

Министерство образования и науки Российской Федерации

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

О.Х. ЧАХАЛЬЯН

В.С. СИБИРЦЕВ

ХИМИЯ

Теоретические разделы и типовые упражнения

Учебное пособие

Санкт-Петербург
Издательство Политехнического университета
2013

УДК 543.063

Р е ц е н з е н т ы :

Кандидат технических наук, доцент ПИМаш *Т.В. Валуева*

Кандидат химических наук, доцент СПбГУ *Н.Г. Суходолов*

Чахальян О.Х. **Химия. Теоретические разделы и типовые упражнения:** учеб. пособие / *О.Х. Чахальян, В.С. Сибирцев.* – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2013. –136 с.

Пособие соответствует программе по химии студентов направлений бакалавриата 141100, 150700, 151600, 151900, 220700.

Содержит теоретические разделы курса химии, примеры решения типовых задач, задания, справочные данные.

Предназначено для самостоятельной работы студентов-бакалавров, изучающих курс общей химии.

Табл. 30. Ил. 3. Библиогр.: 7 назв.

© Чахальян О. Х., Сибирцев В. С., 2013

© Санкт-Петербургский государственный
политехнический университет, 2013

ВВЕДЕНИЕ

Совершенствование методов обработки металлов, создание новых приборов требует основательных естественно–научных знаний (химии и физики). Востребованность таких знаний постоянно возрастает, так как появляются и находят применение новые вещества, материалы, методы обработки. В то же время количество аудиторных часов на изучение химии в учебных планах уменьшается. Развивается система бакалавриата. В связи с этими изменениями возрастает роль самостоятельной работы студентов и необходимость обеспечения такой работы учебными пособиями и другой методической литературой.

Знание химии необходимо не только студентам технических направлений, но и всем тем студентам экономических и юридических направлений, будущая деятельность которых связана с техническим производством.

Методическое пособие предназначено для выполнения типовых практических заданий. Содержит 27 заданий (по 21 теме) которые сопровождаются пояснениями и примерами.

Часть материала, а также различные справочные величины даются в виде приложений. Разделы 1-5, 9-13, 15, 16 составлены доцентом О.Х. Чахальяном; разделы 8, 19-21, приложения 1, 7-9, 11, 12, 14 составлены доцентом В.С. Сибирцевым; разделы 6, 7, 14, 17, 18 составлены совместно.

ОБЩИЕ УКАЗАНИЯ

Настоящее учебно–методическое пособие включает 21 тему по общей химии. Каждая тема содержит информацию по основным закономерностям, пояснения терминов, рекомендации по выполнению заданий и примеры. В конце каждой темы даны задания. В Приложении 1 дана таблица вариантов заданий.

Первая цифра в номере задания отражает наименование темы. Например, 5.12. Здесь 5 – номер темы (термохимия), 12 – порядковый номер задания по данной теме. В этой теме только один набор заданий (обычно, 30 заданий). Если для темы предусмотрено два или более набора заданий, то номер набора задания указывается в скобках, например, 7.15(2). В таблице вариантов номер набора заданий не указывается, а необходимость выполнения 2-го и т.д. наборов заданий оговаривается преподавателем.

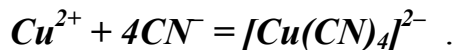
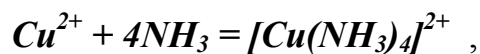
Номер варианта указывает преподаватель. В частности, преподаватель может выбрать систему, при которой номер варианта соответствует двум последним цифрам номера студенческого билета (зачетной книжки).

Получив номер варианта, студент должен проработать по каждой теме теоретический материал и примеры по настоящему пособию, а также по рекомендуемой литературе; выполнить задания; оформить работу надлежащим образом и сдать преподавателю.

Для выполнения заданий по темам 2, 3, 4 требуется знание номенклатуры и химических свойств соединений в пределах школьного курса. Рекомендуем провести самоконтроль знаний, используя Приложения 4,5 и учебник [2].

1. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Образование комплексных соединений связано со способностью катионов (*положительных ионов*) металлов присоединять определенные молекулы и отрицательные ионы (*анионы*), как например:



Квадратные скобки в подобных случаях означают, что между ионом Cu^{2+} и молекулами аммиака (*или ионами CN^-*) возникла достаточно прочная связь. Образующиеся при этом комплексные ионы $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ и $[Cu(CN)_4]^{2-}$ довольно устойчивы. В составе комплексного иона можно выделить ион-комплексобразователь (*в данном случае Cu^{2+}*) и связанные с ним молекулы или отрицательные ионы, называемые «лигандами» (*или «аддендами»*). Лигандами могут быть такие молекулы, как NH_3 , H_2O , CO , амины и др.; а также гидроксид-ионы OH^- , анионы кислот Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , CN^- , CNS^- и другие ионы. Число химических связей, которые ион-комплексобразователь образует с лигандами, называется координационным числом. Ион-комплексобразователь и лиганды образуют «внутреннюю сферу» комплексного иона (*которая заключается в квадратные скобки*). Противоионы же, окружающие комплексный ион, составляют его «внешнюю сферу», например, ион SO_4^{2-} в соединении $[Cu(NH_3)_4]SO_4$. Заряд комплексного иона равен алгебраической сумме зарядов иона-комплексобразователя и лигандов.

Комплексные соединения могут относиться к различным классам: солям, кислотам, основаниям. Принципы построения названий комплексных соединений (*номенклатура*) сохраняют положения, которые приняты для обычных соединений, но имеют и свою специфику. Так в названии соединения отражается его состав справа налево. А в названии комплексного иона последовательно перечисляются: координационное число, название лиганда и название иона-комплексобразователя (*причем, для аниона используется латинская основа слова; а для катиона – русская*). Сравните:

$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ – ион тетраамминмеди (II),

$[Ag(NH_3)_2]^+$ – ион диамминсеребра,

$[Al(H_2O)_6]^{3+}$ – ион гексаакваалюминия,

$[Cu(CN)_4]^{2-}$ – тетрацианокупрат(II)-ион,

$[Fe(CN)_6]^{3-}$ – гексацианоферрат(III)-ион,

$[Fe(CN)_6]^{4-}$ – гексацианоферрат(II)-ион.

Приведем также названия некоторых солей, кислот и гидроксидов:

$[Cu(NH_3)_4]SO_4$ – сульфат тетраамминмеди (II),

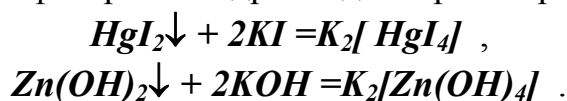
$K_2[Zn(OH)_4]$ –тетрагидроксоцинкат калия,

$K_3[Fe(CN)_6]$ – гексацианоферрат (III) калия,

$[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ – гидроксид тетраамминмеди (II),

$H_2[TiCl_6]$ – гексахлортитановая кислота.

Один из способов получения комплексных соединений основан на введении в систему избытка лигандов для создания соотношения, соответствующего координационному числу. На этом принципе основаны реакции растворения осадков (в том числе амфотерных гидроксидов в растворах щелочей):

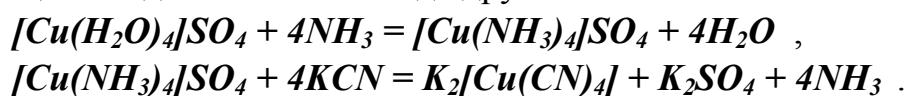


Комплексным соединениям присущи те же свойства, что и обычным соединениям (*например, солям*). Приведем пример взаимодействия обычной и комплексной солей:

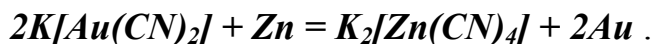
$$3\text{FeCl}_2 + 2\text{K}_3[\text{Fe(CN)}_6] = \text{Fe}_3[\text{Fe(CN)}_6]_2 + 6\text{KCl} .$$

В то же время, для них характерны специфические реакции, связанные с изменением состава комплексного иона.

