют сурьма и висмут. Какая степень окисления является более характерной для каждого из них? Составьте электронные и молекулярные уравнения реакций: а) сурьмы с концентрированной азотной кислотой; б) висмута с концентрированной серной кислотой.

232. Составьте уравнения реакций, которые надо провести для осуществления следующих превращений: $\text{Ag} \rightarrow \text{AgNO}_3 \rightarrow \text{AgCl} \rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl} \rightarrow \text{AgCl}$.

233. К какому классу соединений относятся вещества, полученные при действии избытка гидроксида натрия на растворы ZnCl_2 , CdCl_2 , HgCl_2 ? Составьте молекулярные и электронные уравнения соответствующих реакций.

234. При действии на титан концентрированной хлороводородной (соляной) кислотой образуется трихлорид титана, а при действии азотной – осадок метатитановой кислоты. Составьте электронные и молекулярные уравнения соответствующих реакций.

235. Какую степень окисления проявляют медь, серебро и золото в соединениях? Какая степень окисления наиболее характерна для каждого из них? Иодид калия восстанавливает ионы меди (+2) в соединения меди со степенью окисления (+1). Составьте электронные и молекулярное уравнения взаимодействия KI с сульфатом меди.

236. На гидроксиды цинка и кадмия подействовали избытком растворов серной кислоты, гидроксида натрия и аммиака. Какие соединения цинка и кадмия образуются в каждой из этих реакций? Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций.

237. В присутствии влаги и диоксида углерода медь окисляется и покрывается зеленым налетом. Как называется и каков состав образующегося соединения? Что произойдет, если на него подействовать хлороводородной (соляной) кислотой? Напишите уравнения соответствующих реакций. Окислительно-восстановительную реакцию составьте на основании электронных уравнений.

238. Кусок латуни обработали азотной кислотой. Раствор разделили на две части. К одной из них прибавили избыток раствора аммиака, к другой – избыток раствора щелочи. Какие соединения цинка и меди образуются при этом? Составьте уравнения соответствующих реакций.

239. Как меняются кислотно-основные свойства оксидов ванадия при переходе от низшей к высшей степени окисления. Составьте уравнения реакций: а) V_2O_3 с HNO_3 ; б) V_2O_5 с $NaOH$.

240. К подкисленному серной кислотой раствору дихромата калия прибавили порошок алюминия. Через некоторое время оранжевая окраска раствора перешла в зеленую. Составьте электронные и молекулярные уравнения реакции.

13. Коррозия и защита 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 $M - n\bar{e} \rightarrow M^{n+}$

катодный – восстановление окислителя (Ох): $Ox + n\bar{e} \rightarrow Red$.

Наиболее распространенными окислителями при электрохимической коррозии являются молекулы O_2 воздуха и ионы водорода H^+ электролита, восстановление которых на катоде протекает по уравнениям:

$O_2 + 2H_2O + 4\bar{e} \rightarrow 4OH^-$ – в нейтральной или щелочной среде;

$2H^+ + 2\bar{e} \rightarrow H_2$ – в кислой среде.

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

$(-) Fe | Fe^{2+} | HCl | H_2 | Cu (+)$.

При контакте железа с медью во влажном воздухе ($O_2 + H_2O$) процесс коррозии выражается уравнениями:

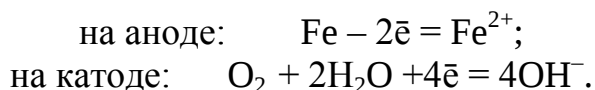
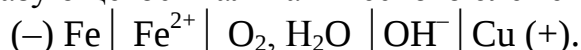


Схема образующегося гальванического элемента:



Возникающие в результате коррозии ионы Fe^{2+} соединяются с гидроксильными группами, выделяющимися на катоде: $\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_2$. Далее $\text{Fe}(\text{OH})_2$ окисляется в $\text{Fe}(\text{OH})_3$: $4\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{Fe}(\text{OH})_3$, который частично теряет воду и превращается в ржавчину.

*Ионы или молекулы, которые восстанавливаются на катоде, называются **деполяризаторами**.* Коррозия с участием ионов H^+ называется коррозией с водородной деполяризацией, а с участием молекул O_2 – коррозией с кислородной деполяризацией. При атмосферной коррозии – коррозии во влажном воздухе при комнатной температуре – деполяризатором 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 13.1. Как происходит коррозия цинка, находящегося в контакте с кадмием, во влажном воздухе и в кислом растворе (HCl)? Составьте уравнения анодного и катодного процессов. Приведите схемы образующихся при этом гальванических элементов. Определите состав продуктов коррозии.

Решение. Цинк имеет меньшее значение потенциала ($-0,763 \text{ В}$), чем кадмий ($-0,403 \text{ В}$), 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.

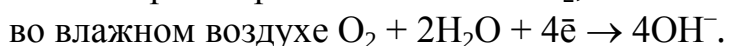
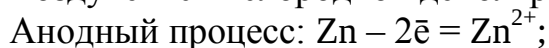


Схема образующегося гальванического элемента во влажном воздухе:

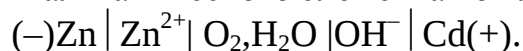


Схема образующегося гальванического элемента в кислом растворе:

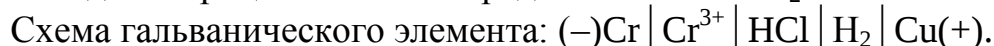


Во влажном воздухе ионы Zn^{2+} с гидроксильными группами, выделяющимися на катоде, образуют малорастворимый гидроксид цинка $\text{Zn}(\text{OH})_2$, который и является продуктом коррозии.

В кислой среде на поверхности кадмия выделяется газообразный водород. В раствор переходят ионы Zn^{2+} .

Пример 13.2. 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 ($\varphi_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}}^0 = -0,744 \text{ В}$), чем медь ($\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,337 \text{ В}$). 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 для самостоятельного решения

241. Возможна ли электрохимическая коррозия с кислородной депполяризацией 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.

242. Как происходит атмосферная коррозия луженого и оцинкованного железа при нарушении покрытия? Составьте уравнения анодного и катодного процессов. Приведите схемы образующихся гальванических элементов.

243. Изделие из алюминия склепано медью. Какой из металлов будет подвергаться коррозии с водородной депполяризацией, если эти металлы попадут в кислую среду (HCl)? Составьте уравнения происходящих при этом процессов, приведите схему образующегося гальванического элемента. Определите продукты коррозии.

244. Составьте уравнения анодного и катодного процессов с кислородной и водородной депполяризацией при коррозии пары магний – свинец. Какие продукты коррозии образуются в первом и во втором случаях?

245. 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.

246. 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.

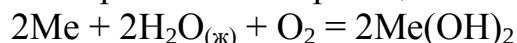
247. Медное изделие покрыли серебром. К какому типу относится такое покрытие – к анодному или катодному? Составьте уравнения электродных процессов коррозии этого изделия при нарушении целостности покрытия во влажном воздухе и в растворе соляной кислоты. Приведите схемы образующихся при этом гальванических элементов.

248. 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.

249. 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?

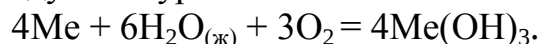
250. Железо покрыто хромом. Какой из металлов будет корродировать в случае нарушения поверхностного слоя покрытия при атмосферной коррозии? Какое это покрытие – катодное или анодное? Составьте схему процессов, происходящих на электродах образующегося гальванического элемента с кислородной деполяризацией.

251. 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

252. Какой из металлов – алюминий или золото – будет подвергаться коррозии во влажном воздухе по уравнению:



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.

253. 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?

254. Изделие из хрома спаяно свинцом. Какой из металлов будет корродировать при попадании такого изделия в кислотную среду (HCl)? Приведите уравнения анодного и катодного процессов и образующиеся продукты коррозии.

255. 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?

256. 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.

257. Приведите уравнения анодного и катодного процессов при коррозии сплава Fe-Sn во влажном воздухе и в кислой среде. Определите продукты коррозии.

258. Приведите уравнения анодного и катодного процессов, происходящих при коррозии сплава Al-Ni в атмосфере влажного воздуха и в кислой среде (HCl). Определите продукты коррозии.

259. 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.

260. Составьте уравнения самопроизвольно протекающих реакций при атмосферной коррозии цинка и олова, находящихся в контакте. Приведите схему образующегося гальванического элемента.

14. Неметаллы

К неметаллам относятся 22 элемента. Неметаллы в Периодической таблице Д.И.Менделеева расположены справа от диагонали «бор-астат». Это элементы главных подгрупп III, IV, V, VI, VII и VIII групп. Среди неметаллов два элемента – водород и гелий – относятся к s-элементам, все остальные принадлежат к p-элементам. В отличие от металлов у атомов неметаллов высокая энергия ионизации и большое сродство к электрону. Поэтому для атомов металлов более характерной является способность присоединять электроны для завершения электронного октета – устойчивой конфигурации ns^2np^6 . Способность присоединять электроны обуславливает *окислительные свойства неметаллов*.

Водород. Атом водорода состоит из одного протона и одного электрона. Этот простейший атом не имеет аналогов в Периодической системе. Он способен терять электрон, превращаясь в катион H^+ , и в этом отношении сходен с щелочными металлами, которые тоже проявляют степень окисления +1. Атом водорода может также присоединять электрон, образуя при этом анион H^- , электронная конфигурация которого такая же, как у

атома гелия. В этом отношении водород сходен с галогенами, анионы которых имеют электронные конфигурации соседних благородных газов. Таким образом, водород имеет двойственную природу, проявляя как окислительную, так и восстановительную способность. По этой причине в одних случаях водород помещают в подгруппу щелочных металлов, в других – в подгруппу галогенов. Ввиду прочной связи атомов в молекуле H_2 (436 кДж / моль) водород имеет сравнительно малую активность при обычных условиях. При комнатной температуре водород реагирует лишь с фтором, но при нагревании может реагировать со многими простыми и сложными веществами. Для получения водорода в промышленности используют электролиз водных растворов хлоридов активных металлов, пропускание паров воды над раскаленным углем при температуре 1 000 °С, крекинг углеводородов.

Галогены. Элементы фтор, хлор, бром, иод и аstat составляют главную подгруппу VII группы — подгруппу *галогенов*. Последний элемент радиоактивен, получен искусственно и в природе не встречается. Название «галогены», которое буквально означает «солерождающие», элементы получили за способность взаимодействовать с металлами с образованием типичных солей, например хлорида натрия NaCl. Все галогены обладают электронной конфигурацией $s2p5$, т. е. для образования конфигурации инертного газа им не хватает одного электрона. Это обуславливает характерную степень окисления всех элементов –1.

Фтор – наиболее электроотрицательный элемент в периодической таблице, он не образует соединений, в которых бы проявлялась положительная степень окисления. В то же время для хлора, брома и йода известны степени окисления +1, +3, +5, +7. С повышением порядкового номера элементов в ряду F – At увеличиваются радиусы атомов, уменьшается электроотрицательность, ослабевают неметаллические свойства и окислительная способность элементов. Из-за высокой реакционной способности галогены находятся в природе исключительно в связанном состоянии – главным образом в виде солей галогеноводородных кислот.

Галогеноводороды – это соединения галогенов с водородом, типичные для всех галогенов. Их формулы HF, HCl, HBr, HI. Степень окисления галогенов в этих соединениях –1. При растворении галогеноводородов в воде происходит их диссоциация на ионы, и образуются растворы соответствующих галогеноводородных кислот. Все галогены, кроме фтора, образуют соединения, в которых они обладают положительными степенями окисления. Наиболее важными из них являются *кислородсодержащие кислоты галогенов* типа $HnHalOn$, где $n = 1 \div 4$ и соответствующие им соли.

Халькогены. Называются так элементы главной подгруппы шестой группы: кислород, сера, селен, теллур и радиоактивный полоний. Все эти элементы имеют электронные конфигурации внешнего валентного слоя типа ns^2np^4 , что обуславливает, прежде всего окислительные свойства этих элементов. Атом кислорода отличается от атомов других элементов под-

группы отсутствием на внешней электронной оболочке d-орбитали. Поэтому валентность кислорода, как правило, равна двум. Однако в некоторых случаях атом кислорода, обладающий неподеленными электронными парами, может выступать в качестве донора электронов и образовывать дополнительные ковалентные связи по донорно-акцепторному механизму. У остальных элементов подгруппы число неспаренных электронов в атоме может быть увеличено переводом s- и p-электронов на d-подуровень внешней электронной оболочки. В связи с этим указанные элементы проявляют валентность, равную не только 2, но также 4 и 6. Кислород и сера – типичные неметаллы. Селен и теллур занимают промежуточное положение между неметаллами и металлами, а полоний – типичный металл. Элементы данной подгруппы проявляют как отрицательную, так и положительную степень окисления. В соединениях с металлами и с водородом их степень окисления, как правило, равна –2. В соединениях с неметаллами она может иметь значение +4 и +6, что связано с наличием свободной d-орбитали на внешней оболочке. Исключение при этом составляет кислород. По величине электроотрицательности он уступает только фтору, поэтому только в соединении с этим элементом (OF_2) его степень окисления положительна (+2). В соединениях со всеми другими элементами степень окисления кислорода отрицательна и обычно равна –2. В пероксиде водорода (H_2O_2) и его производных она равна –1.

Физические и химические свойства рассматриваемых элементов закономерно изменяются с увеличением порядкового номера. Появление новых электронных оболочек влечет за собой увеличение радиусов атомов, уменьшение электроотрицательности, понижение окислительной активности незаряженных атомов и усиление восстановительных свойств атомов со степенью окисления –2. Водородные соединения халькогенов отвечают формуле $\text{H}_2\text{Э}$. При растворении их в воде образуются соответствующие кислоты. Сила этих кислот возрастает с ростом порядкового номера элемента. Сера, селен и теллур образуют одинаковые оксиды ЭO_2 и ЭO_3 , которым соответствуют кислоты $\text{H}_2\text{ЭO}_3$ и $\text{H}_2\text{ЭO}_4$.

От кислорода к теллуру содержание элементов на Земле резко падает, а полоний, не имея ни одного стабильного изотопа, встречается в урановых и ториевых рудах как один из продуктов радиоактивного распада $\text{U}(238)$.

Пниктогены. В главной подгруппе V группы Периодической системы находятся азот, фосфор, мышьяк, сурьма и висмут. Они имеют общее название пниктогены. Эти элементы имеют пять электронов на внешней электронной оболочке атома, электронная конфигурация валентного уровня – s^2p^3 . Благодаря наличию пяти внешних электронов, высшая степень окисления элементов этой подгруппы равна +5, а низшая –3. Степень окисления –3 данные элементы проявляют в водородных соединениях: аммиак NH_3 и фосфин PH_3 – реальные соединения, а арсин AsH_3 и стибин SbH_3 – крайне неустойчивы, легко распадаются на водород и элемент. У

висмута же водородного соединения вообще нет! Вследствие относительно небольшой разности электроотрицательностей связь рассматриваемых элементов с водородом мало полярна. Поэтому водородные соединения этих элементов не отщепляют в водном растворе ионы водорода и, таким образом, не обладают кислотными свойствами. Соединения, содержащие элемент в степени окисления +5, устойчивы для элементов с большим порядковым номером, так как валентные электроны находятся далеко от ядра и отрываются легче, а N^{+5} – очень сильный окислитель. Соединения, содержащие элементы с промежуточными степенями окисления, могут быть как окислителями, так и восстановителями. У азота превалируют неметаллические свойства, ослабление этих свойств при переходе к следующим элементам влечет за собой появление и нарастание металлических свойств. Последние заметны уже у мышьяка, сурьма приблизительно в равной степени обладает и теми и другими свойствами, а у висмута металлические свойства преобладают над неметаллическими.