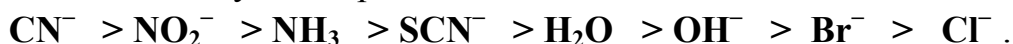
Замещение одного типа лиганда другим:



Реакции с заменой комплексообразователя:



Способность к замещению одного лиганда другим связана с прочностью комплексных ионов. Для ориентировочной оценки такой возможности может быть использован следующий ряд лигандов:



Лиганды, расположенные в левой части этого ряда, образуют более прочные соединения по сравнению с лигандами правой части. Вытеснительная способность лигандов связана не только с типом лиганда, но и с типом комплексообразователя, концентрацией, структурой комплекса (октаэдр, тетраэдр и пр.) и типом изомерии комплексных ионов, а также константой равновесия реакции.

Пример. Написать формулу гексацианоферрата (III) калия и указать для него: комплексный ион, ион–комплексообразователь, лиганды, координационное число, ионы внешней сферы.

Решение. Формула гексацианоферрата (III) калия $\text{K}_3[\text{Fe(CN)}_6]$; комплексный анион $[\text{Fe(CN)}_6]^{3-}$; ион–комплексообразователь Fe^{3+} ; лиганды CN^- ; ионы внешней сферы K^+ ; координационное число 6.

Наглядно образование комплексных соединений можно увидеть, в частности, в следующих опытах:



выпадение из прозрачного раствора хлопьевидного осадка Zn(OH)_2 ;



растворение осадка $Zn(OH)_2$ с образованием прозрачного раствора тетрагидроксоцинката натрия. (1.1)

$2CuSO_4 + 2NH_4OH = (CuOH)_2SO_4 \downarrow + (NH_4)_2SO_4$,
 $(CuOH)_2SO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 2NH_4OH = [Cu(NH_3)_4]SO_4 + 4H_2O$,
 появляется интенсивное фиолетовое окрашивание,
 за счёт образования сульфата тетраамминмеди (II) . (1.2)

$Hg(NO_3)_2 + 2KI = HgI_2 \downarrow + 2KNO_3$,
 образование из бесцветного раствора ярко–оранжевого,
 медленно оседающего порошкообразного осадка;
 $HgI_2 \downarrow + 2KI = K_2[HgI_4]$,
 растворение оранжевого осадка с образованием вновь бесцветного раствора;
 $K_2[HgI_4] + Hg(NO_3)_2 = 2HgI_2 \downarrow + 2KNO_3$,
 снова образуется оранжевый осадок;
 $HgI_2 \downarrow + 2KI = K_2[HgI_4]$,
 в пробирке опять остаётся только бесцветный раствор . (1.3)

Задания 1.01 ... 1.30

Написать формулу комплексного соединения и указать для него: комплексный ион, ион–комплексообразователь, лиганды, координационное число, ионы внешней сферы.

Номер задания	Названия соединений
1.01	Гексацианоферрат (III) никеля (II)
1.02	Гексароданокобальтат (III) аммония
1.03	Тетрароданокобальтат (II) алюминия
1.04	Нитрат диамминмеди (I)
1.05	Тетрагидроксоцинкат железа (III)
1.06	Фосфат тетраамминмеди (II)
1.07	Сульфат гексаакваалюминия
1.08	Гексароданохромат (III) свинца
1.09	Тетрахлорокобальтат (II) калия
1.10	Гексацианокобальтат (III) калия
1.11	Гексахлороникелат (III) аммония
1.12	Дицианоаурат (I) натрия
1.13	Тетрацианокупрат (II) алюминия

Номер задания	Названия соединений
1.14	Тетрацианоцинкат (II) железа (III)
1.15	Фосфат гексаакваникеля (III)
1.16	Сульфат тетраамминцинка
1.17	Ацетат диамминсеребра
1.18	Дицианоаргентат кальция
1.19	Тетрагидроксостаннат алюминия
1.20	Тетрагидроксоплюмбат железа (III)
1.21	Гексафтороалюминат калия
1.22	Тетрацианокадмиат хрома (III)
1.23	Карбонат тетраамминцинка
1.24	Силикат гексаакваалюминия
1.25	Хромат тетраамминкадмия
1.26	Сульфат диаквамеди (I)
1.27	Дироданоаргентат кальция
1.28	Гексахлороферрат магния
1.29	Тетрацианокадмиат меди (I)
1.30	Гексагидроксохромат (III) кальция

2. ИОНООБМЕННЫЕ РЕАКЦИИ

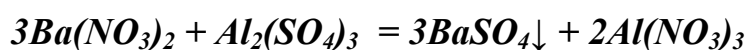
Реакции в растворах электролитов, при которых ионы одного вещества обмениваются с ионами другого вещества, называют ионообменными. Электролитами называют вещества, расплавы или растворы которых пропускают электрический ток. При взаимодействии с растворителем электролиты могут распадаться на заряженные частицы (ионы). Отношение количества продиссоциировавших (т.е. распавшихся на ионы) молекул электролита к общему количеству его молекул в растворе называют степенью диссоциации электролита. У сильных электролитов степень диссоциации близка к единице (т.е. большая часть молекул присутствует в растворе в виде отдельных ионов), а у слабых электролитов степень диссоциации значительно меньше единицы (т.е. большая часть их молекул присутствует в растворе в виде недиссоциированных электронейтральных молекул). К сильным электролитам относят практически все соли, сильные кислоты (HNO_3 , H_2SO_4 (разб), HCl , HBr , HI , $HClO_4$, $HMnO_4$ и некоторые другие) и сильные основания (металлов IA и IIA групп, начиная с $Ca(OH)_2$). К слабым электролитам относят остальные кислоты и основания, воду и ряд других соединений.

Кислотами обычно называют вещества, диссоциирующие с образованием ионов водорода (H^+), а основаниями – вещества, диссоциирующие с образованием гидроксид-ионов (OH^-).

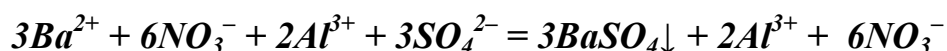
В ионообменных реакциях, наряду с растворимыми сильными электролитами, участвуют (образуются или расходуются) осадки, газы, малодиссоциированные соединения (слабые электролиты) и комплексные ионы. Причем, ионообменные реакции идут в большей степени в ту сторону, где образуются наименее диссоциированные вещества из числа вышеперечисленных.

Для описания ионообменных реакций применяют молекулярные и молекулярно-ионные уравнения. В качестве примера напомним эти уравнения применительно к реакции взаимодействия нитрата бария и сульфата алюминия.

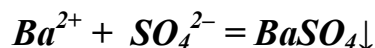
Молекулярное уравнение



Полное молекулярно-ионное уравнение



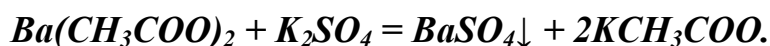
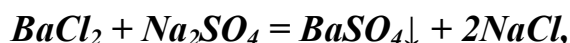
Сокращенное молекулярно-ионное уравнение



При составлении молекулярно-ионных уравнений осадки, газы и слабые электролиты записывают в виде молекул. Комплексные ионы не разбивают на составные части. Сильные растворимые электролиты записывают в виде катионов и анионов (положительных и отрицательных ионов).

При этом, следует отметить, что применительно к сильным электролитам название «молекула» лишь условно отражает природу вещества. Здесь правильнее говорить о «структурных единицах» вещества. Причем в условной «молекуле» сильного электролита суммарный заряд положительных ионов (катионов) и отрицательных ионов (анионов) равен нулю. Отмеченная условность распространяется и на названия уравнений (молекулярное и молекулярно-ионное).

Молекулярно-ионное уравнение наиболее ясно выражает сущность реакции. В нашем примере видно, что реакция свелась к образованию осадка $BaSO_4$. Такой же процесс протекает при взаимодействии других растворимых солей бария и сульфатов, например:



Таким образом, использование молекулярно-ионного уравнения позволяет охарактеризовать целую группу реакций.