Азот – газ, малоактивен; фосфор — твердое вещество, может быть разным: белым P_4 (летуч, самовоспламеняется, светится в темноте, ядовит), красным (полимер P_x , нелетуч, горит только после поджигания, неядовит) и даже черным (P, похож на металл – проводит электрический ток и блестит, имеет кристаллическую решетку как у металлов); мышьяк, сурьма и висмут - твердые вещества. Радиус атома увеличивается вниз по группе. Электроотрицательность вниз по группе уменьшается (от 3,07 у азота до 1,67 у висмута).

Подгруппа углерода. В главную подгруппу четвертой группы Периодической системы входят углерод, кремний, германий, олово и свинец. Электронная конфигурация внешнего электронного уровня s^2p^2 . В невозбужденном состоянии атомы подгруппы имеют на внешнем уровне два неспаренных электрона. Поскольку атомы всей подгруппы имеют на внешнем уровне свободные орбитали, то при переходе в возбужденное состояние распаривают электроны s-подуровней. Поэтому эти элементы могут проявлять валентности II и IV, а степени окисления +2, +4, –4. Элементы подгруппы образуют оксиды общей формулы ЭО и ЭО₂, а водородные соединения — формулы ЭН₄. Гидраты высших оксидов углерода и кремния обладают кислотными свойствами, гидраты остальных элементов амфотерны. При переходе от углерода к свинцу размеры атомов возрастают. Поэтому следует ожидать, что способность к присоединению электронов, а следовательно, и неметаллические свойства будут при этом ослабевать. Легкость же отдачи электронов – возрастать. Действительно, уже у германия проявляются металлические свойства. А у олова и свинца они преобладают над неметаллическими. Таким образом, только первые два члена описываемой группы являются неметаллами, германий проявляет промежуточные свойства, а олово и свинец – амфотерные металлы. В электрохимическом ряду напряжений олово и свинец стоят до водорода, германий – после. Поэтому свинец и олово реагируют с соляной кислотой и разбав-

ленной серной кислотой с выделением водорода, а германий – нет. *Германий* — рассеянный элемент, образование рудных скоплений для него не характерно. Он в основном сопутствует природным силикатам и сульфидам, содержится в некоторых углях.

Углерод. Содержание углерода в земной коре составляет 0,1 % (масс.) Углерод находится в природе как в свободном состоянии (алмаз, и графит), так и в виде многочисленных соединений: CaCO_3 – мел, мрамор, известняк, $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ – доломит и др.

Углерод встречается в виде четырех аллотропных модификаций:

Алмаз – кристаллическое вещество, прозрачное, сильно преломляет лучи света, очень твёрдое, не проводит электрический ток, плохо проводит тепло, $\rho = 3,5 \text{ г/см}^3$; $t_{\text{пл}}^{\circ} = 3730 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $t_{\text{кип}}^{\circ} = 4830 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Атомы углерода находятся в sp^3 -гибридизации и образуют атомную кристаллическую решётку с прочными ковалентными σ -связями. Можно получить из графита при давлении > 50 тыс. атм; $t^{\circ} = 1200 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Графит – кристаллическое вещество, слоистое, непрозрачное, тёмно-серое, обладает металлическим блеском, мягкое, проводит электрический ток; $\rho = 2,5 \text{ г/см}^3$. В кристаллической решётке атомы углерода находятся в sp^2 -гибридном состоянии и образуют слои из шестичленных колец; между слоями действуют межмолекулярные силы.

Карбин – чёрный порошок; $\rho = 2 \text{ г/см}^3$; полупроводник. Состоит из линейных цепочек $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-$ и $=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=$; атомы углерода находятся в sp -гибридном состоянии. При нагревании переходит в графит.

Фуллерен – твердое вещество черного цвета; $\rho = 1,7 \text{ г/см}^3$; полупроводник. Молекулы фуллеренов представляют собой замкнутые сфероидальные поверхности, содержащие 60, 70, 76, 84 и др. атомов углерода. В молекулярной решётке фуллеренов атомы углерода находятся в sp^2 -гибридном состоянии. Негибридизованные p -электроны делокализованы, как в ароматических соединениях. Форма фуллерена C_{60} напоминает форму футбольного мяча, а фуллерена C_{70} – форму дыни.

Кремний. Второй по распространённости (после кислорода) элемент в земной коре. На его долю приходится 27 % от массы земной коры. В свободном состоянии не встречается. В виде SiO_2 входит в состав многих природных минералов: гранита, слюды, полевого шпата и др.

Кремний существует в двух аллотропных модификациях :

Кристаллический кремний – тёмно-серое вещество с металлическим блеском, обладает большой твёрдостью, хрупок, полупроводник; $\rho = 2,33 \text{ г/см}^3$, $t_{\text{пл}}^{\circ} = 1415 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $t_{\text{кип}}^{\circ} = 2680 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Имеет алмазоподобную структуру (sp^3 -гибридизация атомов кремния) и образует прочные ковалентные σ -связи. Инертен.

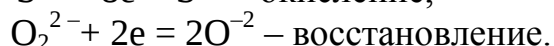
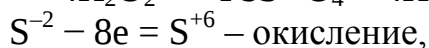
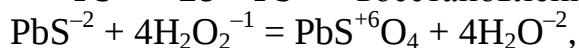
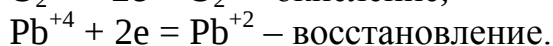
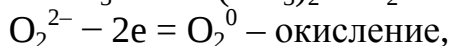
Аморфный кремний – бурый порошок, гигроскопичен, алмазоподобная структура, $\rho = 2 \text{ г/см}^3$, более реакционноспособен.

Примеры решения задач

Пример 14.1. Почему пероксид водорода может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства? На основании электронных уравнений напишите реакции взаимодействия пероксида водорода с диоксидом свинца в азотнокислой среде, с сульфидом свинца в нейтральной среде.

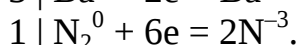
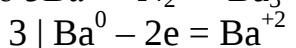
Решение. Окислительно-восстановительная двойственность характерна для веществ, содержащих атомы элементов в промежуточной степени окисления. Так, степень окисления кислорода в пероксиде водорода равна (-1) , т.е. имеет промежуточное значение между (-2) в молекуле воды и (0) в молекулярном кислороде. Поэтому пероксид водорода обладает окислительно-восстановительной двойственностью. Более характерными для него являются окислительные свойства, т. к. стандартный потенциал электрохимической системы $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = 2\text{H}_2\text{O}$, в которой H_2O_2 выступает как окислитель, равный $1,776 \text{ В}$, больше, чем стандартный потенциал $(0,682 \text{ В})$ электрохимической системы $\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2\text{O}_2$, где пероксид водорода является восстановителем.

Учитывая окислительно-восстановительную двойственность пероксида водорода, составим уравнения реакции, необходимые по условию задачи: $\text{H}_2\text{O}_2^{-1} + \text{Pb}^{+4}\text{O}_2 + 2\text{HNO}_3 = \text{Pb}^{+2}(\text{NO}_3)_2 + \text{O}_2^0 + 2\text{H}_2\text{O}$,

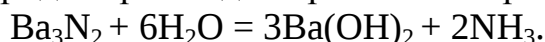


Пример 14.2. Напишите реакции получения нитрида и гидроксида бария и разложения их водой. К окислительно-восстановительным реакциям составьте электронные уравнения.

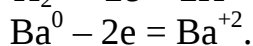
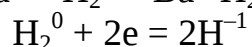
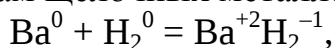
Решение. Уже при комнатной температуре щелочно-земельные металлы медленно взаимодействуют с азотом, образуя нитриды. Для получения нитридов металлы нагревают до 900°C в атмосфере азота. Процесс протекает по уравнению $3\text{Ba}^0 + \text{N}_2^0 = \text{Ba}_3^{+2}\text{N}_2^{-3}$,



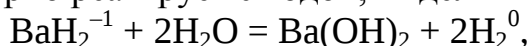
Разложение нитрида бария водой протекает по реакции

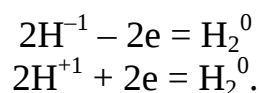


Щелочноземельные металлы соединяются с водородом, образуя гидриды, аналогичные гидридам щелочных металлов:



Гидрид бария бурно реагирует с водой, выделяя водород:





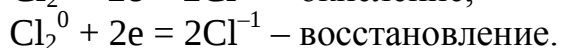
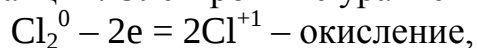
Пример 14.3. Дайте общую характеристику р-элементов, основываясь на их положении в таблице Д. И. Менделеева.

Решение. На внешнем энергетическом уровне у р-элементов находится по 2 s-электрона и от 1 до 6 р-электронов. Количество р-электронов возрастает по периодам слева направо. С увеличением порядкового номера (заряда ядра атомов) уменьшается радиус и металлические (основные) свойства, нарастают неметаллические (кислотные). По группам сверху вниз у р-элементов увеличивается радиус атомов за счет увеличения числа энергетических уровней, постепенное ослабление неметаллических и нарастание металлических свойств. Условная граница между элементами с ярко выраженными металлическими и неметаллическими свойствами находится на диагонали, проведенной из верхнего левого угла в нижний правый угол таблицы Д.И. Менделеева.

Металлические р-элементы обладают способностью к отдаче валентных электронов и проявляют положительные степени окисления, являясь восстановителями во многих химических реакциях. Неметаллические р-элементы имеют тенденцию к присоединению электронов до завершения внешнего валентного энергетического уровня, проявляют отрицательные степени окисления и в химических реакциях являются окислителями.

Пример 14.4. Почему хлор способен к реакциям самоокисления-самовосстановления (диспропорционирования)? На основании электронных уравнений напишите реакцию растворения хлора в едком натре.

Решение. Степень окисления хлора в молекуле равна нулю, т. е. имеет промежуточное значение между (–1) и (+1), (+3), (+5), (+7) в соединениях. Поэтому один атом хлора в молекуле присоединяет к себе электрон от другого атома, другой отдает. В результате один атом хлора окисляется (степень окисления повышается), а другой – восстанавливается (степень окисления понижается). Распишем электронные уравнения и на их основе составим уравнения реакций. Электронные уравнения:



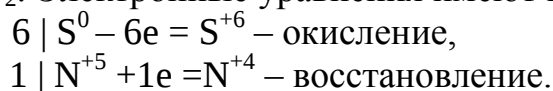
Уравнения реакции растворения хлора в щелочи:



Пример 14.5. На основании электронных уравнений составьте уравнение реакции взаимодействия серы с азотной кислотой, учитывая, что сера окисляется максимально, а азот восстанавливается минимально.

Решение. Определим, какие вещества могут образовываться в результате реакции. Сера в своих соединениях проявляет следующие степени окисления: –2, +2, +4, +6. Максимальная степень окисления (+6), она реализуется в следующих соединениях: серной кислоте, триоксиде серы и сульфатах. В кислой среде образуется серная кислота.

Для азота характерны следующие степени окисления: -3 , $+1$, $+2$, $+3$, $+4$, $+5$. В азотной кислоте степень окисления равна ($+5$), а т. к. азот восстанавливается минимально, то он принимает один электрон и приобретает степень окисления ($+4$). Устойчивым соединением азота с такой степенью окисления является NO_2 . Электронные уравнения имеют вид



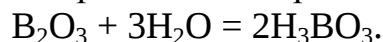
Уравнение реакции взаимодействия серы с азотной кислотой:



Пример 14.6. Какие реакции нужно провести, имея бор и воду, чтобы получить борную кислоту?

Решение. Непосредственным взаимодействием бора с водой борную кислоту получить нельзя, т. к. вода не растворяет бор. Поэтому борная кислота получается по следующим стадиям:

1. Электролиз воды: $2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2 + \text{O}_2$;
2. Сжигание бора в кислороде при 700°C : $4\text{B} + 3\text{O}_2 = 2\text{B}_2\text{O}_3$
3. Растворение оксида бора в воде с образованием борной кислоты:



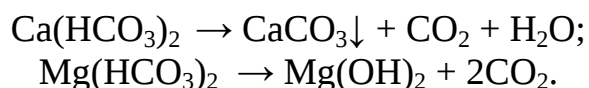
Пример 14.7. Напишите формулы и назовите оксиды азота, укажите степени окисления азота в каждом из них. Какой из этих оксидов более сильный окислитель?

Решение: Формула	Наименование оксида	Степень окисления
N_2O	Оксид азота (I)	$+1$
NO	Оксид азота (II)	$+2$
N_2O_3	Оксид азота (III)	$+3$
NO_2	Оксид азота (IV)	$+4$
N_2O_5	Оксид азота (V)	$+5$

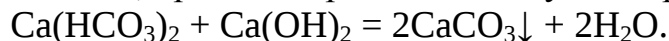
Наиболее сильным окислителем является оксид азота (V), так как в этом соединении азот имеет максимальную степень окисления.

Пример 14.8. Как можно устранить карбонатную (временную) и некарбонатную (постоянную) жесткость воды?

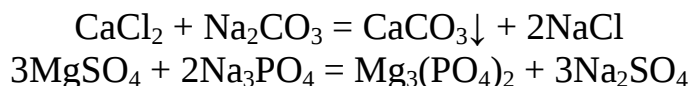
Решение. Различают *карбонатную* жесткость воды, обусловленную присутствием в воде гидрокарбонатов кальция и магния, и *некарбонатную*, вызванную присутствием в воде сульфатов и хлоридов кальция и магния. Карбонатную жесткость можно устранить кипячением воды, при этом ионы кальция и магния образуют нерастворимые осадки карбоната кальция и гидроксида магния:



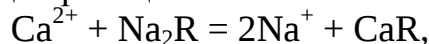
Временную жесткость можно устранить добавлением к воде гашеной извести и других реагентов, при этом протекает следующая реакция



Для устранения карбонатной жесткости вводят вещества (соду Na_2CO_3 , фосфат натрия), способные связывать ионы кальция и магния в нерастворимые соли:



Ионы кальция и магния можно удалить из жесткой воды посредством катионирования. Катиониты – это высокомолекулярные соединения кремния, алюминия и других веществ, нерастворимые в воде и способные обменивать свои катионы на Ca^{2+} и Mg^{2+} . При пропускании жесткой воды через катионит происходит реакция:



где R – сложный кислотный остаток. Ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} осаждаются на катионите, что приводит к умягчению воды.

Пример 14.9. Определите временную жесткость воды, зная, что на реакцию с гидрокарбонатом, содержащимся в 200 мл этой воды, потребовалось 10 мл 0,05 н. раствора HCl.

Решение. Временная жесткость воды рассчитывается по формуле

$$\text{Жвр} = V_{\text{к}} \cdot C_{\text{н}} \cdot 100 / V_{\text{в}},$$

где Жвр – временная жесткость воды, моль-экв/л; $V_{\text{к}}$ – объем кислоты, пошедший на титрование, мл; $V_{\text{в}}$ – объем воды, мл; $C_{\text{н}}$ – нормальная концентрация раствора кислоты, экв/л.

$$\text{Жвр} = 10 \cdot 0,05 \cdot 1000 / 200 = 2,5 \text{ ммоль} - \text{экв/л}.$$

Задачи для самостоятельного решения

261. Назовите три изотопа водорода. Укажите состав их ядер. Что такое тяжелая вода? Как она получается и каковы ее свойства?