Молекулярное уравнение реакции показывает, какие именно вещества использованы в качестве исходных. Это немаловажно, если учесть их различную

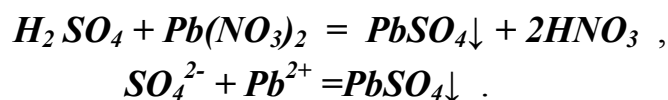
стоимость, требования к хранению и т.п. Кроме того, молекулярное уравнение реакции показывает и какое вещество остается в растворе. Целью проведения реакции может быть получение именно этого вещества – в нашем примере $Al(NO_3)_3$. В этом случае осадок отфильтровывают, а затем выделяют растворимую соль (например, путем упаривания).

Таким образом, лишь совокупность молекулярного и молекулярно-ионного уравнений позволяет наиболее полно охарактеризовать реакцию. Ниже приводятся молекулярные и молекулярно-ионные уравнения некоторых ионо-обменных реакций, протекающих в водных растворах электролитов.

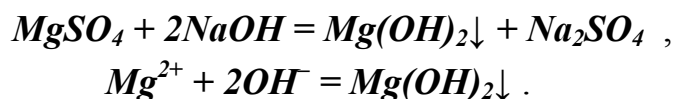
1. Взаимодействие двух сильных электролитов с образованием осадка

Взаимодействие двух солей рассмотрено выше.

Взаимодействие кислоты и соли:

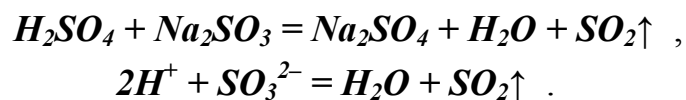


Взаимодействие сильного основания и соли:

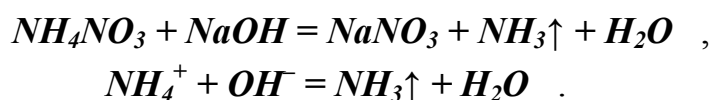


2. Взаимодействие двух сильных электролитов с образованием газа

Взаимодействие кислоты и соли:

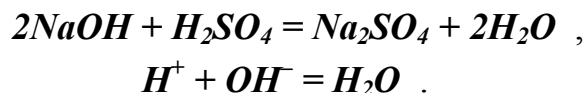


Взаимодействие сильного основания и соли:

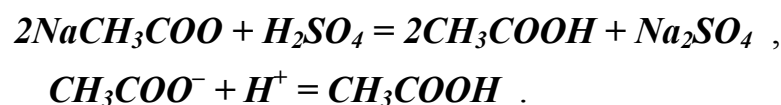


3. Взаимодействие двух сильных электролитов с образованием слабого электролита

Реакция нейтрализации:

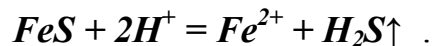
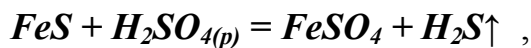


Образование слабой кислоты:

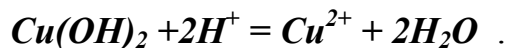
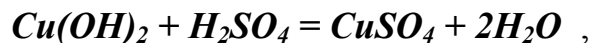


4. Взаимодействие осадка с сильным электролитом

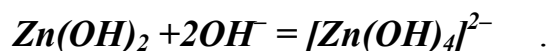
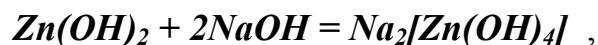
Взаимодействие нерастворимой соли и кислоты с образованием газа:



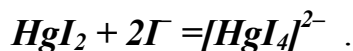
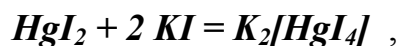
Взаимодействие нерастворимого гидроксида и кислоты:



Взаимодействие амфотерного гидроксида и сильного основания:

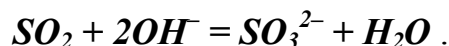
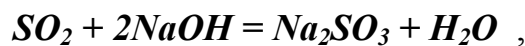


Взаимодействие двух солей с образованием комплексного иона:

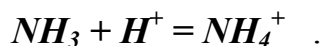
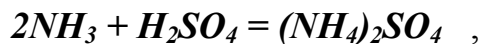


5. Взаимодействие газа с сильным электролитом

Взаимодействие газа с сильным основанием:



Взаимодействие газа с сильной кислотой:



К ионообменным реакциям относятся также реакции гидролиза.
Этот материал выделен в отдельную тему.

Задания 2.01 ... 2.30

Написать молекулярные и молекулярно–ионные уравнения реакций.

Номер задания	Названия исходных веществ
2.01	Карбонат аммония и нитрат бария, гидроксид хрома (III) и гидроксид бария, нитрат аммония и гидроксид калия.
2.02	Хлорид кальция и карбонат натрия, гидроксид алюминия и гидроксид калия, силикат натрия и серная кислота.

Продолжение задания 2.01 ... 2.30

2.03	Нитрат бария и сульфат аммония, гидроксид алюминия и соляная кислота, карбонат калия и серная кислота
2.04	Хлорид кальция и карбонат аммония, сульфат меди (II) и гидроксид аммония, сульфид железа (II) и серная кислота.
2.05	Сульфат цинка и гидроксид калия, серная кислота и гидроксид аммония, тетрагидроксоцинкат калия и серная кислота.
2.06	Сульфид аммония и нитрат меди (II), гидроксид калия и уксусная кислота, сульфит натрия и серная кислота.
2.07	Нитрат магния и гидроксид бария, сульфид железа (II) и соляная кислота, цианид кобальта (II) и цианид калия.
2.08	Сульфит калия и серная кислота, фосфат калия и нитрат меди, тетраиодогидраргират (II) калия и нитрат ртути (II).
2.09	Сульфат меди и нитрат бария, силикат калия и серная кислота, гидроксид хрома (III) и гидроксид калия.
2.10	Сульфид калия и нитрат железа (III), нитрит натрия и серная кислота, гексацианоферрат (III) калия и хлорид железа (II).
2.11	Сульфид аммония и хлорид меди (II), гидрокарбонат калия и гидроксид калия, гидроксид цинка (II) и гидроксид бария.
2.12	Нитрат магния и карбонат аммония, уксусная кислота и гидроксид бария, гидроксид кальция и гидроксид цинка.
2.13	Гексацианоферрат (II) калия и хлорид железа (III), гидроксид кальция и азотная кислота, ацетат меди (II) и гидроксид бария.
2.14	Сульфид натрия и нитрат свинца (II), гидроксид меди (II) и серная кислота, гидроксид хрома (III) и гидроксид натрия.
2.15	Сульфид натрия и нитрат железа (III), гидроксид железа (III) и серная кислота, гидроксид алюминия и гидроксид натрия.

Продолжение задания 2.01 ... 2.30

2.16	Карбонат калия и нитрат магния, гидроксид магния и серная кислота, сульфат гексаакваалюминия и гидроксид калия.
2.17	Сульфид аммония и нитрат серебра, гидроксид кальция и ортофосфорная кислота, гидроксид аммония и уксусная кислота.
2.18	Карбонат лития и нитрат магния, гидроксид алюминия и гидроксид калия, нитрат алюминия и гидроксид калия
2.19	Хлорид магния и нитрат серебра, гидроксид хрома (III) и гидроксид натрия, силикат калия и азотная кислота.
2.20	Гидроксид цинка и азотная кислота, карбонат лития и серная кислота, гидроксид меди и азотная кислота.
2.21	Сульфат алюминия и гидроксид натрия, гидроксид натрия и серная кислота, сульфит калия и серная кислота.
2.22	Фосфат аммония и нитрат меди, нитрат ртути (II) и сульфид калия, силикат калия и сульфат меди. (II).
2.23	Нитрит аммония и соляная кислота, фосфат аммония и хлорид железа (II), карбонат кальция и азотная кислота.
2.24	Нитрит магния и азотная кислота, гидроксид аммония и нитрат свинца (II), нитрат ртути (II) и сульфид аммония.
2.25	Гидроксид кальция и ортофосфорная кислота, сульфат тетраамминмеди (II) и цианид калия, ацетат кальция и гидроксид натрия.
2.26	Гидроксид железа (III) и соляная кислота, фосфат натрия и нитрат серебра, сульфат магния и нитрат бария.
2.27	Сульфат аммония и нитрат свинца (II), нитрат свинца (II) и сульфат железа (II), фосфат аммония и хлорид железа (III).
2.28	Гидроксид хрома (III) и гидроксид кальция, иодид натрия и нитрат серебра (I), хлорид никеля (II) и гидроксид калия.

2.29	Хлорид олова (II) и гидроксид натрия, ацетат свинца (II) и хлорид бария, фосфат калия и хлорид железа (II).
2.30	Сульфит калия и хлорид магния, бромид бария и нитрат ртути (II), фосфат аммония и нитрат железа (II).

3. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

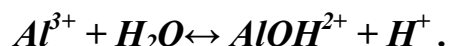
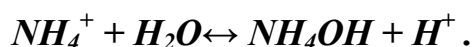
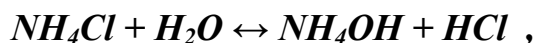
Гидролиз соли – это разновидность ионообменной реакции, в процессе которой соль взаимодействует с водой. Реакция протекает в направлении, обратном реакции нейтрализации. Поэтому при гидролизе соли образуются кислота (или кислая соль) и основание (или основная соль), а среда обычно становится щелочной или кислой.

Реакция гидролиза количественно характеризуется степенью гидролиза (отношение концентрации гидролизованной соли к общей концентрации данной соли в растворе). Если вся соль подвергается гидролизу, то гидролиз называют полным.

Соли сильной кислоты и сильного основания гидролизу не подвергаются (KCl , Na_2SO_4 , $Ba(NO_3)_2$ и др.). Если же в формуле растворимой соли содержится хотя бы один ион слабого электролита (кислоты, основания), то такая соль обязательно подвергается гидролизу. Характер среды при этом соответствует более сильному электролиту, образовавшему соль. То есть соль сильной кислоты и слабого основания дает кислую среду ($AlCl_3$, $Zn(NO_3)_2$, $CuSO_4$ и др.); а соль сильного основания и слабой кислоты – щелочную среду (Na_2CO_3 , $Ba(CH_3COO)_2$ и др.). Если оба электролита слабые, то в зависимости от того, какой из них сильнее (т.е. у какого электролита больше степень диссоциации), среда становится слабокислой, нейтральной или слабощелочной. Ион слабого электролита обладает способностью выталкивать из молекулы воды ион того же знака, то есть катион выталкивает H^+ , а анион выталкивает OH^- . Напишем молекулярные и молекулярно-ионные уравнения гидролиза.

1. Соль сильной кислоты и слабого основания

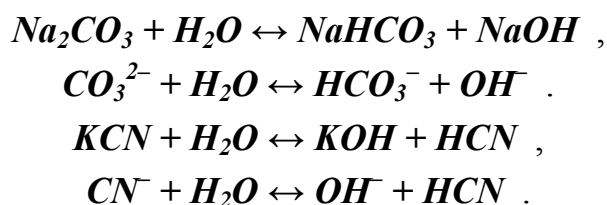
В результате реакции образуются ионы H^+ , что соответствует кислой среде раствора:



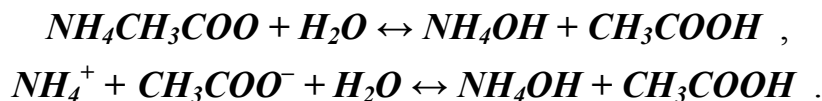
Обычно, реакция гидролиза с участием многозарядного иона (как в случае 2-ой из вышеприведенных реакций) протекает по более сложной схеме, включающей несколько стадий. Об этом следует помнить. Однако нет необходимости писать остальные стадии, поскольку первая стадия достаточно полно характеризует процесс (образование иона H^+ указывает на кислую среду раствора). Но осадок $Al(OH)_3$ в этом случае не образуется (каждый может убедиться в том, что раствор $AlCl_3$ остается прозрачным, тогда как лакмус приобретает красный цвет – как и в растворе кислоты).

2. Соль сильного основания и слабой кислоты

В результате реакции образуются ионы OH^- , что соответствует щелочной среде раствора:



3. Соль слабой кислоты и слабого основания:

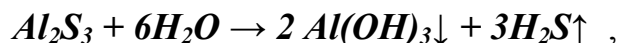


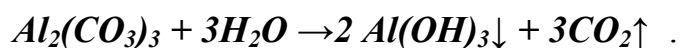
Раствор в данном случае имеет нейтральную среду, так как слабое основание NH_4OH и слабая кислота CH_3COOH характеризуются близкими значениями степени диссоциации.

При разбавлении раствора соли и при увеличении температуры гидролиз усиливается (степень гидролиза растет).

Обычно степень гидролиза существенно меньше единицы (т.е. гидролизу подвергается лишь небольшая доля от общего количества молекул соли, присутствующих в системе). Происходит это потому, что молекулы воды мало склонны к диссоциации. Однако, если на конечной стадии гидролиза образуются продукты, по совокупности ещё менее склонные к диссоциации, чем вода (например, осадок и газ) – то в этом случае гидролизу подвергаются все молекулы соли, присутствующие в системе. И в таблице растворимости для таких солей стоит прочерк.

Так например, полному гидролизу (степень гидролиза = 1) подвергаются многие соли, образованные многозарядными (двух-, трехзарядными) ионами слабых кислот и слабых оснований.





Кроме того, полному гидролизу обычно подвергаются соединения, образованные ионами металлов с зарядом больше +3 и анионами любых кислот (в том числе и сильных):



Задания 3.01 ... 3.30

Написать молекулярные и молекулярно–ионные уравнения реакций гидролиза (первая стадия) для каждой из двух солей и указать характер среды (кислая, нейтральная, щелочная). Учесть данные из Приложений 3,4.

Номер задания	Название солей
3.01	Нитрат железа (III), сульфид натрия.
3.02	Хлорид меди(II), карбонат натрия.
3.03	Сульфит калия, сульфат хрома (III).
3.04	Хлорид хрома (III), фосфат натрия.
3.05	Сульфат меди (II) , нитрат алюминия.
3.06	Сульфат алюминия, карбонат калия.
3.07	Сульфат цинка, цианид калия.
3.08	Хлорид магния, нитрат меди (II).
3.09	Карбонат натрия, хлорид кобальта (II).
3.10	Сульфид натрия, сульфат ртути (II).
3.11	Хлорид аммония, сульфат цинка.
3.12	Сульфат магния, ацетат натрия.
3.13	Хлорид железа (II), ацетат аммония.
3.14	Хлорид алюминия, нитрит натрия.
3.15	Нитрат хрома (III), сульфид бария.
3.16	Хлорид магния, сульфид калия.
3.17	Сульфат железа (II), сульфид кальция.
3.18	Сульфат железа (III), хлорид цинка.

3.19	Нитрат меди, сульфит натрия.
3.20	Нитрат меди (II), нитрит калия.
3.21	Хлорид аммония, карбонат натрия.
3.22	Силикат натрия, ацетат бария.
3.23	Ацетат калия, фосфат натрия.
3.24	Нитрат свинца, фосфат калия.
3.25	Ацетат натрия, сульфат аммония.
3.26	Сульфат цинка, цианид калия.
3.27	Сульфит натрия, хлорид железа (III).
3.28	Сульфит калия, хлорид меди.
3.29	Фосфат калия, хлорид цинка.
3.30	Нитрат железа (II), карбонат натрия.