262. Как можно получить карбид кальция? Что образуется при его взаимодействии с водой? Напишите уравнения соответствующих реакций.

263. Составьте электронные и молекулярные уравнения реакции: а) бора с концентрированной азотной кислотой.

264. Какие соединения называются карбидами и силицидами? Напишите уравнения реакции: а) карбида алюминия с водой; б) силицида магния с хлороводородной (соляной) кислотой. Являются ли эти реакции окислительно-восстановительными? Почему?

265. На основании электронных уравнений составьте уравнение реакции фосфора с азотной кислотой, учитывая, что фосфор окисляется максимально, а азот восстанавливается минимально.

266. Почему атомы большинства р-элементов способны к реакциям диспропорционирования (самоокисления-самовосстановления)? На основании электронных уравнений напишите уравнение реакции растворения серы в концентрированном растворе щелочи. Один из продуктов содержит серу в степени окисления (+4).

267. Почему сернистая кислота может проявлять как окислительные,

так и восстановительные свойства? На основании электронных уравнений составьте уравнения реакций H_2SO_3 : а) с сероводородом; б) с хлором.

268. Как проявляет себя сероводород в окислительно-восстановительных реакциях? Почему? Составьте электронные и молекулярные уравнения реакций взаимодействия раствора сероводорода: а) с хлором; б) с кислородом.

269. Почему азотистая кислота может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства? На основании электронных уравнений составьте уравнения реакций HNO_2 : а) с бромной водой; б) с HI .

270. Какие свойства в окислительно-восстановительных реакциях проявляет серная кислота? Напишите уравнения реакций взаимодействия разбавленной серной кислоты с магнием и концентрированной – с медью. Укажите окислитель и восстановитель.

271. В каком газообразном соединении азот проявляет свою низшую степень окисления? Напишите уравнения реакций получения этого соединения: а) при взаимодействии хлорида аммония с гидроксидом кальция; б) разложением нитрида магния водой.

272. Как изменяются окислительные свойства галогенов при переходе от фтора к йоду и восстановительные свойства их отрицательно заряженных ионов? Почему? Составьте электронные и молекулярные уравнения реакций: а) $\text{Cl}_2 + \text{J}_2 + \text{H}_2\text{O}$; б) $\text{KJ} + \text{Br}_2$. Укажите окислитель и восстановитель.

273. Составьте электронные и молекулярные уравнения реакции, происходящей при пропускании хлора через горячий раствор гидроксида калия. К какому типу окислительно-восстановительных процессов относится данная реакция?

274. Для дезинфекции воды на водоочистительных станциях ее обрабатывают хлором. Для удаления избытка хлора применяют сульфит натрия. Вычислите, какой объем 10 %-го раствора сульфита натрия с плотностью 1,08 г / мл понадобится для удаления 17,92 л (н. у.) хлора.

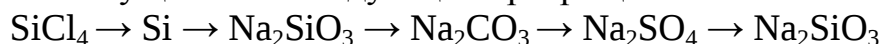
275. Дождевая вода в грозу содержит немного азотной кислоты. В результате каких реакций она образовалась?

276. С какими из перечисленных веществ будет взаимодействовать оксид углерода (II): H_2 , CuO , O_2 , CO_2 , NaOH , HCl , Cl_2 , H_2O ?

Напишите уравнения происходящих реакций.

277. Тонкий порошок гидрокарбоната натрия применяется для сухого огнетушения. Какое превращение происходит с содой при нагревании и как это связано с противопожарным действием?

278. Осуществите следующие превращения:



279. Какие соли обуславливают жесткость природной воды? Какую жесткость называют карбонатной, некарбонатной? Как можно устранить карбонатную, некарбонатную жесткость? Напишите уравнения соответствующих реакций.

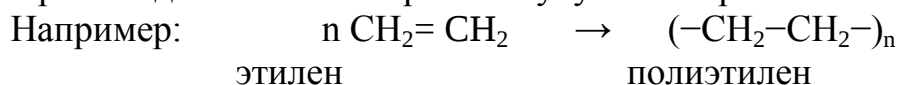
280. Какие ионы надо удалить из природной воды, чтобы сделать ее мягкой? С помощью каких ионов можно умягчить воду? Составьте уравнения соответствующих реакций.

15. Полимеры. Пластмассы

Полимеры – это вещества с большой молекулярной массой (от нескольких тысяч до нескольких миллионов), молекулы которых содержат повторяющиеся составные звенья и обладающие такими свойствами, которые не зависят от добавления или удаления одного или нескольких составных звеньев.

Молекула полимера называется макромолекулой (от греч. "макрос" - большой, длинный). **Мономеры** – низкомолекулярные вещества, из которых образуются молекулы полимеров. *Например, этилен $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ является мономером полиэтилена $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$. Структурное звено полимера – группа атомов, многократно повторяющаяся в макромолекуле полимера. По строению структурного звена макромолекулы можно сказать о том, какой мономер использован в синтезе данного полимера. Так, в полиэтилене структурное звено имеет формулу: $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)$.*

Размер макромолекулы характеризуется степенью полимеризации. Степень полимеризации (n) – число, которое показывает, сколько молекул мономеров соединяются в макромолекулу полимера.



n - величина непостоянная и может принимать значения от нескольких сотен до сотен тысяч. При этом макромолекулы одного и того же полимера могут иметь различную длину (разную степень полимеризации), и, следовательно, молекулярная масса и степень полимеризации полимера являются средними величинами:

$$M(\text{полимера}) = M(\text{структурного звена}) \cdot n_{\text{ср.}},$$

где n - величина полимеризации, M - относительная молекулярная масса.

Кроме среднечисловой молекулярной массы полимера в ряде случаев используется среднемассовое ее значение, когда усреднение ведется не по числу макромолекул, а по их массе.

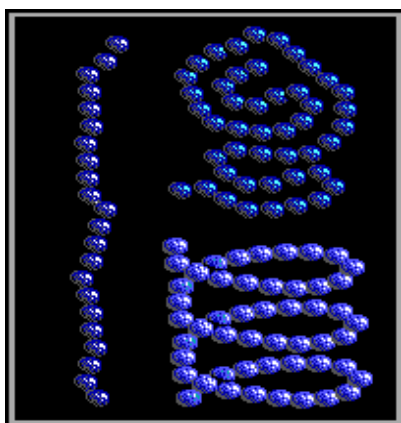
К высокомолекулярным соединениям относятся и олигомеры. **Олигомеры** – это вещества, молекулы которых включают определенное число составных звеньев, но при этом любое изменение числа таких звеньев приводит к изменению физических (иногда и химических) свойств веществ. Общее число составных звеньев в молекулах олигомеров обычно не превышает 100. К олигомерам относятся битумы, высокомолекулярные парафины, компоненты нефти, эпоксидные смолы, фенолоформальдегидные смолы, лаки, клеи, герметики. Свойства олигомеров определяются содержанием в них различных функциональных групп, находящихся в сере-

дине цепи или на её концах. Среднемассовая молярная масса олигомеров изменяется от 550 до 3470, а полидисперсность составляет 1,15 – 1,85.

Строение и свойства полимеров

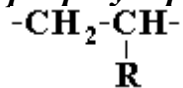
Химическое строение макромолекул - это порядок соединения структурных звеньев в цепи. По характеру соединения составных звеньев в составе макромолекулы различают полимеры **линейные, разветвленные и пространственные** (сетчатые, трёхмерные).

Линейные полимеры состоят из неразветвленных цепных макромолекул, например природный каучук, целлюлоза, амилоза – растворимая внутренняя часть крахмального зерна, полиэтилен, поливинилхлорид, капрон.

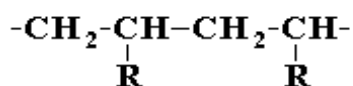


Линейные полимеры могут иметь регулярную и нерегулярную структуру, образованную порядком повторения структурных звеньев.

В полимерах регулярной структуры отдельные звенья несимметричного строения повторяются в пространстве в определенном порядке – это **стереорегулярные полимеры**. Например, звенья



могут упорядоченно соединяться в цепи двумя способами:



голова-хвост

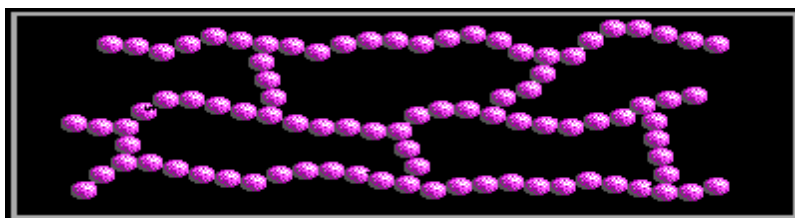


голова-голова

Полимеры, макромолекулы которых построены одним из этих способов, называют регулярными. В полимерах с нерегулярной структурой отдельные звенья расположены в пространстве беспорядочно, произвольным сочетанием обоих способов соединения звеньев.

Разветвленные полимеры имеют длинные цепи с боковыми ответвлениями. В качестве примеров можно назвать амилопектин крахмала – нерастворимая оболочка крахмального зерна, гликоген.

Пространственные или сетчатые полимеры построены из соединений между собой макромолекулярных цепей. Примерами таких полимеров являются фенолоформальдегидная смола – резит, аминокласты, резина.



Геометрическая форма макромолекул в значительной степени определяет физические свойства полимеров:

- линейные и разветвленные полимеры термопластичны, растворимы;
- линейные и разветвленные полимеры высокоэластичны, способны к обратимой деформации под действием относительно небольших внешних нагрузок;
- линейные полимеры имеют наибольшую плотность, их макромолекулы способны к ориентации вдоль оси направленного механического поля (это используется, например, при формировании волокон и пленок);
- стереорегулярные линейные полимеры обладают способностью кристаллизоваться;
- полимеры сетчатого (пространственного) строения, не плавятся, не растворяются, а только набухают в растворителях; определение молекулярной массы для таких полимеров утрачивает смысл (нет отдельных макромолекул, все цепи сшиты в единую сетку).

Все полимеры проявляют *особые* механические и химические свойства.

Особые механические свойства:

- эластичность - способность к высоким обратимым деформациям при относительно небольшой нагрузке (каучуки);
- малая хрупкость стеклообразных и кристаллических полимеров (пластмассы, органическое стекло);
- способность макромолекул к ориентации под действием направленного механического поля (используется при изготовлении волокон и пленок).

Особые **химические** свойства проявляются в способности резко изменять свои физико-механические свойства под действием малых количеств реагента (вулканизация каучука, дубление кож и т.п.).

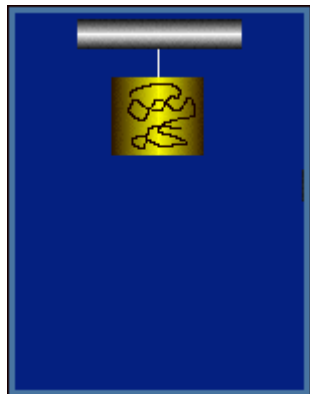
Особые свойства проявляют и **растворы полимеров:**

- высокая вязкость раствора при малой концентрации полимера;
- наличие стадии набухания при растворении полимера.

Особые свойства полимеров объясняются не только большой молекулярной массой, но и тем, что макромолекулы имеют цепное строение и обладают уникальным для неживой природы свойством - гибкостью.

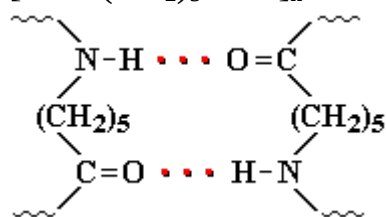
Гибкость макромолекул — это их способность обратимо (без разрыва химических связей) изменять свою форму. Причина гибкости — внутримолекулярное вращение по множеству σ -связей в цепной макромолекуле. Вращение по σ -связям в низкомолекулярных соединениях практически не изменяет их свойства. В длинных цепных макромолекулах повороты вокруг огромного числа σ -связей приводят к *переходу количества в новое качество* - гибкости макромолекул.

В зависимости от условий и своего строения цепная макромолекула может принимать форму клубка, вытянутой цепи, спирали, складчатой ленты и т.п. При этом геометрическая форма самой макромолекулы (линейная, разветвленная или пространственная) не изменяется. Особенности полимеров, обусловленные гибкостью макромолекул, проявляются при деформировании полимеров. В отсутствие внешних воздействий равновесным состоянием гибкой макромолекулы является форма рыхлого клубка (максимум энтропии).



При деформации полимера макромолекулы распрямляются, а после снятия деформирующей нагрузки, стремясь к равновесному состоянию, они снова сворачиваются за счет поворотов вокруг σ -связей в результате теплового движения. Это является причиной высоких обратимых деформаций (эластичности) полимеров. Гибкость макромолекул уменьшается под влиянием внутри- и межмолекулярных взаимодействий, которые препятствуют вращению по σ -связям.

Например, за счёт межмолекулярных водородных связей в капроне $[-NH-(CH_2)_5-CO-]_n$:



Для увеличения эластичных свойств в полимер добавляют пластификаторы. Высокомолекулярные материалы с высокоэластичными свойствами называются **эластомерами**. Макромолекулы эластомеров представляют собой скрученные в клубки цепи, при этом эластичность обусловлена тем, что при растяжении материала цепи вытягиваются, а при снятии внешней силы растяжения снова скручиваются. Типичными примерами таких веществ являются каучуки.

Натуральный каучук получают из млечного сока каучуконосных растений (например, гевеи). Мономером природного каучука является углеводород, общая формула которого C_nH_{2n-2} — 2-метил-1,3-бутадиен (изопрен).

Физические состояния полимеров

По физическому состоянию полимеры разделяют на *аморфные и кристаллические*. Аморфное состояние характеризуется отсутствием упорядоченности в расположении макромолекул. Разветвленные и сетчатые полимеры, как правило, являются аморфными.

Под кристалличностью полимеров понимают упорядоченное расположение отдельных участков макромолекул. Способностью кристаллизоваться обладают только стереорегулярные линейные полимеры.

Свойства кристаллических и аморфных полимеров существенно различаются. Например, кристаллические полимеры, в отличие от аморфных, имеют определенную температуру плавления. Аморфные же полимеры характеризуются областью температур размягчения, т. е. областью постепенного перехода от твердого состояния в жидкое. Так, аморфные линейные полимеры при нагревании сначала размягчаются, образуя вязкотекучую жидкость. Дальнейшее повышение температуры приводит к деструкции, разрушению полимера. Для аморфных полимеров в зависимости от температуры (и величины механического напряжения) возможны три физических (деформационных) состояния: *стеклообразное, вязкотекучее и высокоэластическое*. Практическое применение полимеров определяется тем, в каком из этих состояний находится данный полимер при температуре его использования. Для стеклообразных полимеров характерны относительно небольшие упругие (обратимые) деформации (1–10 %). Полимеры в стеклообразном состоянии применяются в производстве пластмасс. Вязкотекучее состояние реализуется обычно при повышенных температурах и используется для переработки полимеров в изделия. В высокоэластическом состоянии в условиях эксплуатации находятся все каучуки. Это состояние характерно лишь для полимеров, способных обратимо деформироваться на сотни процентов.