4. ОКИСЛИТЕЛЬНО–ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Окислительно–восстановительные реакции сопровождаются изменением степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ, в результате перемещения электронов от атома одного из реагентов (восстановителя) к атому другого реагента (окислителя). Степень окисления атомов элементов в соединении соответствует числу электронов, смещенных от атома (положительная степень окисления) или смещенных к атому (отрицательная степень окисления). Степень окисления атома с большей электроотрицательностью указывают со знаком минус, а с меньшей электроотрицательностью – со знаком плюс; степень окисления может быть нулевой, если электроны не смещены ни к одному из атомов, что характерно для соединений, содержащих атомы одного элемента (Cl_2^0 , H_2^0).

В соединениях с другими элементами атомы кислорода обычно проявляют степень окисления -2 , водорода $+1$ (в H_2O_2 у кислорода -1 , в гидридах металлов у водорода -1).

На основе этих значений вычисляют степень окисления атомов других элементов в соединении, например:

Формула соединения	Элемент	Вычисление степени окисления атома	Формула соединения со степенью окисления
H_2SO_3	S	$0=2(+1)+x+3(-2) \Rightarrow x=+4$	$H_2 \overset{+4}{S} O_3$
SO_4^{2-}	S	$-2=x+4(-2) \Rightarrow x=+6$	$\overset{+6}{S} O_4^{2-}$
P_2O_5	P	$0=2x+5(-2) \Rightarrow x=+5$	$\overset{+5}{P}_2 O_5$
$Cr_2O_7^{2-}$	Cr	$-2=2x+7(-2) \Rightarrow x=+6$	$\overset{+6}{Cr}_2 O_7^{2-}$
H_2O_2	O	$0=2(+1)+2x \Rightarrow x=-1$	$H_2 \overset{-1}{O}_2$

Степень окисления атома металла в соли вычисляют на основе формулы известной кислоты. В качестве примера приведем вычисления степени окисления атомов железа.

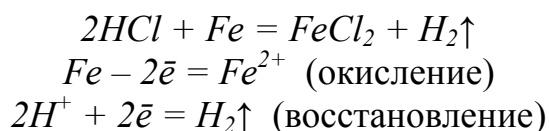
Формула соли	Формула кислоты	Формула аниона	Заряд аниона	Формула соли со степенью окисления
$FeSO_4$	H_2SO_4	SO_4^{2-}	-2	$\overset{+2}{Fe} SO_4$
$Fe_2(SO_4)_3$	H_2SO_4	SO_4^{2-}	-2	$\overset{+3}{Fe}_2 (SO_4)_3$
$FePO_4$	H_3PO_4	PO_4^{3-}	-3	$\overset{+3}{Fe} PO_4$
$FeCl_3$	HCl	Cl^-	-1	$\overset{+3}{Fe} Cl_3$

Не следует путать степень окисления атома и заряд иона при написании.

Знак степени окисления указывают перед числом ($\overset{+6}{S} \overset{-2}{O}_4$), а знак заряда иона – после числа (SO_4^{2-}). Степень окисления всегда относится к одному атому, тогда как заряд иона может относиться к совокупности атомов, составляющих ион, или к одноатомному иону. В последнем случае значения степени окисления и заряда иона совпадают, поэтому указывают заряд иона.

Наиболее распространенным типом окислительно–восстановительных реакций являются межмолекулярные реакции. В процессе протекания таких реакций происходит повышение степени окисления атомов одного элемента

(окисление) и понижение степени окисления атомов другого элемента (восстановление).



В этом примере окислителем является ион водорода H^+ , а восстановителем – металлическое железо Fe .

К сильным восстановителям относятся металлы; ионы некоторых металлов с низкими значениями степени окисления (Fe^{2+} , Cu^+); водород и соединения водорода с металлами ($Ca\overset{-1}{H}_2$) и неметаллами ($H\overset{-1}{I}$, $H_2\overset{-2}{S}$); соли многих кислот, как бескислородных ($Na_2\overset{-2}{S}$, $Na\overset{-1}{I}$), так и кислородсодержащих ($Na_2\overset{+4}{S}O_3$, $Na\overset{+3}{N}O_2$).

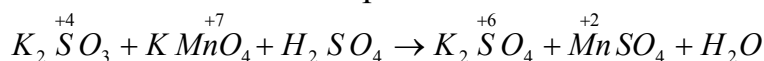
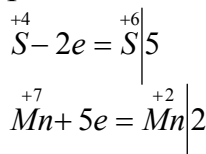
К сильным окислителям относятся галогены, кислород, озон, серная концентрированная кислота, азотная кислота, перманганат калия $KMnO_4$, дихромат калия $K_2Cr_2O_7$, пероксид водорода H_2O_2 , пероксиды и супероксиды металлов (Na_2O_2 , KO_2), оксид свинца (IV), соединения никеля (III) и др.

Если степень окисления атома имеет максимальное значение, то соединения проявляют только окислительные свойства ($K\overset{+7}{Mn}O_4$, $K_2\overset{+6}{Cr}_2O_7$, $H_2\overset{+6}{S}O_4$, $K\overset{+5}{N}O_3$, $Fe\overset{+3}{Cl}_3$ – указаны достаточно устойчивые соединения). Если степень окисления атома имеет минимальное значение, то соединения проявляют только восстановительные свойства ($H_2\overset{-2}{S}$, $H\overset{-1}{I}$, $Fe\overset{+2}{SO}_4 \dots$). Если степень окисления имеет промежуточное значение, то соединение может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства (в зависимости от того, с какими реагентами протекает реакция).

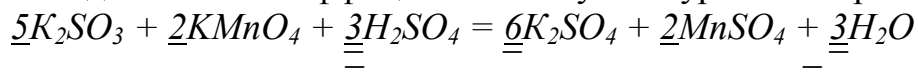
Составление уравнения окислительно–восстановительной реакции включает написание конечных веществ (т.е. составление схемы реакции) и подбор коэффициентов. При этом подбор коэффициентов целесообразно проводить в следующей последовательности.

1. Указать степень окисления атомов.
2. Составить электронный баланс.
3. Подставить коэффициенты в схему реакции перед формулами тех соединений, в которых атом с данной степенью окисления встречается только один раз.
4. Вычислить и подставить остальные коэффициенты (перед формулой воды коэффициенты ставят обычно в последнюю очередь).
5. Проверить уравнение по кислороду (т.е. убедиться в том, что число атомов кислорода в правой и левой частях уравнения одинаково).

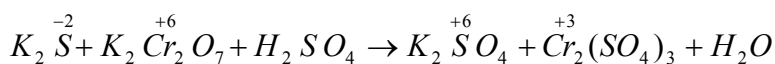
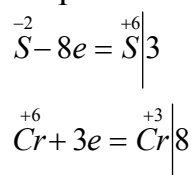
Рассмотрим несколько схем реакций.

Пример 1.**Схема реакции****Электронный баланс**

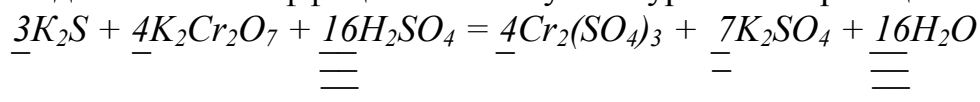
После подстановки коэффициентов получаем уравнение реакции



Последовательность подстановки коэффициентов показана подчёркиванием, причем одна черта использована для коэффициентов, полученных из баланса, которые относятся к атомам со степенью окисления, встречающейся только один раз.

Пример 2.**Схема реакции****Электронный баланс**

После подстановки коэффициентов получаем уравнение реакции



Так как в реакции участвует 8 атомов хрома, перед $Cr_2(SO_4)_3$ и $K_2Cr_2O_7$ указан коэффициент 4.

Задания 4.01 ... 4.30

Составить молекулярное уравнение окислительно–восстановительной реакции, используя метод электронного баланса; формулу восстановителя написать первой.