Сетчатые полимеры по свойствам резко отличаются от линейных и разветвленных. Они не кристаллизуются, не растворяются в растворителях, не плавятся без разложения, обладают большой механической прочностью. Это объясняется тем, что их макромолекулы соединены большим количеством химических связей, на разрыв которых требуется много энергии.

Влияние температуры

По отношению к нагреванию полимеры делят на две группы - термопластичные и термореактивные. Термопластичные полимеры способны размягчаться при нагревании и затвердевать при охлаждении, сохраняя все свои физические и химические свойства. К таким полимерам относятся полиэтилен, полистирол, поливинилхлорид, полиамиды. Термореактивные полимеры не могут быть переведены в пластическое состояние, т.к. при нагревании они либо полностью разрушаются, либо они вторично заполимеризуются с образованием новых еще более прочных и жестких структур.

Примерами термореактивных полимеров являются фенолоформальдегидные, карбамидные и полиэфирные смолы.

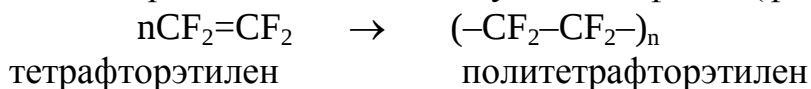
При эксплуатации полимеров и материалов на их основе важны их механические свойства. Механическая прочность полимеров возрастает с увеличением их молекулярной массы, при переходе от линейных к разветвленным и сетчатым структурам. Стереорегулярные полимеры характеризуются более высокой прочностью, чем нерегулярные. Увеличение прочности происходит при переходе полимера в кристаллическое состояние. Повышают механическую прочность полимера путем введения наполнителей (например, мела, сажи, графита, металла и т.п.) и получают при этом различные пластмассы.

Способы получения полимеров

Полимеры получают реакциями полимеризации, поликонденсации, а также используя химические превращения макромолекул.

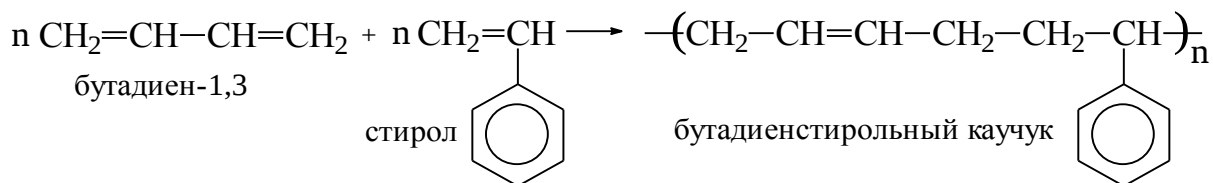
Полимеризация – это реакция образования полимеров путем последовательного соединения молекул мономера к растущей цепи при помощи перестройки ковалентных связей.

Полимеризация характерна, главным образом, для соединений с кратными (двойными или тройными) связями или циклических соединений. В процессе полимеризации происходит разрыв кратных связей или раскрытие циклов в молекулах мономеров с последующим возникновением химических связей между этими молекулами с образованием полимеров. По числу участвующих мономеров различают *гомополимеризацию* (полимеризацию одного вида мономера) и *сополимеризацию* (совместную полимеризацию двух или более различных мономеров). Примером реакции гомополимеризации является получение тефлона (фторопласта):



В сополимерах сочетаются свойства полимеров, полученных из каждого в отдельности взятого мономера. Поэтому сополимеризация – эффективный способ синтеза полимеров с заданными свойствами.

Бутадиенстирольный каучук получают реакцией сополимеризации:

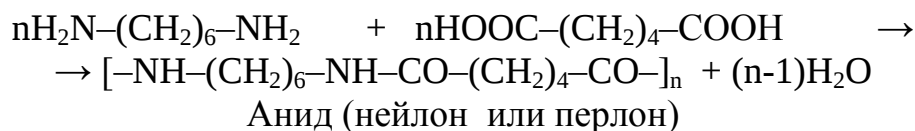


Поликонденсация – это реакция образования полимеров из мономеров, имеющих две или несколько функциональных групп, сопровождающаяся выделением за счёт этих групп низкомолекулярных продуктов (H_2O , NH_3 , HCl и др.).

Поликонденсация является основным способом образования природных полимеров в естественных условиях. При поликонденсации цепь

растет постепенно: сначала взаимодействуют между собой исходные мономеры, затем образовавшееся соединение реагирует с молекулами того же мономера, образуя в итоге полимер, при этом из n молекул мономера выделяется $(n-1)$ молекул низкомолекулярных продуктов.

Сополиконденсацией гексаметилендиамина $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$ и двухосновной адипиновой кислоты $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$ получают анид или нейлон:



Поликонденсация отличается от полимеризации тем, что в её основе лежит реакция замещения, а в процессе поликонденсации наряду с высокомолекулярными соединениями образуются низкомолекулярные продукты. В результате элементные составы исходного мономера и образовавшегося полимера отличаются на группу атомов, выделившихся в виде низкомолекулярного продукта (в данном примере H_2O).

Типы полимеров

По происхождению высокомолекулярные вещества делят на **природные**, или биополимеры (белки, нуклеиновые кислоты, полисахариды) и **синтетические** (полиэтилен, фенолоальдегидные смолы).

По типу входящих в составное звено элементов различают органические, неорганические и элементоорганические полимеры.

Органические полимеры. Органические полимеры, по происхождению подразделяются на три группы:

- *природные*, встречаются в природе (натуральный каучук, крахмал, целлюлоза, белки, нуклеиновые кислоты);
- *искусственные*, которые получают путем химической модификации природных полимеров (тринитроцеллюлоза, ацетатное и вискозное волокно, хлорированный натуральный каучук, резина);
- *синтетические*, получаемые методом синтеза (полиэтилен, полипропилен, капрон, полистирол, фенолоформальдегидная смола).

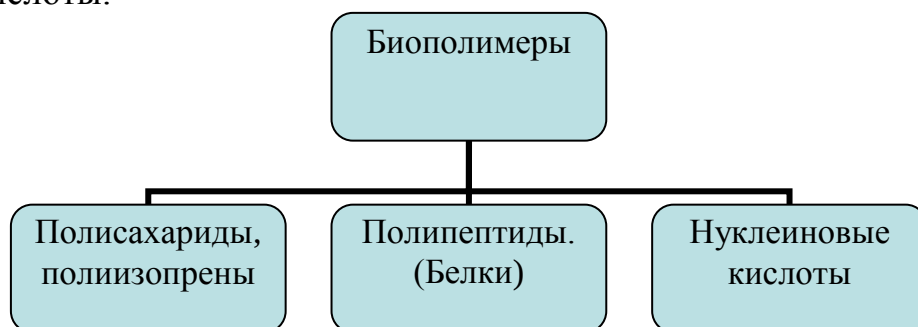
По химическому составу основной макромолекулярной цепи органические полимеры делятся на **гомоцепные**, цепи которых построены из одинаковых атомов, и **гетероцепные**, содержащие в основной цепи углеродные атомы и атомы других элементов, например поликарбонат $[-\text{O}-\text{R}-\text{O}-\text{CO}-]_n$, целлюлоза $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$, капрон $[-\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}-]_n$. Среди гомоцепных полимеров наиболее распространены **карбоцепные**, цепи макромолекул которых содержат только атомы углерода, например, полиэтилен $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_n$, полистирол $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-]_n$, политетрафторэтилен $[-\text{CF}_2-\text{CF}_2-]_n$.

Неорганические полимеры. Многие неорганические вещества представляют собой полимеры. Полимерную структуру имеют все металлы, некоторые неметаллы (пластическая сера, черный и красный фосфор, углерод в виде алмаза, графита, древесного и каменного угля), кремниевые кислоты, силикаты, алюмосиликаты, диоксид кремния, полисилан и др. Важным отличительным свойством многих неорганических полимеров является их термическая и химическая стойкость. Они могут иметь линейную структуру, (пластическая модификация из цепочек серы $\dots - S-S-S - \dots$, свернутых в спирали), слоистую (слюда, тальк), разветвленную или трёхмерную структуру (силикаты). Ещё более сложные образования, цеолиты – сополимеры силикатов и алюминатов металлов, образуют полиэдры, содержащие внутри полости и каналы, в которых размещаются ионы, способные обмениваться на другие (при очистке воды, например).

Элементоорганические полимеры. Это такие полимеры, которые в основной цепи содержат не атомы не углерода, а других элементов (кремния, алюминия, кислорода, фосфора). Боковые цепи в таких полимерах представлены органическими радикалами.

Биополимеры

Биополимеры – это *природные высокомолекулярные соединения*. К ним относят полисахариды, полиизопрены, полипептиды, белки, нуклеиновые кислоты.



Полисахариды – это биополимеры, макромолекулы которых состоят из остатков моносахаридов. Важнейшими представителями полисахаридов являются целлюлоза, крахмал, инулин, гликоген. Имея общую формулу $(C_6H_{10}O_5)_n$, полисахариды отличаются структурой макромолекулы. Крахмал и гликоген состоит из остатков α -глюкозы, целлюлоза – из остатков β -глюкозы, инулин – из остатков фруктофуранозы. Полисахариды под каталитическим влиянием кислот подвергаются гидролизу. Конечным продуктом гидролиза крахмала, гликогена и целлюлозы является глюкоза, инулина – фруктоза. Целлюлоза относится к наиболее жесткоцепным полимерам, в которых практически не проявляется *гибкость макромолекул*.

Белки – это биополимеры, состоящие из остатков α -аминокислот, соединенных пептидными (амидными) связями. В молекулах белков многократно повторяется так называемая пептидная группа атомов $-CO-NH-$. Соединения, состоящие из множества соединенных между собой пептидных звеньев, называются полипептидами. Соответственно бел-

ки относят к полипептидам. Число остатков аминокислот, входящих в пептидную цепь, бывает очень большим, поэтому молекулярные массы белков могут достигать нескольких миллионов. К распространенным белкам относятся гемоглобин (в крови человека), казеин (в коровьем молоке), альбумин (в курином яйце).

Белки являются важнейшими биологическими веществами: они необходимы для жизнедеятельности организмов. Синтез белков в организме осуществляется посредством реакций поликонденсации:



При взаимодействии двух молекул α -аминокислот происходит реакция между аминогруппой одной молекулы и карбоксильной группы – другой, что приводит к образованию воды.

По составу белки делят на простые (протеины) и сложные (протеиды). При гидролизе простых белков образуются только α -аминокислоты, при гидролизе сложных – α -аминокислоты и небелковые вещества.

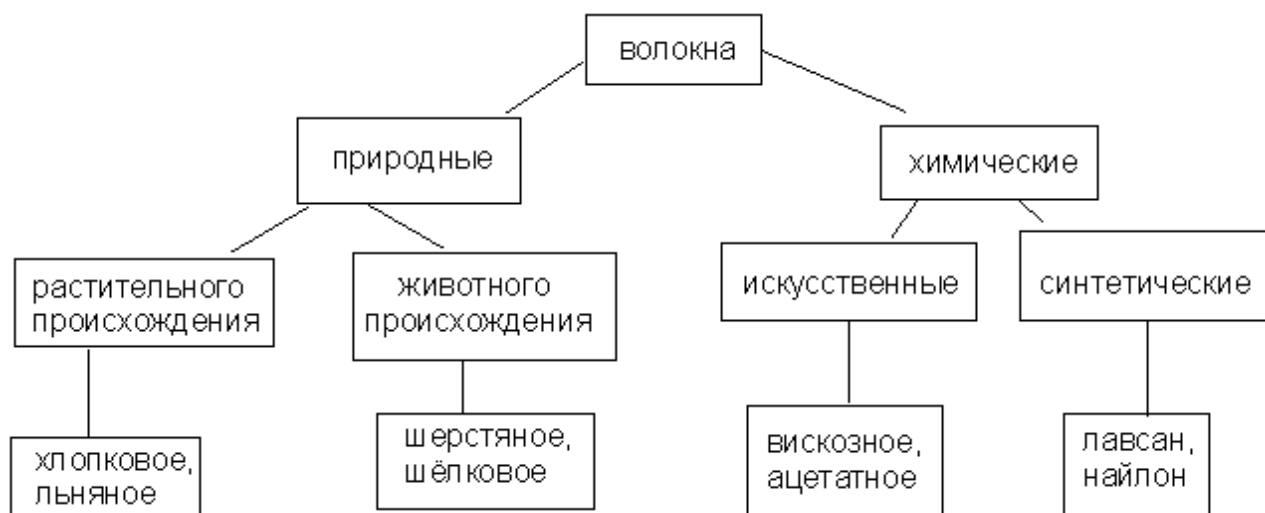
В белках выделяют четыре уровня структур:

- *первичная структура* белков – это структура пептидной цепи, т.е. набор аминокислотных остатков и последовательность их соединения друг с другом в белковой молекуле.
- *вторичная структура* определяется особенностями скручивания полипептидных цепей белковых молекул в спираль за счет возникновения водородных связей между группами $-\text{CO}-$ и $\text{NH}-$.
- *третичная структура* определяется пространственным расположением белковых спиралей за счет возникновения водородных, амидных и дисульфидных связей.
- *Четвертичная структура* определяется пространственным расположением макромолекул, в состав которых входит несколько полипептидных цепей.

Нуклеиновые кислоты – природные биополимеры, построенные из мономеров: **нуклеотидов**, повторяющихся фрагментов нуклеиновых кислот. В состав нуклеотидов входят три составные части: гетероциклические основания, моносахариды и остатки фосфорной кислоты, которыми мононуклеотиды связаны между собой в полимерной молекуле. Различают два типа нуклеиновых кислот: рибонуклеиновые кислоты (РНК) и дезоксирибонуклеиновые кислоты (ДНК). В состав всех живых организмов обязательно входят оба типа нуклеиновых кислот.

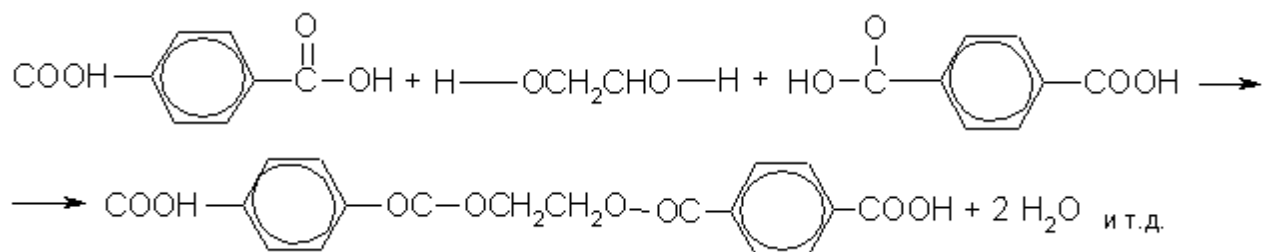
Применение полимеров

Одна из важных областей применения полимеров — изготовление волокон и тканей. Классификация волокон приведена на схеме:

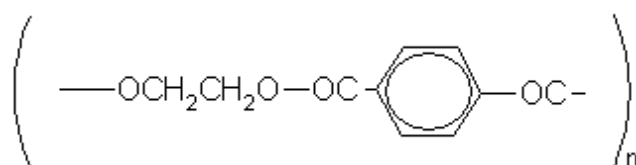


Волокна, для производства которых используют химические методы, составляют группу химических волокон. Они делятся на искусственные и синтетические. Искусственные волокна получают химической модификацией природных материалов (хлопка, шерсти), тогда как для производства синтетических волокон используются только синтетические материалы — полимеры. К важнейшим синтетическим волокнам относятся **лавсан** и **нейлон**.

Лавсан получают поликонденсацией этиленгликоля и терефталевой (бензол-1,4-дикарбоновой) кислоты:

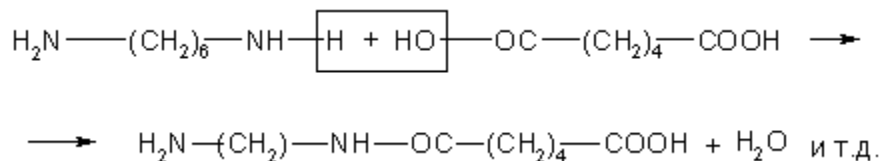


Образующийся линейный полимер представляет собой полиэфир, элементарное звено которого выглядит следующим образом:

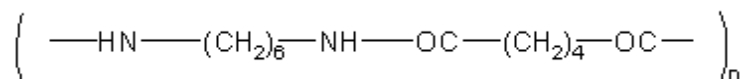


Волокно, изготовленное из лавсана (другие названия этого полиэфира - терилен, дакрон), обладает хорошей прочностью, термостойкостью, устойчиво к действию разбавленных кислот и щелочей.

Найлон — полиамидное волокно, которое получают поликонденсацией гексаметилендиамина $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ и адипиновой кислоты $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$:



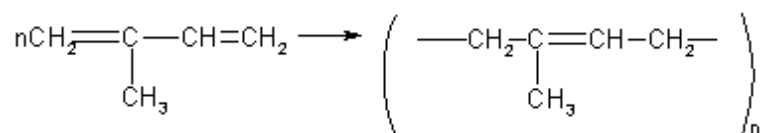
Элементарное звено найлона имеет вид:



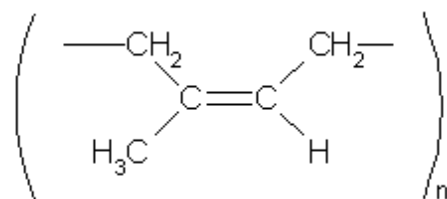
Найлон и другие полиамидные волокна характеризуются высокой прочностью и устойчивостью к истиранию. Недостатками их являются высокая электризуемость и неустойчивость при нагревании. Поэтому одежду из найлона нельзя гладить горячим утюгом.

Каучуки

Натуральный каучук. Натуральный каучук получают из латекса — сока некоторых тропических растений. Его строение можно установить по химическим свойствам: каучук присоединяет бром, бромоводород и водород, а при нагревании без доступа воздуха распадается с образованием изопрена (2-метилбутадиена). Это означает, что каучук представляет собой непереломный полимер — полиизопрен.



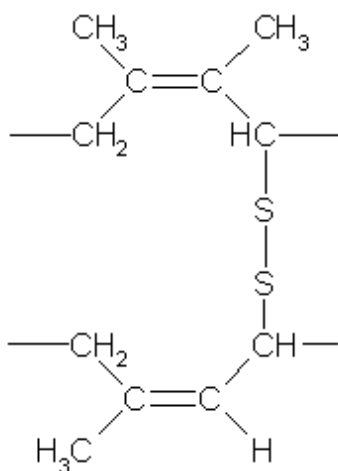
Молекулярная масса каучука изменяется от 100 тыс. до 3 млн. Каждое элементарное звено в полиизопрене может существовать в цис- и транс-формах. В натуральном каучуке почти все звенья имеют цис-конфигурацию:



Это означает, что натуральный каучук имеет стереорегулярное строение, которое обуславливает его ценные свойства.

Важнейшее физическое свойство каучука — эластичность, т. е. способность обратимо растягиваться под действием даже небольшой силы. Другое важное свойство — непроницаемость для воды и газов. Основным недостатком каучука — чувствительность к высоким и низким температурам. При нагревании каучук размягчается и теряет эластичность, а при охлаждении становится хрупким и также теряет эластичность.

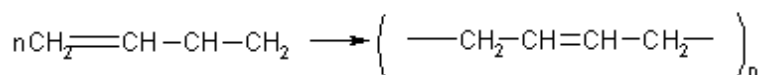
Для уменьшения пластичности и повышения прочности, износостойчивости, стойкости к агрессивным средам каучук подвергают *вулканизации* путем нагревания в присутствии серы с различными наполнителями (сажа, мел, оксид цинка и др.). В процессе вулканизации линейные макромолекулы каучука сшиваются между собой дисульфидными мостиками (—S—S—) и образуется пространственный полимер — *резина*.



Резина имеет разветвленную пространственную структуру и поэтому менее эластична, чем натуральный каучук, однако обладает значительно большей прочностью. В основе получения резины лежат процессы полимеризации и вулканизации.

Синтетические каучуки

Первый синтетический каучук был получен в России в 1931 г. профессором С.В.Лебедевым полимеризацией бутадиена, полученного из этилового спирта, по радикальному механизму в присутствии металлического натрия:



Бутадиеновый каучук обладает хорошей водо- и газонепроницаемостью, однако менее эластичен, чем натуральный каучук, поскольку имеет нерегулярное строение. В его цепи цис- и транс-звенья распределены хаотично. Кроме того, полимеризация протекает не только как 1,4-, но и как 1,2-

$$\begin{array}{ccccccc} \text{---CH}_2\text{---CH=CH---CH}_2\text{---} & \vdots & \text{CH}_2\text{---CH---} & \vdots & \text{CH}_2\text{---CH---} & \vdots & \text{CH}_2\text{---CH=CH---CH}_2\text{---} \\ & & | & & | & & \\ & & \text{CH} & & \text{CH} & & \\ & & || & & | & & \\ & & \text{CH}_2 & & \text{CH}_2\text{---CH=CH---CH}_2\text{---} & & \\ & & & & | & & \\ & & & & \text{CH}_2\text{---CH=CH---CH}_2\text{---} & & \end{array}$$
$$n\text{CH}_2=\text{CH}_2 + n\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2 \longrightarrow \left(\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ -\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2- \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right)_n$$

от материалы

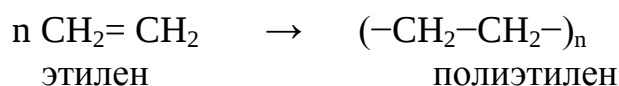
Термопластичные пластмассы могут многократно изменять свою форму при нагревании и последующем охлаждении. К ним относятся полимеры с линейными цепями. Способность таких полимеров размягчаться при нагревании связана с отсутствием прочных связей между различными цепями. Это материалы на основе полиэтилена, политетрафторэтилена, поливинилхлорида, полиамидов, полистирола и других полимеров.

тате образования поперечных связей необратимо образуется сетчатая пространственная структура, которую невозможно превратить в линейную. Термореактивные полимеры используют как основу клеев, лаков, ионитов, пластмасс. Пластмассы на основе фенолоформальдегидных смол получили название фенопластов, на основе мочевино-формальдегидных смол – аминопластов. Наполнителями в них служат бумага, картон, ткань (текстолит), кварцевая и слюдяная мука и др. Фенопласты стойки к действию воды, растворов кислот, солей и оснований, органических растворителей, трудногорючи, атмосферостойки, являются хорошими диэлектриками. Аминопласты, кроме перечисленных свойств, устойчивы к действию света и УФ, могут быть окрашены в разные цвета. Поэтому пластмассы широко применяются в электротехнике, электронике, машиностроении, автомобилестроении, строительстве и масштабы и области их применения постоянно возрастают.

Примеры решения задач

Пример 15.1. Какая группа атомов является структурным звеном макромолекулы полиэтилена? Напишите реакцию получения полимера. Рассчитайте молекулярную массу полимера, если известно, что N молекул полимера имеют молекулярную массу 28000, а $3N$ молекул – 140000. Найдите среднечисловую степень полимеризации.

Решение. Полиэтилен получают реакцией гомополимеризации этилена:



В процессе полимеризации происходит разрыв кратных связей в молекулах мономера – этилена, при этом образуются химические связи между молекулами, что приводит к образованию макромолекул.

Структурное звено макромолекулы полиэтилена: $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$.

Находим среднее (числовое) значение молекулярной массы полимера:

$$M_{\text{ср}}(\text{полимера}) = \frac{28000 \cdot N + 140000 \cdot 3N}{4N} = \frac{28000 + 420000}{4} = 112000$$

Находим относительную молекулярную массу структурного звена:

$$M(\text{C}_2\text{H}_4) = 28.$$

Среднечисловая степень полимеризации $n_{\text{ср}}$ в этом случае равна:

$$n_{\text{ср}} = \frac{M_{\text{ср}}(\text{полимера})}{M(\text{C}_2\text{H}_4)} = \frac{112000}{28} = 4000$$

Задачи для самостоятельного решения

281. Какая группа атомов является структурным звеном макромоле-

кулы



Напишите реакцию получения данного полимера. Назовите полимер. Какова молекулярная масса этого полимера и среднечисловая степень полимеризации, если известно, что m молекул полимера имеют молекулярную массу 28000, а $4m$ молекул – 140000.

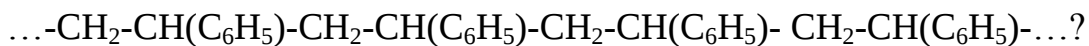
282. Почему отходы (брак, лом) из термопластичных полимеров можно отправлять на вторичную переработку, а отходы из термореактивных полимеров не подвергаются вторичной переработке? Напишите реакцию получения термопластичного полимера.

283. Какой процесс называют полимеризацией? Какими признаками должны обладать вещества, вступающие в реакцию полимеризации. Ответ подтвердите конкретным примером.

284. Термопластичный полимер темплен получают полимеризацией 4-метил-1-пентена на катализаторе. Напишите реакцию полимеризации темплена. Известно, что m молекул темплена имеют молекулярную массу 30000, а $3m$ – 600000. Какова молекулярная масса этого полимера и среднечисловая степень полимеризации?

285. Какой процесс называют поликонденсацией? Какими признаками должны обладать вещества, вступающие в реакцию поликонденсации. Ответ подтвердите конкретным примером.

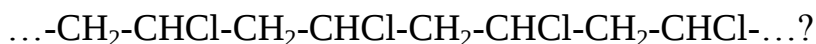
286. Какая группа атомов является структурным звеном макромолекулы



Назовите полимер. Напишите реакцию получения полимера. Какова молекулярная масса этого полимера и среднечисловая степень полимеризации, если известно, что m молекул полимера имеют молекулярную массу 28000, а $3m$ молекул – 140000?

287. Чем отличается каучук от резины по составу? Почему каучук эластичен и термопластичен, а резина не термопластична, но сохраняет высокую эластичность? Продуктом полимеризации какого мономера является природный каучук?

288. Какая группа атомов является структурным звеном макромолекулы



Назовите полимер. Напишите реакцию его получения. Какую структуру имеет данный полимер? Какова молекулярная масса этого полимера и среднечисловая степень полимеризации, если известно, что m молекул полимера имеют молекулярную массу 12000, а $3m$ – 25000?

289. Охарактеризуйте особенности строения полимеров (геометрическая форма макромолекул, строение, молекулярная масса). Каковы общие физические свойства полимеров? Дайте им объяснение исходя из особенностей их строения?

290. Известно, что m молекул полистирола имеют молекулярную

массу 52000, а $3m$ – 156000. Какова молекулярная масса полистирола и среднечисловая степень полимеризации? Напишите реакцию получения полимера. К какому типу она относится? Какая группа атомов составляет структурное звено макромолекулы полистирола? Ответ: 1300000, 1250.

291. Что общего и в чём различие между молекулой мономеров и структурным звеном образуемого ими полимера? Ответ подтвердите примером реакции сополиконденсации.

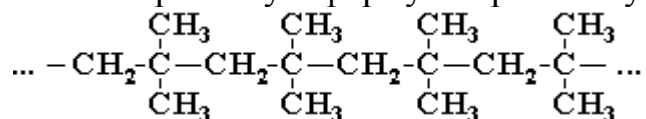
292. Известно, что m молекул бутадиенового каучука имеют молекулярную массу 1188000, а $3m$ – 604800. Какова молекулярная масса каучука и среднечисловая степень полимеризации? Напишите реакцию получения полимера. К какому типу она относится? Какая группа атомов составляет структурное звено макромолекулы бутадиенового каучука? Какими свойствами обладают каучуки?

293. В чём отличие реакций сополимеризации и поликонденсации? Приведите конкретные примеры реакций обоих типов.

294. Напишите формулы мономеров, из которых могут быть получены синтетические каучуки. Какова особенность строения молекул мономеров, пригодных для получения синтетических каучуков? Какую структуру могут иметь синтетические каучуки?

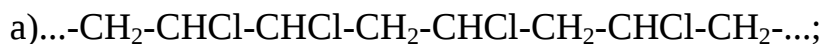
295. Звенья стирола в макромолекуле бутадиенстирольного каучука распределены нерегулярно: присоединение в положении 1,4 составляет 80 %, а в положении 1,2 – всего 20 %. Напишите реакцию получения бутадиенстирольного каучука, учитывая возможности различного расположения звеньев в макромолекуле. К какому типу относится эта реакция.

296. Определите геометрическую форму макромолекулы:



Напишите реакцию получения полимера. Укажите структурное звено макромолекулы, назовите полимер, тип структуры полимера. Какова молекулярная масса этого полимера и среднечисловая степень полимеризации, если N молекул полимера имеют молекулярную массу 224000, а $3N$ – 84000.

297. Чем отличаются приведённые ниже макромолекулы поливинилхлорида:



Напишите реакцию получения поливинилхлорида. Какова молекулярная масса полимера и среднечисловая степень полимеризации, если известно, что m его молекул имеют молекулярную массу 20000, а $2m$ – 31250?

298. Какими способами звенья полимера могут присоединяться друг к другу при образовании цепной структуры? Как влияет на свойства полимера строение его макромолекул? Охарактеризуйте основные типы

структуры полимеров.

299. Напишите реакцию получения поливинилфторида (полиметилфторида) $(-\text{CHF}-\text{CHF}-)_n$. К какому типу она относится? Рассчитайте молекулярную массу полимера и среднечисловую степень полимеризации, если известно, что m его молекул имеют молекулярную массу 288000, а $2m - 249600$.

300. Чем отличается каучук от резины по составу? Почему каучук эластичен и термопластичен, а резина не термопластична, но сохраняет высокую эластичность? Каковы физические свойства природного каучука, как его получают?

16. Идентификация веществ.

Качественный анализ

Химическая идентификация и анализ вещества являются предметом специальной химической науки - аналитической химии. Анализ вещества предполагает его разделение на составные части и их идентификацию. Противоположностью анализа является синтез. Эти две категории дополняют друг друга и являются одним из философских законов «Без анализа нет синтеза» (Ф. Энгельс).

Методы химического анализа используются в 2-х целях:

- Обнаружение того или иного атома элемента – качественный анализ;
- Определение количественного содержания различных компонентов в анализируемой системе – количественный анализ.

Качественный анализ выполняется с помощью аналитических реакций, которые с анализируемым веществом вызывают какой-либо внешний эффект – аналитический сигнал (это может быть получение осадка, выделение газа, изменение окраски). Имеются специфические реакции для отдельных ионов, которые позволяют обнаружить присутствие каких-либо элементов.

Качественные реакции – это реакции, которые используются для идентификации различных веществ.