Номер задания	Исходные вещества	Продукты реакции
4.01	Хлорид калия, перманганат калия, серная кислота концентрированная	Сульфат калия, хлор, сульфат марганца (II), вода.
4.02	Перманганат калия, нитрит калия, серная кислота.	Нитрат калия, сульфат калия, сульфат марганца (II), вода.

Продолжение задания 4.01 ... 4.30

4.03	Нитрит калия, сульфат железа (II), серная кислота.	Сульфат железа (III), оксид азота (II), сульфат калия, вода.
4.04	Медь, азотная кислота разбавленная.	Нитрат меди (II), оксид азота (II), вода.
4.05	Цинк, азотная кислота разбавленная	Нитрат цинка, нитрат аммония, вода.
4.06	Перманганат калия, соляная кислота.	Хлорид калия, хлорид марганца (II), хлор, вода.
4.07	Медь, серная кислота концентрированная.	Сульфат меди (II), оксид серы (IV), вода.
4.08	Алюминий, азотная кислота разбавленная.	Нитрат алюминия, нитрат аммония, вода.
4.09	Сульфат железа (II), серная кислота, пероксид водорода.	Сульфат железа (III), вода.
4.10	Дихромат калия, серная кислота, иодид калия.	Иод, сульфат калия, сульфат хрома (III), вода.
4.11	Оксид свинца (IV), азотная кислота, нитрат марганца (II)	Марганцевая кислота, нитрат свинца (II), вода.
4.12	Серебро, азотная кислота, концентрированная.	Нитрат серебра, оксид азота (IV), вода.
4.13	Олово, азотная кислота разбавленная.	Нитрат олова (IV), оксид азота (II), вода.
4.14	Магний, азотная кислота разбавленная.	Нитрат магния, нитрат аммония, вода.
4.15	Соляная кислота, оксид марганца (IV).	Хлорид марганца (II), хлор, вода.
4.16	Ртуть, серная кислота концентрированная	Сульфат ртути (II), оксид серы (IV), вода.
4.17	Соляная кислота, оксид хрома (VI).	Хлор, хлорид хрома (III), вода.
4.18	Сульфид калия, перманганат калия, серная кислота.	Сульфат калия, сульфат марганца, вода.
4.19	Сульфид свинца, азотная кислота.	Сера, нитрат свинца (II), оксид азота (II), вода.
4.20	Азотная кислота, кальций.	Нитрат аммония, нитрат кальция, вода.
4.21	Фосфор, азотная кислота, вода.	Ортофосфорная кислота, оксид азота (II).
4.22	Дихромат калия, серная кислота, оксид серы (IV)	Сульфат калия, сульфат хрома (III), вода.

4.23	Дихромат калия, нитрит натрия, серная кислота.	Сульфат калия, нитрат натрия, сульфат хрома (III), вода.
4.24	Висмут, азотная кислота.	Оксид висмута (III), оксид азота (IV), вода.
4.25	Гидроксид никеля (III), соляная кислота.	Хлорид никеля (II), хлор, вода.
4.26	Алюминий, гидроксид натрия, вода.	Тетрагидроксоалюминат натрия, водород.
4.27	Хлорид меди (II), йодид калия.	Хлорид меди (I), иод, хлорид калия.
4.28	Хлорид железа (III), сероводород.	Хлорид железа (II), сера, соляная кислота.
4.29	Хлорид олова (II), соляная кислота, азотная кислота.	Оксид азота (II), хлорид олова (IV), вода.
4.30	Гидроксид железа (II), кислород, вода.	Гидроксид железа (III).

5. ТЕРМОХИМИЯ

Термохимия является разделом химической термодинамики, в котором рассматриваются тепловые эффекты химических реакций.

При протекании любой реакции тепло либо выделяется (экзотермическая реакция), либо поглощается (эндотермическая реакция). При этом, общее количество энергии, которое выделяется или поглощается при проведении химической реакции, называется тепловым эффектом химической реакции (Q_p – в условиях постоянной температуры и давления, Q_V – в условиях постоянной температуры и объема); относят к числу молей, указанных в уравнении реакции. В химической термодинамике (термохимии) используют такие понятия как внутренняя энергия системы и энтальпия системы.

Внутренняя энергия системы (U) представляет собой сумму всех видов энергии этой системы, за вычетом кинетической энергии движения рассматриваемой системы, как целого, а также потенциальной энергии, связанной с положением системы в пространстве.

Энтальпия системы (H) связана с внутренней энергией соотношением:

$$H = U + pV$$

(где p – общее давление в системе; V – объем системы).

Абсолютное значение, как внутренней энергии системы, так и её энтальпии не может быть определено. Как внутренняя энергия системы, так и энтальпия системы являются функциями состояния системы. Это означает, что величина указанных функций зависит только от параметров состояния системы и не зависит от того, как система оказалась в данном состоянии.

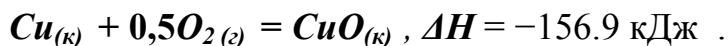
Тепловой эффект реакции связан с изменением энтальпии и внутренней энергии следующим образом:

$$Q_p = \Delta H ,$$

$$Q_v = \Delta U .$$

Эти уравнения выражают основной закон термохимии: **«Тепловой эффект реакции зависит только от начального и конечного состояния системы»**. Этот закон назван законом Гесса по имени ученого Санкт-Петербургского горного института, который открыл его опытным путем в 1840 году. Впоследствии этот закон был обоснован методами химической термодинамики [1, 2].

При написании термохимических уравнений реакций указывают агрегатное состояние и модификацию реагентов, а также тепловой эффект реакции (в виде ΔH), относящийся к тому числу молей реагентов, которые даны в уравнении (причем, допускаются дробные коэффициенты), например:

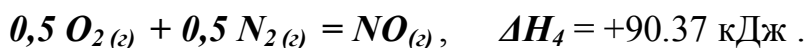
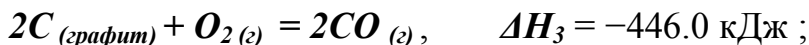
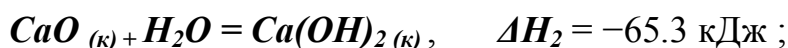
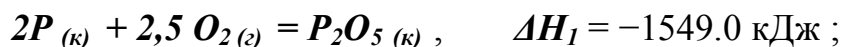


Тепловой эффект реакции (как и внутреннюю энергию и энтальпию системы) выражают в Джоулях (Дж). При обозначении знака теплового эффекта используется так называемая термодинамическая система знаков, то есть тепловой эффект экзотермической реакции указывают со знаком минус, а эндотермической – со знаком плюс.

Общая величина теплового эффекта, указываемая в термохимическом уравнении, показывает сколько энергии выделится или поглотится при протекании данной реакции до конца (*а не до состояния равновесия, о котором см. раздел 7*), если продуктов реакции в системе изначально не было, а исходные вещества были взяты в количестве молей, соответствующем их стехиометрическим коэффициентам в термохимическом уравнении. Так, на основании последнего примера, можно сказать, что 156.9 кДж энергии выделится, если полностью прореагируют 1 моль кристаллической меди и 0.5 молей газообразного кислорода с образованием 1 моля кристаллического оксида меди (II).

Из закона Гесса вытекает важное следствие, с помощью которого тепловой эффект реакции может быть вычислен по энтальпиям образования исходных ве-

ществ и продуктов реакции. Энтальпия образования вещества $\Delta_f H$ (от слова *formation*) – это тепловой эффект реакции, в процессе которой образуется один моль вещества из простых веществ. Рассмотрим примеры:



Лишь для 1-го и 4-го уравнений тепловой эффект реакции является одновременно энтальпией образования соответственно $P_2O_{5(к)}$ и $NO_{(г)}$, (т.е. $\Delta H_1 = \Delta_f H_{P_2O_{5(к)}}$, а $\Delta H_4 = \Delta_f H_{NO_{(г)}}$).

Во 2-й реакции исходные вещества не являются простыми, а в 3-й реакции образуется не один, а два моля CO .

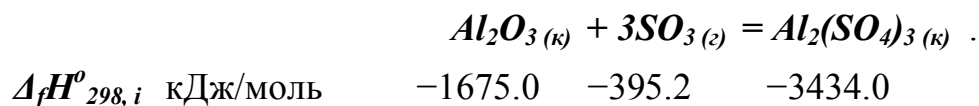
В соответствии со следствием из закона Гесса, тепловой эффект реакции может быть вычислен по следующему уравнению:

$$\Delta H = \sum_{\text{продукты}} n_i \Delta_f H_i - \sum_{\text{исходные реагенты}} n_i \Delta_f H_i;$$

где n_i – число молей (стехиометрический коэффициент) i -го реагента, а $\Delta_f H_i$ – энтальпия образования i -го реагента.

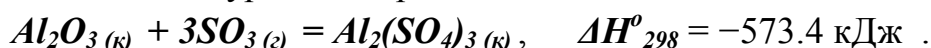
Тепловой эффект реакции зависит от температуры и давления. Поэтому, в термохимических уравнениях и справочной литературе принято указывать тепловые эффекты и энтальпии образования веществ при стандартных условиях – т.е. при температуре 298 К и давлении 1 атм (101325 Па). Такие тепловые эффекты (в том числе энтальпии образования) называют стандартными и обозначают ΔH°_{298} и $\Delta_f H^\circ_{298}$, соответственно.

Пример: Используя значения стандартных энтальпий образования реагентов $\Delta_f H^\circ_{298, i}$, вычислить стандартный тепловой эффект ΔH°_{298} реакции



Решение: $\Delta H^\circ_{298} = -3434.0 - [-1675.0 + 3(-395.2)] = -573.4 \text{ кДж}.$

Термохимическое уравнение реакции:



Реакция экзотермическая (т.е. идет с выделением тепла).

Задания 5.01 ... 5.30

Используя значения стандартных энтальпий образования реагентов $\Delta_f H^\circ_{298, i}$ (см. [6] и Приложение 6), вычислить тепловой эффект реакции ΔH°_{298} . Написать термохимическое уравнение реакции.

Номер задания	Уравнение реакции	Номер задания	Уравнение реакции
5.01	$FeO_{(к)} + SO_{3(г)} = FeSO_{4(к)}$	5.16	$K_2O_{(к)} + SO_{3(г)} = K_2SO_{4(к)}$
5.02	$BaCO_{3(к)} = BaO_{(к)} + CO_{2(г)}$	5.17	$2FeCl_{3(к)} = 2Fe_{(к)} + 3Cl_{2(г)}$
5.03	$CO_{2(г)} + C_{(графит)} = 2CO_{(г)}$	5.18	$FeCO_{3(к)} = FeO_{(к)} + CO_{2(г)}$
5.04	$2C_2H_{4(г)} = C_2H_{2(г)} + C_2H_{6(г)}$	5.19	$3C_2H_{4(г)} = C_2H_{2(г)} + C_4H_{10(г)}$
5.05	$CoSO_{4(к)} = CoO_{(к)} + SO_{3(г)}$	5.20	$2Al(OH)_{3(к)} = Al_2O_{3(к)} + 3H_2O_{(ж)}$
5.06	$CaSiO_{3(к)} = CaO_{(к)} + SiO_{2(к)}$	5.21	$Ca_3(PO_4)_2_{(к)} = 3CaO_{(к)} + P_2O_{5(к)}$
5.07	$2Fe(OH)_{3(к)} = Fe_2O_{3(к)} + 3H_2O_{(г)}$	5.22	$4C_2H_{6(г)} = 6CH_{4(г)} + 2C_{(графит)}$
5.08	$CuCO_{3(к)} = CuO_{(к)} + CO_{2(г)}$	5.23	$2SO_{3(г)} + S_{(ромб)} = 3SO_{2(г)}$
5.09	$MgCO_{3(к)} = MgO_{(к)} + CO_{2(г)}$	5.24	$2SO_{2(г)} + O_{2(г)} = 2SO_{3(г)}$
5.10	$H_2O_{(ж)} + MgO_{(к)} = Mg(OH)_{2(к)}$	5.25	$C_{(графит)} + H_2O_{(г)} = CO_{(г)} + H_{2(г)}$
5.11	$CO_{2(г)} + Na_2O_{(к)} = Na_2CO_{3(к)}$	5.26	$2FeCl_{2(к)} + Cl_{2(г)} = 2FeCl_{3(к)}$
5.12	$Fe_{(к)} + Cl_{2(г)} = FeCl_{2(к)}$	5.27	$ZnSO_{4(к)} = ZnO_{(к)} + SO_{3(г)}$
5.13	$Na_2SO_{4(к)} = Na_2O_{(к)} + SO_{3(г)}$	5.28	$2H_2S_{(г)} + SO_{2(г)} = 3S_{(ромб)} + 2H_2O_{(ж)}$
5.14	$3C_2H_{6(г)} = 4CH_{4(г)} + C_2H_{2(г)}$	5.29	$3H_2S_{(г)} + SO_{3(г)} = 4S_{(ромб)} + 3H_2O_{(ж)}$
5.15	$NH_{3(г)} + H_2O_{(ж)} = NH_4OH_{(ж)}$	5.30	$C_2H_{4(г)} + 3O_{2(г)} = 2CO_{2(г)} + 2H_2O_{(ж)}$

6. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Одной из важнейших задач, которую решает химическая термодинамика, является определение направления протекания химической реакции. С этой

целью используются различные функции состояния системы применительно к определенным условиям протекания реакции.

Одна из таких функций называется энергией Гиббса системы (G), которая применяется для изобарно–изотермических условий ($p, T = \text{const}$). Энергия Гиббса системы G связана с энтальпией (H), энтропией (S) и абсолютной температурой (T – выражается в Кельвинах) рассматриваемой системы следующим соотношением:

$$G = H - TS = U + pV - TS$$

(где p – общее давление в системе, V и U – объем и внутренняя энергия системы).

Абсолютное значение энергии Гиббса системы (G) определено быть не может (также как и для энтальпии, и внутренней энергии).

Энтропия (S) является мерой неупорядоченного состояния системы. Всякая система в любом её состоянии имеет вполне определенное и единственное значение энтропии (точно так же, как определенное и единственное значение функций состояния H , U , G). Значения энтропии для различных веществ содержатся в справочниках.

В химической термодинамике доказывается, что если реакция протекает самопроизвольно при постоянной температуре и давлении, то энергия Гиббса системы должна уменьшаться. Т.е. если, система самопроизвольно переходит из состояния 1 в состояние 2, то для неё должно выполняться условие:

$$\Delta G_{p,T} = G_2 - G_1 < 0 .$$

В то же время, при постоянной температуре и объёме системы самопроизвольно идут процессы, приводящие к уменьшению энергии Гельмгольца ($\Delta F = \Delta U - T\Delta S$). А любая изолированная система самопроизвольно стремится перейти в состояние с большей энтропией ($\Delta S > 0$).

Большинство самопроизвольно протекающих реакций – экзотермические ($\Delta H < 0$). Однако известны и самопроизвольные эндотермические реакции ($\Delta H > 0$). В целом же, в изобарно–изотермических условиях возможны 4 случая.

(1) $\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$. В этом случае реакция всегда самопроизвольно идёт в прямом направлении.

(2) $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$. В этом случае реакция самопроизвольно идёт в прямом направлении если $T\Delta S > \Delta H$. Самопроизвольному протеканию таких реакций способствует понижение температуры.

(3) $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$. В этом случае реакция самопроизвольно идёт в прямом направлении только если $T\Delta S > \Delta H$. Это происходит, например, в тех случаях, когда при протекании реакции увеличивается число молей газообразных

веществ (для газообразных веществ, как правило, характерны наибольшие значения энтропии по сравнению с жидкими и твердыми веществами). Кроме того, самопроизвольному протеканию таких реакций способствует повышение температуры.