Качественная реакция на катион железа Fe^{2+}

Реактив для обнаружения: гексацианоферрат (III) калия (красная кровяная соль) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

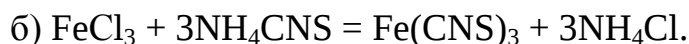
Уравнение реакции: $\text{FeSO}_4 + \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] = \text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \downarrow + \text{K}_2\text{SO}_4$.

Наблюдаемое явление: $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \downarrow$ (турнбулева синь) темно-синий осадок.

Качественная реакция на катион железа Fe^{3+}

Реактив для обнаружения: а) гексацианоферрат (II) калия (желтая кровяная соль) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; б) роданид аммония NH_4CNS .

Уравнение реакции: а) $\text{FeCl}_3 + \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] = \text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \downarrow + 3\text{KCl}$;



Наблюдаемое явление: а) $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3\downarrow$ (берлинская лазурь) темно-синий осадок; б) $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ малодиссоциирующий роданид железа кроваво-красного цвета.

Качественная реакция на катион Ag^+

Реактив для обнаружения: вещества, содержащие анион Cl^- .

Уравнение реакции: $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl}\downarrow$.

Наблюдаемое явление: $\text{AgCl}\downarrow$ белый осадок.

Качественная реакция на катион Ba^{2+}

Реактив для обнаружения: вещества, содержащие анион SO_4^{2-} .

Уравнение реакции: $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{BaSO}_4\downarrow$.

Наблюдаемое явление: $\text{BaSO}_4\downarrow$ белый осадок.

Качественная реакция на катион NH_4^+

Реактив для обнаружения: щелочи NaOH , KOH и др.

Уравнение реакции: $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- = \text{NH}_3\uparrow + \text{H}_2\text{O}$.

Наблюдаемое явление: $\text{NH}_3\uparrow$ запах аммиака или посинение влажной лакмусовой бумаги.

Качественная реакция на анион S^{2-}

Реактив для обнаружения: катион свинца Pb^{2+} .

Уравнение реакции: $\text{S}^{2-} + \text{Pb}^{2+} = \text{PbS}\downarrow$.

Наблюдаемое явление: $\text{PbS}\downarrow$ черный осадок.

Качественная реакция на CO_3^{2-}

Реактив для обнаружения: H^+ (кислоты).

Уравнение реакции: $\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$.

Наблюдаемое явление: выделяется газ CO_2 .

Качественные реакции на неорганические вещества

Вещество: CO_2

Реактив для обнаружения: насыщенный раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (известковая вода).

Уравнение реакции: $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3\downarrow + \text{H}_2\text{O}$.

Наблюдаемое явление: $\text{CaCO}_3\downarrow$ белый осадок.

Вещество: NH_3

Реактив для обнаружения: хлороводород HCl .

Уравнение реакции: $\text{NH}_3 + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl}$.

Наблюдаемое явление: белый дым.

Количественный анализ.

Инструментальные методы анализа

Количественный анализ дает возможность установить количественный элементный или молекулярный состав анализируемого вещества или содержание отдельных его компонентов.

В зависимости от измеряемого вещества различают химические и инструментальные методы количественного анализа. Инструментальные подразделяют на физические и физико-химические методы.

В *химических методах* анализа измеряются масса выделяемого в результате реакции вещества (гравиметрия) или объем титранта (реактив известной концентрации), затраченный на получение выделившегося количества вещества (титриметрия).

В *физико-химических методах* измеряется какое-либо физическое свойство, которое изменяется в ходе химической реакции. Результатом может служить графическая или математическая зависимости, на основании которых производится расчет.

Физические методы анализа не связаны с проведением химической реакции. Состав вещества устанавливается по изменению характерных физических свойств (давления, вязкости, плотности, спектра вещества).

Химические методы анализа. Титриметрический метод. Сущность метода заключается в точном измерении объема реактива, израсходованного на реакцию с определяемым веществом.

Титрованный, или стандартный, раствор (титрант) – это раствор, концентрация которого известна с высокой точностью. Титрант часто называют рабочим раствором. *Аналит* – определяемое вещество. *Титрование* – прибавление титрованного раствора к анализируемому для определения точного эквивалентного количества.

Гравиметрический метод. Сущность метода заключается в получении труднорастворимого соединения, в которое входит определяемый компонент. Для этого навеску вещества растворяют в том или ином растворителе, обычно в воде, осаждают с помощью реагента, образующего с анализируемым соединением малорастворимое соединение. Затем после фильтрования осадок высушивают, прокаливают и взвешивают. По массе вещества находят массу определяемого компонента и проводят расчет его массовой доли в анализируемой навеске.

$$\omega_{\text{в-ва}} = m_{\text{в-ва}} \cdot 100 / m_0,$$

где m_0 – масса осадка до высушивания.

Инструментальные методы анализа в последние годы получают всё более широкое применение так как, обладают многими достоинствами: быстротой анализа, высокой чувствительностью, возможностью одновременного определения нескольких компонентов, возможностью применения компьютеров для обработки результатов и др.

К наиболее применимым инструментальным методам относятся электрохимические (потенциометрические, полярографические, кондуктометрические) и оптические (эмиссионные, люминесцентные и абсорбционные спектральные) методы анализа.

Потенциометрические методы основаны на измерении электродных потенциалов, которые зависят от активности ионов, а в разбавленных растворах – от концентрации ионов. Потенциалы металлических электродов определяются по уравнению Нернста. Соответственно по значению потенциала можно судить о концентрации ионов. Измерительная ячейка

состоит из измерительного (индикаторного) электрода и электрода сравнения, который не чувствителен к определяемому веществу. Путем потенциометрических измерений можно определять различные термодинамические параметры химических реакций, например константу равновесия.

Полярографические методы предложены чешским ученым Ярославом Гейеровским в 1922 г. При работе строят кривые напряжение – ток для ячейки, у которой два обычных ртутных электрода. Один электрод – капающий, второй – неподвижный, с большой площадью поверхности. В ячейку заливается анализируемый раствор. При прохождении тока анализируемый ион осаждается на капле ртути и растворяется в этой капле. Если в растворе присутствует один разряжающийся ион, то полярографическая кривая (полярограмма) имеет одну волну, при наличии нескольких ионов – несколько волн. По значению потенциала полуволны определяется вид ионов, а по величине предельного тока – их концентрация. Таким образом, полярографический метод позволяет определить концентрацию нескольких ионов в растворе.

Кондуктометрическими методами определяют электропроводность. Электрическая проводимость разбавленных растворов пропорциональна концентрации электролитов. Поэтому, определив электрическую проводимость и сравнив полученное значение со значением на калибровочном графике, можно найти концентрацию электролита в растворе. Измерительная ячейка снабжена одинаковыми плоскими параллельными электродами, закрепленными так, чтобы расстояние между ними не изменялось. Электроды ячейки готовят из платинированной платины. Электропроводность раствора играет большую роль при промышленном применении, так как от нее в значительной мере зависит расход электроэнергии при процессе. Чем выше электропроводность, тем меньше расход электроэнергии.

Оптические методы анализа основаны на измерении оптических свойств веществ и излучений, взаимодействия электромагнитного излучения с атомами или молекулами анализируемого вещества, вызывающего излучение, поглощение или отражение лучей.

Эмиссионные спектральные методы основаны на изучении спектров излучения. В методе эмиссионной спектроскопии проба вещества нагревается до очень высоких температур (2000 – 15000 °C). Вещество, испаряясь, диссоциирует на атомы или ионы, которые дают излучение. Проходя через спектограф, излучение разлагается на компоненты в виде спектра цветных линий. Сравнение этого спектра со справочными данными о спектрах элементов позволяет определить вид элемента, а по интенсивности спектральных линий – количество вещества. Метод дает возможности определять микро- и ультрамикро количества вещества, анализировать несколько элементов, причем за короткое время.

Люминесцентные методы основаны на свечении анализируемого вещества под воздействием ультрафиолетовых (фотолюминесценция),

рентгеновских (рентгенолюминесценция) и радиоактивных (радиолуминесценция) лучей. Некоторые вещества обладают люминесцентными свойствами, другие вещества могут люминесцировать после обработки специальными реактивами. Люминесцентный метод анализа характеризуется очень высокой чувствительностью (до 10^{-10} – 10^{-13} г люминесцирующих примесей).

Абсорбционно-спектральные методы основаны на изучении спектров поглощения лучей анализируемыми веществами. При прохождении света через раствор свет или его компоненты поглощаются или отражаются. По величине поглощения или отражения лучей судят о природе и концентрации вещества.

Примеры решения задач

Пример 16.1. На кусок мела капнули уксусную эссенцию. О чем свидетельствует бурное выделение бесцветного негорючего газа?

Решение. Бесцветным негорючим газом может быть углекислый газ CO_2 . Его выделении при взаимодействии вещества с кислотой указывает на содержание в исследуемом образце карбонатных соединений. Уравнение реакции:



Пример 16.2. При открывании в вытяжном шкафу емкости с аммиаком образовалось облако белого дыма. О чем говорит наблюдаемый эффект?

Решение. Аммиак является легко летучим веществом. Его пары, выделившиеся из емкости, образуют белый дым при взаимодействии с парами соляной кислоты. Следовательно, в вытяжном шкафу находится емкость, пропускающая летучий хлороводород и её следует загерметизировать. Уравнение качественной реакции: $\text{NH}_3 + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl}$.

Пример 16.3. К 15 мл 0,03 М раствора муравьиной кислоты добавили 12 мл 0,15 М формиата калия. Вычислить pH раствора ($K_{\text{НСООН}} = 1,8 \cdot 10^{-4}$; $\text{p}K_{\text{НСООН}} = 3,75$).

Решение. Растворы слабых кислот или оснований в присутствии их солей проявляют буферное действие. Для буферного раствора, содержащего слабую кислоту и её соль $\text{pH} = \text{p}K_{\text{а}} + \lg C_{\text{соли}} - \lg C_{\text{кислоты}}$, а для смеси из слабого основания и его соли

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_{\text{б}} + \lg C_{\text{основания}} - \lg C_{\text{соли}}.$$

Найдем концентрацию кислоты и её соли после смешивания растворов. $V_{\text{общ.}} = 12 + 15 = 27$ мл; $C_{\text{соли}} = 12 \cdot 0,15 / 27 = 0,066$ М;

$$C_{\text{кислоты}} = 15 \cdot 0,03 / 27 = 0,017 \text{ М};$$

$$\text{pH} = 3,75 + \lg 0,066 / 0,017 = 4,35.$$

Пример 16.4. Сколько грамм CH_3COONa надо добавить к 200 см³ 0,2 М раствора соляной кислоты, чтобы pH стала равной 4,5? $\text{p}K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 4,78$.

Решение. При смешивании реактивов произойдет следующая реакция: $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{HCl} = \text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaCl}$.

Концентрация уксусной кислоты, образовавшейся в результате этой реакции, равна концентрации соляной кислоты:

$$C_{(\text{HCl})} = 0,2 \text{ М, а } C_{(\text{CH}_3\text{COOH})} = (X - 0,2) \text{ М; } \text{pH} = \text{pK}_a + \lg C_{\text{соли}} - \lg C_{\text{кислоты}};$$

$$4,5 = 4,76 + \lg (X - 0,2) - \lg 0,2; X = 0,3099 \text{ М.}$$

Количество CH_3COONa на 200 см^3 воды ($V_{\text{H}_2\text{O}}$) составит

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = 0,3099 \cdot 82 \cdot 200 / 1000 = 5,082 \text{ г.}$$

Пример 16.5. Образуется ли осадок AgCl , если к раствору, содержащему $3,4 \text{ г } \text{AgNO}_3$ в 1 дм^3 , прилить равный объем раствора $C_{\text{NaCl}} = 0,02 \text{ моль/дм}^3$?

Решение. В насыщенном растворе малорастворимого электролита состава M_mA_n равновесное состояние можно схематически представить следующим образом: $\text{M}_m\text{A}_n \leftrightarrow m\text{M}^{n+} + n\text{A}^{m-}$.

Концентрационная константа растворимости вычисляется по формуле -

$$\text{ле: } K^c = [\text{M}^{n+}]^m \cdot [\text{A}^{m-}]^n = \text{ПР}(\text{M}_m\text{A}_n).$$

Если $K^c > \text{ПР}(\text{M}_m\text{A}_n)$, тогда осадок образуется.

$$\text{M}(\text{AgNO}_3) = 169,87 \text{ г/моль; } [\text{AgNO}_3] = 3,4 / 169,87 = 0,02 \text{ моль/дм}^3;$$

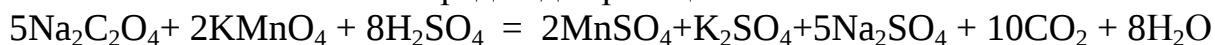
$$[\text{Ag}^+] = [\text{AgNO}_3] = 0,02 \text{ моль/дм}^3.$$

После смешения равных объемов растворов концентрация ионов $[\text{Ag}^+]$ и $[\text{Cl}^-]$ уменьшится в два раза.

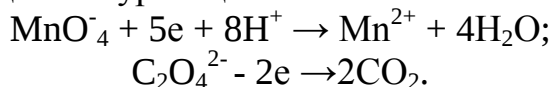
$[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = 0,01 \cdot 0,01 = 10^{-4}$; $\text{ПР}(\text{AgCl}) = 1,8 \cdot 10^{-10}$, следовательно, осадок образуется.

Пример 16.6. На титрование навески $0,3000 \text{ г}$ химически чистого оксалата натрия ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) в кислой среде затрачено $37,8 \text{ мл}$ раствора перманганата калия (KMnO_4). Найти нормальную концентрацию раствора перманганата калия и титр этого раствора.

Решение. В кислой среде идет реакция:



Соответствующие полуреакции можно записать следующим образом:



Массу титруемого вещества (прямое титрование) рассчитывают по формуле:

$$q(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{C(1/5\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4) \cdot \mathcal{E}(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{1000}$$

$$C(1/5\text{KMnO}_4) = \frac{q(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 1000}{V(1/5\text{KMnO}_4) \cdot \mathcal{E}(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)}$$

Молярная масса определяемого вещества ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) равна $133,98 \text{ г/моль}$, молярная масса эквивалента: $\mathcal{E}(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 133,98/2 = 66,99 \text{ г/моль}$. Молярная масса перманганата калия: $\text{M}(\text{KMnO}_4) = 150,04 \text{ г/моль}$, молярная масса эквивалента: $\mathcal{E}(\text{KMnO}_4) = 150,04/5 = 31,61 \text{ г/моль}$. Мо-

лярные массы эквивалентов веществ в окислительно-восстановительных реакциях определяются с учетом числа электронов, принимающих участие в окислительно-восстановительном процессе. Подставив данные, делаем расчет:

$$C(1/5KMnO_4) = \frac{0,3000 \cdot 1000}{37,8 \cdot 66,99} = 0,118 (\text{моль} / \text{л})$$

Титр раствора $KMnO_4$ можно рассчитать по формуле:

$$T(KMnO_4) = \frac{c(1/5KMnO_4) \cdot \mathcal{E}(KMnO_4)}{1000}$$

$$T(KMnO_4) = \frac{0,118 \cdot 31,61}{1000} = 0,00374 (\text{г} / \text{мл})$$

Пример 16.7. Вычислить потенциал медного электрода, помещенного в раствор, содержащий Cu^{2+} -ионы, относительно насыщенного хлорсеребряного электрода при 25 °С, если концентрация меди в растворе равна 0.5 моль/л. (Стандартный потенциал медного электрода равен 0.345 В; потенциал хлорсеребряного электрода (насыщенного) равен 0.201 В).

Решение. Потенциал медного электрода связан с концентрацией ионов меди уравнением Нернста:

$$E_{Cu^{2+}/Cu} = E_{Cu^{2+}/Cu}^0 + \frac{0.059}{2} \lg[Cu^{2+}]$$

$$E_{Cu^{2+}} = 0.345 + \frac{0.059}{2} \lg 5 \cdot 10^{-1} = 0.337 \text{ В}$$

Потенциал одного электрода относительно другого определяют как разность потенциалов этих двух электродов, причем, всегда от большей величины вычитают меньшую.

Следовательно, электродвижущая сила (ЭДС) элемента, составленного из медного и хлорсеребряного электродов, равна:

$$E = E_{Cu} - E_{x.c.} = 0,337 - 0,201 = 0,136 \text{ В}$$

Пример 16.8. При полярографическом анализе сплава железа использовали стандартный раствор соли железа(III) с концентрацией 10^{-3} моль/л, при этом были получены следующие данные:

V, мл	1	2	3	4	5	6
h, мм	9	16	26.3	35	41	54

Определить массовую долю (%) железа в сплаве, если для анализа брали навеску 0.25 г сплава, которую после растворения перевели в мерную колбу вместимостью 100 мл. Для полярографирования использовали 10 мл полученного раствора; высота волны оказалась равной 18 мм.

Решение. По приведенным данным для стандартного раствора соли железа строят градуировочную кривую в координатах h - v . По графику определяют, что волне высотой 18 мм соответствует объем раствора 2.2 мл; содержание железа в этом объеме вычисляют по формуле:

$$m(Fe) = \frac{55.84 \cdot 2.2 \cdot 10^{-3}}{1000} = 0.1228 \text{ мг.}$$

Так как анализу подвергали 10 мл, а всего было 100 мл исследуемого раствора, то

$$m(Fe) = \frac{0.1228 * 100}{10} = 1.228 \text{ мг}$$

$$\text{Массовая доля железа равна } \omega = \frac{1.228 * 100}{250} = 0.48\%.$$

Пример 16.9. Для определения меди навеску сплава 0.6578 г после растворения подвергли электролизу в течение 20 минут при постоянном токе 0.2 А. Определить массовую долю (%) меди в сплаве, если учесть, что выход по току составляет 80%.

Решение. В соответствии с законом Фарадея масса выделенной на катоде меди равна

$$m(Cu) = \frac{M(Cu) * Q}{2 * 96500}$$

где Q – количество электричества (Кл), равное при постоянной силе тока $Q = I * t$. Следовательно,

$$m(Cu) = \frac{63.55 * 0.2 * 60 * 20}{2 * 96500} = 0.079 \text{ г.}$$

Массовая доля меди с учетом 80% выхода по току составляет:

$$\omega(Cu) = \frac{0.079 * 80}{0.6578} = 9.60\%$$

Пример 16.10. Оптическая плотность (A) раствора бихромата калия в кювете с толщиной слоя $L = 3$ см равна 0.750. Стандартный раствор этого вещества, содержащий 5 мг/л, имеет оптическую плотность $A = 0.550$ в кювете с толщиной 5 см. Найти концентрацию анализируемого раствора в мг/л и моль/л.

Решение. Основной закон светопоглощения имеет форму $A = \varepsilon * L * C$ или $A = \lg I / T$, где T – коэффициент пропускания.

Для нахождения концентрации C можно использовать метод стандарта. В соответствии с основным законом светопоглощения можно записать

$$A_x = \varepsilon * C_x * L_x \text{ и } A_{cm} = \varepsilon * C_{cm} * L_{cm},$$

где индексы «х» и «ст» относятся к анализируемому и стандартному растворам соответственно. Так как коэффициент молярного поглощения (ε) для раствора бихромата калия величина постоянная в этих условиях, то из пропорции

$$\frac{C_x * L_x}{C_{cm} * L_{cm}} = \frac{A_x}{A_{cm}}$$

можно найти концентрацию анализируемого раствора C_x :

$$C_x = \frac{C_{cm} * L_{cm} * A_x}{A_{cm} * L_x}$$

$$C_x = \frac{5 * 5 * 0.750}{0.550 * 3} = 11.36 \text{ мг/л.}$$

Для того чтобы выразить эту концентрацию в моль/л, необходимо найти молярную массу бихромата калия: $M(K_2Cr_2O_7)=294.2$ г/моль. Следовательно, концентрация моль/л равна:

$$C(K_2Cr_2O_7) = \frac{11.36 \cdot 10^{-3}}{294.2} = 3.9 \cdot 10^{-5} \text{ (моль/л)}$$

Пример 16.11. При определении натрия в пробе массой 0.1000 г измерили показания пламенного фотометра для пяти стандартных растворов.

С (Na), мг/л	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0
Показание прибора, усл. ед.	9	18	26	34	42

Для анализируемого раствора после растворения пробы в мерной колбе вместимостью 1000 мл показание прибора составило 38 единиц. Найти массовую долю калия в пробе.

Решение. Строим градуировочную зависимость в координатах $I = f(C)$ или вычисляем K – коэффициент линейности графика ($K=I/C$). Находим концентрацию ионов калия ($C=I/K$), которой соответствует показание прибора. Эта величина составляет 9.3 мг/л или 0.0093 г/л. Тогда

$$\omega(K) = \frac{0.0093}{0.1000} \cdot 100 = 9.3\%$$

Задачи для самостоятельного решения

301. При добавлении к 100 мл артезианской воды раствора роданида калия, проба воды окрасилась в ярко-красный цвет. Какой вывод можно сделать по наблюдаемому эффекту?

302. К пробе водопроводной воды добавили раствор нитрата серебра. О чем свидетельствует появление белого осадка в воде?

303. Вычислить pH буферных растворов, полученных при сливании растворов: а) 60 см³ 0,01 М СН₃СООН и 40 см³ 0,05 М СН₃СООК;

б) 70 см³ 0,01 М NH₄Cl и 30 см³ 0,05 М NH₄ОН.

304. Сколько грамм ацетата калия надо добавить к 150 см³ 0,15 М раствора соляной кислоты, чтобы получить раствор с pH = 4,3?

305. Образуется ли осадок при сливании растворов 50 см³ 0,001 М СаСl₂ и 150 см³ 0,05 М Na₃PO₄, если произведение растворимости осадка $IP(Ca_3PO_4) = 2,0 \cdot 10^{-29}$.

306. Смешаны равные объемы 0,001 М ВаСl₂ и $1,5 \cdot 10^{-3}$ М Na₂SO₄. Вычислить $[Ba^{2+}]$ в растворе, если $IP(BaSO_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$. Как изменится

растворимость ВаSO₄ в этой смеси по сравнению с растворимостью в воде?

307. На нейтрализацию 50 мл раствора щелочи израсходовано 30 мл 0,2 н. раствора H_2SO_4 . Какова нормальность раствора щелочи? Сколько 0,1 н. раствора HCl потребовалось бы для той же цели?

308. Навеску технического образца буры массой 10,938 г растворили в мерной колбе вместимостью 250,0 мл. На титрование затрачено 10,0 мл раствора HCl с концентрацией 0,420 моль/л. Рассчитать массовую долю (%) химически чистой буры ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) в образце.

309. Вычислить потенциал и электродвижущую силу индикаторного цинкового электрода при 25 °С относительно насыщенного каломельного электрода, потенциал которого равен 0,248 В (при 25 °С). Значение стандартного потенциала индикаторного электрода равно $E^\circ = -0,76\text{В}$, а концентрация соли $C = 0,15$ моль/л.

310. Вычислить потенциал индикаторного никелевого электрода при 25 °С относительно насыщенного каломельного электрода, потенциал которого равен 0,248 В (при 25 °С). Значение стандартного потенциала индикаторного электрода равно $E^\circ = -0,25\text{В}$, а концентрация соли $C = 0,12$ моль/л.

311. При построении градуировочного графика для определения марганца использовали стандартный раствор MnSO_4 с концентрацией $1,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, аликвотные части которого разбавляли буферным раствором в мерной колбе и полярографировали; при измерении высоты волны получили следующие результаты:

V, мл	2	4	6	8	12	16	20	24
h, мм	7	13	18	25	37	45	56	63

Рассчитать массовую долю (%) марганца в пробе, если навеска 0,1300 г вначале была переведена в мерную колбу емкостью 100 мл, а для анализа отбирались аликвотная часть 10 мл и полярографировалась; высота волны получилась 45,5 мм.

312. При анализе никелевой руды навеска пробы 2,2555 г после соответствующей обработки подвергалась электролизу при силе тока 1,25А в течение 20 мин. Определить массовую долю (%) никеля в руде при выходе по току 90 %.

313. Молярный коэффициент поглощения водорастворимого комплекса никеля с диметилглиоксимом при 470 нм равен $1 \cdot 10^4$. Рассчитайте: а) оптическую плотность раствора комплекса, в 1 мл которого содержится 1 мкг никеля, при толщине поглощающего слоя $L = 1,00$ см; б) его пропускание; в) концентрацию никеля в растворе (мкг/мл), если оптическая плотность раствора, содержащего диметилглиоксимат никеля и помещенного в кювету с $L = 3,00$ см, равна 0,190 при 479 нм. Атомная масса никеля 58,69.

314. При определении железа в виде моносulfосалицилатного комплекса пропускание раствора, содержащего 0,115 мг металла в 25,00 мл раствора, равно 54,5 % при толщине поглощающего слоя $L = 2,00$ см. Рас-

считайте молярный коэффициент поглощения комплекса. Атомная масса железа 55,85.

315. Для определения натрия в цеолитах навеску цеолита массой 0,5000 г сплавили с содой, растворили в HCl и перенесли в мерную колбу вместимостью 1000 мл, и измерили интенсивность сигнала (I, усл. ед.=40). Натрий определяли методом градуировочного графика. Данные фотометрирования для стандартных растворов приведены ниже. Построить градуировочный график и определить массовую долю натрия в пробах.

Результаты фотометрирования стандартных растворов следующие:

C (Na), мг/л	25	50	62.5	100	125
I, усл. ед.	9	16	21	34	42

316. Для определения калия в стекле три его навески по 0,1000 г растворили в смеси H₂SO₄ и HF, растворы упарили, остатки обработали разбавленной HCl и перенесли в мерные колбы объемом 250,0 мл. Во вторую и третью колбы добавили, соответственно, 10,00 мл и 20,00 мл стандартного раствора калия (C = 250 мкг/мл). Растворы разбавили водой до метки и фотометрировали в пламени светильный газ – воздух. Соответствующие значения интенсивностей (у. е.) равны 17,0, 26,0 и 35,0. Определите массовую долю (%) калия в стекле?

317. Имеется смесь твердых солей сульфата, нитрата и карбоната натрия. К раствору, содержащему 56 г этой смеси, добавили избыток соляной кислоты. На поглощение выделившегося газа израсходовали 40 г раствора гидроксида натрия с масс. долей щелочи 0,1, а при обработке оставшегося раствора хлоридом бария выпало 44,6 г осадка. Определите процентный состав смеси солей.

318. Определите массовые доли карбоната калия и гидроксида калия в смеси, если при действии на нее избытком серной кислоты выделилось 4,48 л газа и образовалось 10,8 г воды.

319. Имеется раствор, содержащий одновременно серную и азотную кислоты. Определите массовую долю(%) каждой из кислот в растворе, если при нейтрализации 10 г этого раствора расходуется 12,5 мл 19 %-ного раствора гидроксида калия (d=1,18 г/мл), а при добавлении к 10 г такого же раствора избытка хлорида бария образуется 2,33 г осадка.

320. При смешении 135 г 20 %-ного раствора хлорида меди (II) и 680 г 10 %-ного раствора нитрата серебра образовалось 57,4 г осадка. Оставшийся раствор отделили и подвергли электролизу. Определите качественный и количественный состав веществ, выделившихся на электродах.

Таблица вариантов контрольных заданий

Номер варианта	Номера задач
01	K-1: 1, 21, 41, 61, 81, 101, 121, 141 K-2: 161, 181, 201, 221, 241, 261, 281, 301
02	K-1: 2, 22, 42, 62, 82, 102, 122, 142, K-2: 162, 182, 202, 222, 242, 262, 282, 302
03	K-1: 3, 23, 43, 63, 83, 103, 123, 143 K-2: 163, 183, 203, 223, 243, 263, 283, 303
04	K-1: 4, 24, 44, 64, 84, 104, 124, 144 K-2: 164, 184, 204, 224, 244, 264, 284, 304
05	K-1: 5, 25, 45, 65, 85, 105, 125, 145 K-2: 165, 185, 205, 225, 245, 265, 285, 305
06	K-1: 6, 26, 46, 66, 86, 106, 126, 146 K-2: 166, 186, 206, 226, 246, 266, 286, 306
07	K-1: 7, 27, 47, 67, 87, 107, 127, 147 K-2: 167, 187, 207, 227, 247, 267, 287, 307
08	K-1: 8, 28, 48, 68, 88, 108, 128, 148 K-2: 168, 188, 208, 228, 248, 268, 288, 308
09	K-1: 9, 29, 49, 69, 89, 109, 129, 149 K-2: 169, 189, 209, 229, 249, 269, 289, 309
10	K-1: 10, 30, 50, 70, 90, 110, 130, 150 K-2: 170, 190, 210, 230, 250, 270, 290, 310
11	K-1: 11, 31, 51, 71, 91, 111, 131, 151 K-2: 171, 191, 211, 231, 251, 271, 291, 311
12	K-1: 12, 32, 52, 72, 92, 112, 132, 152 K-2: 172, 192, 212, 232, 252, 272, 292, 312
13	K-1: 13, 33, 53, 73, 93, 113, 133, 153 K-2: 173, 193, 213, 233, 253, 273, 293, 313
14	K-1: 14, 34, 54, 74, 94, 114, 134, 154 K-2: 174, 194, 214, 234, 254, 274, 294, 314
15	K-1: 15, 35, 55, 75, 95, 115, 135, 155 K-2: 175, 195, 215, 235, 255, 275, 295, 315
16	K-1: 16, 36, 56, 76, 96, 116, 136, 156 K-2: 176, 196, 216, 236, 256, 276, 296, 316
17	K-1: 17, 37, 57, 77, 97, 117, 137, 157 K-2: 177, 197, 217, 237, 257, 277, 297, 317
18	K-1: 18, 38, 58, 78, 98, 118, 138, 158 K-2: 178, 198, 218, 238, 258, 278, 298, 318
19	K-1: 19, 39, 59, 79, 99, 119, 139, 159 K-2: 179, 199, 219, 239, 259, 279, 299, 319

20	K-1: 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160 K-2: 180, 200, 220, 240, 260, 280, 300, 320
21	K-1: 1, 22, 43, 64, 85, 106, 127, 148 K-2: 161, 182, 203, 224, 245, 266, 287, 308
22	K-1: 2, 23, 44, 65, 86, 107, 128, 149 K-2: 162, 183, 204, 225, 246, 267, 287, 309
23	K-1: 3, 24, 45, 66, 87, 108, 128, 150 K-2: 163, 184, 205, 226, 247, 268, 288, 310
24	K-1: 4, 25, 46, 67, 88, 109, 129, 151 K-2: 164, 185, 206, 227, 248, 269, 289, 311
25	K-1: 5, 26, 47, 68, 89, 110, 130, 152 K-2: 165, 186, 207, 228, 249, 270, 290, 312
26	K-1: 6, 27, 48, 69, 90, 111, 131, 152 K-2: 166, 187, 208, 229, 250, 271, 291, 313
27	K-1: 7, 28, 49, 70, 91, 112, 132, 153 K-2: 167, 188, 209, 230, 251, 272, 292, 314
28	K-1: 8, 29, 50, 71, 92, 113, 133, 154 K-2: 168, 189, 210, 231, 252, 273, 293, 315
29	K-1: 9, 30, 51, 72, 93, 114, 134, 155 K-2: 169, 190, 211, 232, 253, 274, 294, 316
30	K-1: 10, 31, 52, 71, 94, 115, 135, 155 K-2: 170, 191, 212, 233, 254, 275, 295, 317
31	K-1: 11, 32, 53, 72, 95, 116, 136, 156 K-2: 171, 192, 213, 234, 255, 276, 296, 318
32	K-1: 12, 33, 54, 73, 96, 117, 137, 157 K-2: 172, 193, 214, 235, 256, 277, 297, 319
33	K-1: 13, 34, 55, 74, 97, 118, 138, 158 K-2: 173, 194, 215, 236, 257, 278, 298, 320
34	K-1: 14, 35, 56, 75, 98, 119, 139, 159 K-2: 174, 195, 216, 237, 258, 279, 299, 301
35	K-1: 15, 36, 57, 76, 99, 120, 140, 160 K-2: 175, 196, 217, 238, 259, 280, 300, 302
36	K-1: 16, 37, 58, 77, 81, 102, 124, 145 K-2: 176, 197, 218, 239, 260, 261, 281, 303
37	K-1: 17, 38, 59, 78, 82, 103, 125, 146 K-2: 177, 198, 219, 240, 241, 262, 282, 304
38	K-1: 18, 39, 60, 79, 83, 104, 126, 147 K-2: 178, 199, 220, 221, 242, 263, 284, 305
39	K-1: 19, 40, 41, 80, 84, 105, 127, 148 K-2: 179, 200, 201, 222, 243, 264, 285, 306
40	K-1: 20, 21, 42, 61, 81, 106, 128, 149 K-2: 180, 181, 202, 223, 244, 265, 286, 307

41	K-1: 2, 23, 45, 67, 89, 111, 133, 152 K-2: 161, 183, 205, 227, 249, 271, 293, 315
42	K-1: 3, 25, 44, 63, 83, 108, 130, 151 K-2: 162, 184, 206, 228, 250, 272, 294, 316
43	K-1: 4, 26, 48, 71, 93, 115, 137, 159 K-2: 163, 185, 207, 229, 251, 273, 295, 317
44	K-1: 5, 27, 49, 72, 94, 113, 126, 144 K-2: 164, 186, 208, 230, 252, 274, 296, 318
45	K-1: 6, 28, 50, 73, 95, 114, 127, 145 K-2: 165, 187, 209, 231, 253, 275, 296, 319
46	K-1: 7, 29, 51, 74, 96, 115, 128, 146 K-2: 166, 188, 210, 232, 254, 276, 297, 320
47	K-1: 8, 30, 52, 75, 97, 116, 129, 147 K-2: 167, 189, 211, 233, 255, 277, 298, 301
48	K-1: 9, 31, 53, 76, 98, 117, 130, 148 K-2: 168, 190, 212, 234, 256, 278, 299, 302
49	K-1: 10, 32, 54, 77, 99, 118, 131, 149 K-2: 169, 191, 213, 235, 257, 279, 300, 303
50	K-1: 11, 33, 55, 78, 100, 119, 132, 150 K-2: 170, 192, 214, 236, 258, 280, 281, 304
51	K-1: 12, 34, 56, 79, 82, 120, 133, 151 K-2: 171, 193, 215, 237, 259, 261, 282, 305
52	K-1: 13, 35, 57, 80, 81, 102, 134, 152 K-2: 172, 194, 216, 238, 260, 263, 283, 306
53	K-1: 14, 36, 58, 65, 83, 103, 135, 153 K-2: 173, 195, 217, 239, 241, 264, 284, 307
54	K-1: 15, 37, 59, 64, 84, 104, 136, 154 K-2: 174, 196, 218, 240, 242, 265, 285, 308
55	K-1: 16, 38, 60, 63, 85, 105, 137, 155 K-2: 175, 197, 219, 221, 243, 266, 286, 309
56	K-1: 17, 33, 41, 62, 86, 106, 138, 156 K-2: 176, 198, 220, 222, 244, 267, 287, 310
57	K-1: 18, 40, 42, 61, 87, 107, 139, 157 K-2: 177, 199, 201, 223, 245, 268, 288, 311
58	K-1: 19, 21, 43, 67, 88, 108, 140, 158 K-2: 178, 200, 202, 224, 246, 269, 289, 312
59	K-1: 20, 22, 41, 68, 89, 109, 123, 159 K-2: 179, 181, 203, 225, 247, 270, 290, 313
60	K-1: 1, 24, 42, 69, 90, 110, 122, 160 K-2: 180, 182, 204, 226, 248, 271, 291, 315
61	K-1: 3, 25, 43, 70, 91, 111, 121, 150 K-2: 161, 193, 205, 227, 249, 272, 292, 316

62	K-1: 4, 26, 44, 71, 92, 112, 122, 151 K-2: 162, 194, 206, 228, 250, 273, 293, 317
63	K-1: 5, 27, 45, 72, 93, 113, 123, 152 K-2: 163, 195, 207, 229, 251, 274, 294, 318
64	K-1: 6, 28, 46, 73, 94, 114, 124, 153 K-2: 164, 196, 208, 230, 252, 275, 296, 319
65	K-1: 7, 29, 47, 74, 95, 115, 125, 154 K-2: 165, 197, 209, 231, 253, 276, 297, 320
66	K-1: 8, 30, 48, 75, 96, 116, 126, 155 K-2: 166, 198, 210, 232, 254, 277, 298, 301
67	K-1: 9, 31, 49, 76, 97, 117, 127, 156 K-2: 167, 199, 211, 233, 255, 278, 299, 302
68	K-1: 10, 32, 50, 77, 98, 118, 128, 157 K-2: 168, 200, 212, 234, 256, 279, 300, 303
69	K-1: 11, 33, 51, 78, 99, 119, 129, 158 K-2: 169, 183, 213, 235, 257, 280, 283, 304
70	K-1: 12, 34, 52, 79, 100, 120, 130, 159 K-2: 170, 184, 214, 236, 258, 263, 284, 305
71	K-1: 13, 35, 53, 80, 81, 101, 131, 160 K-2: 171, 185, 215, 237, 259, 264, 285, 306
72	K-1: 14, 36, 54, 66, 82, 102, 132, 141 K-2: 172, 186, 216, 238, 260, 265, 286, 307
73	K-1: 15, 37, 55, 65, 83, 103, 133, 142 K-2: 173, 187, 217, 239, 243, 266, 287, 308
74	K-1: 16, 38, 56, 64, 84, 104, 134, 143 K-2: 174, 188, 218, 240, 244, 267, 288, 309
75	K-1: 17, 39, 57, 63, 85, 105, 135, 144 K-2: 175, 189, 219, 223, 245, 268, 289, 310
76	K-1: 18, 40, 58, 62, 86, 106, 136, 145 K-2: 176, 190, 220, 224, 246, 269, 290, 311
77	K-1: 19, 23, 59, 61, 87, 107, 137, 146 K-2: 177, 191, 203, 224, 247, 270, 291, 312
78	K-1: 20, 21, 60, 80, 88, 108, 138, 147 K-2: 178, 192, 204, 225, 248, 271, 292, 313
79	K-1: 4, 22, 51, 79, 89, 109, 139, 148 K-2: 179, 193, 205, 226, 249, 272, 293, 314
80	K-1: 5, 23, 52, 78, 90, 110, 140, 149 K-2: 180, 194, 206, 227, 250, 273, 294, 315
81	K-1: 6, 24, 53, 77, 91, 111, 131, 150 K-2: 164, 195, 207, 228, 251, 274, 295, 316
82	K-1: 7, 25, 54, 76, 92, 112, 132, 151 K-2: 165, 196, 208, 229, 252, 275, 296, 317

83	K-1: 8, 26, 55, 75, 93, 113, 133, 152 K-2: 166, 197, 209, 230, 253, 276, 297, 318
84	K-1: 9, 27, 56, 74, 94, 114, 134, 153 K-2: 167, 198, 210, 231, 254, 277, 298, 319
85	K-1: 10, 28, 57, 73, 95, 115, 135, 154 K-2: 168, 199, 211, 232, 255, 278, 299, 320
86	K-1: 11, 29, 58, 72, 96, 116, 136, 155 K-2: 169, 200, 212, 233, 256, 279, 300, 304
87	K-1: 12, 30, 59, 71, 97, 117, 137, 156 K-2: 170, 185, 213, 234, 257, 280, 285, 306
88	K-1: 13, 31, 60, 70, 98, 118, 138, 157 K-2: 171, 186, 214, 235, 258, 265, 286, 307
89	K-1: 14, 32, 41, 69, 99, 119, 139, 158 K-2: 170, 186, 215, 236, 259, 266, 287, 308
90	K-1: 15, 33, 42, 68, 100, 119, 142, 159 K-2: 171, 187, 216, 237, 260, 267, 288, 309
91	K-1: 16, 34, 43, 67, 95, 120, 125, 160 K-2: 172, 188, 217, 238, 249, 268, 289, 311
92	K-1: 17, 35, 44, 66, 96, 107, 126, 147 K-2: 173, 189, 218, 239, 250, 269, 290, 312
93	K-1: 18, 36, 45, 67, 97, 108, 127, 148 K-2: 174, 190, 219, 240, 251, 270, 291, 313
94	K-1: 19, 37, 46, 68, 98, 109, 128, 149 K-2: 175, 191, 220, 229, 252, 271, 292, 314
95	K-1: 20, 38, 47, 69, 99, 110, 129, 150 K-2: 176, 192, 209, 230, 253, 272, 293, 315
96	K-1: 1, 39, 48, 70, 100, 111, 130, 151 K-2: 177, 193, 210, 231, 254, 273, 294, 316
97	K-1: 2, 40, 49, 71, 87, 112, 131, 152 K-2: 178, 194, 211, 232, 255, 274, 295, 317
98	K-1: 3, 27, 50, 72, 88, 113, 132, 153 K-2: 179, 195, 212, 233, 256, 275, 296, 318
99	K-1: 4, 28, 51, 73, 89, 114, 133, 154 K-2: 180, 196, 213, 234, 257, 277, 297, 319
100	K-1: 5, 29, 52, 74, 90, 115, 134, 154, K-2: 170, 197, 214, 235, 258, 278, 298, 320

Приложение Б

Стандартные термодинамические величины

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 растворимости веществ

Катио- ны	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 ⁺	P	P	P	P	P	P	P	P	—	P	P
Li ⁺	P	P	P	P	P	P	P	P	P	H	P
Na ⁺	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
K ⁺	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
Ag ⁺	—	H	H	P	H	M	H	H	—	H	P
Mg ²⁺	M	P	M	P	M	P	H	P	H	H	P
Ca ²⁺	M	P	M	P	H	M	H	M	H	H	P
Ba ²⁺	P	P	P	P	H	H	M	H	H	H	P
Zn ²⁺	H	P	H	P	H	P	H	H	H	H	P
Hg ²⁺	—	P	H	P	H	P	—	H	—	H	P
Pb ²⁺	H	M	H	P	H	H	H	H	H	H	P
Cu ²⁺	H	P	H	P	H	P	H	H	—	H	P
Fe ²⁺	H	P	H	P	H	P	H	—	H	H	P
Fe ³⁺	H	P	—	P	—	P	—	—	H	H	—
Al ³⁺	H	P	—	P	—	P	—	—	H	H	P
Cr ³⁺	H	P	—	P	—	P	—	H	—	H	—

Растворимость солей и оснований в воде (P – растворимое, M – мало-растворимое, H – практически нерастворимое вещество, прочерк – означает, что вещество не существует или разлагается водой)

Приложение Г

Периодическая система элементов Д.И.Менделеева

Периоды	Группы элементов																			
	a I б		a II б		a III б		a IV б		a V б		a VI б		a VII б		a VIII б					
1	H												H 1 Водород		He 2 Гелий					
2	Li 3 Литий		Be 4 Бериллий		B 5 Бор		C 6 Углерод		N 7 Азот		O 8 Кислород		F 9 Фтор		Ne 10 Неон					
3	Na 11 Натрий		Mg 12 Магний		Al 13 Алюминий		Si 14 Кремний		P 15 Фосфор		S 16 Сера		Cl 17 Хлор		Ar 18 Аргон					
4	K 19 Калий		Ca 20 Кальций		21 Sc Скандий		22 Ti Титан		23 V Ванадий		24 Cr Хром		25 Mn Марганец		26 Fe Железо		27 Co Кобальт		28 Ni Никель	
	29 Cu Медь		30 Zn Цинк		31 Ga Галлий		32 Ge Германий		33 As Мышьяк		34 Se Селен		35 Br Бром		36 Kr Криптон					
5	Rb 37 Рубидий		Sr 38 Стронций		39 Y Иттрий		40 Zr Цирконий		41 Nb Ниобий		42 Mo Молибден		43 Tc Технеций		44 Ru Рутений		45 Rh Родий		46 Pd Палладий	
	47 Ag Серебро		48 Cd Кадмий		49 In Индий		50 Sn Олово		51 Sb Сурьма		52 Te Теллур		53 I Иод		54 Xe Ксенон					
6	Cs 55 Цезий		Ba 56 Барий		57 La* Лантан		72 Hf Гафний		73 Ta Тантал		74 W Вольфрам		75 Re Рений		76 Os Осмий		77 Ir Иридий		78 Pt Платина	
	79 Au Золото		80 Hg Ртуть		81 Tl Таллий		82 Pb Свинец		83 Bi Висмут		84 Po Полоний		85 At Астат		86 Rn Радон					
7	Fr 87 Франций		Ra 88 Радий		89 Ac* Актиний		104 Ku Курчатовий		105 Ns Нильсборгий		106		107		108		109			
* лантаноиды																				
Ce 58 Pr 59 Nd 60 Pm 61 Sm 62 Eu 63 Gd 64 Tb 65 Dy 66 Ho 67 Er 68 Tm 69 Yb 70 Lu 71																				
Церий Прометий Неодим Прометий Самарий Европий Гадолиний Тербий Диспрозий Гольмий Эрбий Тулий Иттербий Лютеций																				
* актиноиды																				
Th 90 Pa 91 U 92 Np 93 Pu 94 Am 95 Cm 96 Bk 97 Cf 98 Es 99 Fm 100 Md 101 No 102 Lr 103																				
Торий Протактиний Уран Нефтуний Плутоний Америций Кюрий Берклий Калифорний Эйнштейний Фермий Менделевий Нобелий Лоуренсий																				
S-элементы P-элементы D-элементы F-элементы																				

Учебное издание

ХИМИЯ

Методические указания по выполнению контрольных работ

Составители:

Дударев Владимир Иванович
Пожидаев Юрий Николаевич
Кузнецова Альбина Александровна
Лебедева Оксана Викторовна
Филатова Елена Геннадьевна

Редактор Л.А. Кром