(4) $\Delta H > 0$, $\Delta S < 0$. В этом случае реакция всегда самопроизвольно идёт в обратном направлении.

Эти положения легли в основу расчетного метода определения направления протекания реакции. Для этого необходимо вычислить изменение энергии Гиббса при протекании химической реакции ΔG (или, как принято говорить, вычислить энергию Гиббса химической реакции). И если $\Delta G_{p,T} < 0$ – то самопроизвольный переход системы из состояния 1 в состояние 2 при $p, T = \text{const}$ возможен (Вопрос о том, как быстро произойдет этот переход, химическая термодинамика не рассматривает). Пределом самопроизвольного протекания реакции служит достижение значения энергии Гиббса, при котором $\Delta G_{p,T} = 0$. Если $\Delta G_{p,T} > 0$, это означает, что при $p, T = \text{const}$ реакция самопроизвольно протекать не будет.

Вычислить ΔG можно двумя способами. Первый способ предусматривает использование значений энергии Гиббса образования реагентов $\Delta_f G_i$ (энергия Гиббса реакции, в процессе которой данное вещество образуется из простых веществ):

$$\Delta G = \sum \underset{\text{продукты}}{n_i \Delta_f G_i} - \sum \underset{\text{исходные реагенты}}{n_i \Delta_f G_i}$$

В справочниках обычно содержатся только стандартные значения $\Delta_f G_{298,1}^0$. В этом случае, вычисления выполняют для стандартных условий ($T=298\text{K}$, $P=1\text{атм}$):

$$\Delta G_{298}^0 = \sum \underset{\text{продукты}}{n_i \Delta_f G_{298,i}^0} - \sum \underset{\text{исходные реагенты}}{n_i \Delta_f G_{298,i}^0} \quad (6.1)$$

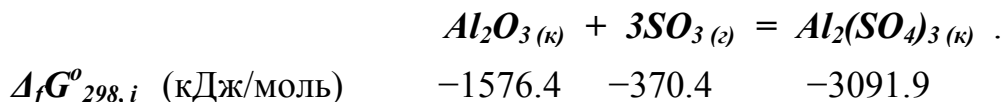
Второй способ требует наличия данных по энтальпиям образования $\Delta_f H_i$ и энтропиям реагентов S_i . При этом, применительно к стандартным справочным значениям, уравнение имеет вид:

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - 298 \Delta S_{298}^0 \quad (6.2)$$

где ΔH_{298}^0 – стандартный, тепловой эффект химической реакции;
 ΔS_{298}^0 – стандартное изменение энтропии при протекании реакции:

$$\Delta S_{298}^0 = \sum \underset{\text{продукты}}{n_i S_{298,i}^0} - \sum \underset{\text{исходные реагенты}}{n_i S_{298,i}^0}$$

Пример 1. Используя значения стандартных энергий Гиббса образования реагентов $\Delta_f H^\circ_{298,i}$, вычислить стандартную энергию Гиббса химической реакции ΔG°_{298} и определить направление протекания реакции:

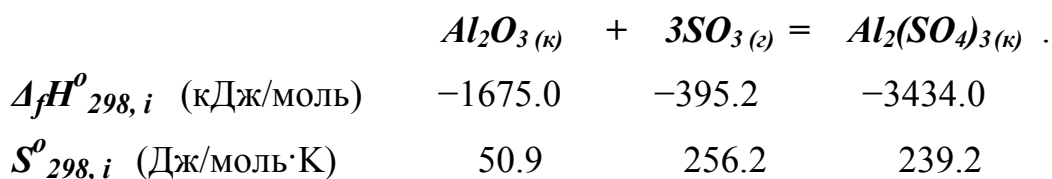


Решение:

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ_{298} &= \Delta_f G^\circ_{298, Al_2(SO_4)_3} - (\Delta_f G^\circ_{298, Al_2O_3} + 3\Delta_f G^\circ_{298, SO_3}) = \\ &= -3091.9 - (-1576.4 + 3(-370.4)) = -404.3 \text{ кДж} . \end{aligned}$$

$\Delta G^\circ_{298} < 0$ – т.е. процесс может протекать самопроизвольно в направлении получения $Al_2(SO_4)_3$.

Пример 2. Используя значения стандартных энтальпий образования реагентов $\Delta_f H^\circ_{298,i}$ и стандартных энтропии реагентов $S^\circ_{298,i}$, вычислить стандартную энергию Гиббса химической реакции ΔG°_{298} и определить направление реакции:



Решение: $\Delta H^\circ_{298} = -572.4 \text{ кДж}$ (см. раздел.5)

$$\Delta S^\circ_{298} = 239.2 - (50.9 + 3 \cdot 256.2) = -580.3 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} = -0.5803 \text{ кДж/К} .$$

$$\Delta G^\circ_{298} = \Delta H^\circ_{298} - T \Delta S^\circ_{298} = -572.4 + 298 \cdot (0.5803) = -409.5 \text{ кДж} .$$

$\Delta G^\circ_{298} < 0$ – т.е. процесс может протекать самопроизвольно в направлении получения $Al_2(SO_4)_3$.

Значения ΔG весьма сильно зависят от температуры.

Для получения ΔG при заданной температуре производят дополнительные расчеты по следующим формулам:

$$\begin{aligned} \Delta H_T &= \Delta H_{298} + \Delta C_T (T-298); & \Delta S_T &= \Delta S_{298} + \Delta C_T \ln(T/298); \\ \Delta G_T &= \Delta G_{298} + \Delta C_T (T-298); & \Delta C_T &= \sum_{\text{продукты}} n_i C_{P,i}^0 - \sum_{\text{исходные реагенты}} n_i C_{P,i}^0 , \end{aligned}$$

где $C_{p,i}^0$ – молярные изобарные теплоёмкости каждого из реагентов, которые для заданной температуры рассчитываются по формуле:

$$C_T^0 = a + bT + d/T + eT^2,$$

где a , b , d и e – эмпирические (экспериментально определяемые) коэффициенты (причем, $e=0$ для неорганических веществ, а $d=0$ для органических).

Задания 6.01 ... 6.30

Используя значения стандартных энергий Гиббса образования реагентов $\Delta_f G_{298}^0$, вычислить стандартную энергию Гиббса химической реакции $\Delta_r G_{298}^0$ и определить направление протекания реакции ($\Delta_f G_{298}^0$ взять из Приложения 6; уравнение реакции взять из задания 5; при этом заданию 6.01 соответствует уравнение задания 5.01, заданию 6.02 – уравнение задания 5.02... и т.д.)

Задания 6.01(2) ... 6.30(2)

Используя значения стандартных энтальпий образования реагентов $\Delta_f H_{298,i}^0$ и стандартных энтропий реагентов $S_{298,i}^0$ (см. Приложение 6), вычислить стандартную энергию Гиббса химической реакции $\Delta_r G_{298}^0$ и определить её направление. Уравнение реакции взять из задания 5. При этом заданию 6.01 соответствует уравнение задания 5.01, заданию 6.02 – уравнение задания 5.02... и т.д.

7. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

В замкнутой системе, в отсутствие возможности отвода продуктов, почти любая химическая реакция идёт не до конца, а до некоторого «состояния равновесия» (*когда в системе остаётся ещё некоторое количество исходных веществ*), характеризуемого константой химического равновесия.

Химическое равновесие – это такое состояние системы, при котором, несмотря на одновременное протекание прямой и обратной реакций, концентрации всех реагентов остаются неизменными. Концентрации в этом случае называются равновесными; скорости прямой и обратной реакций равны между собой («кинетическое условие химического равновесия»).

Термодинамическим условием химического равновесия для реакций, протекающих в изобарно–изотермических условиях, является $\Delta_r G_{p,T} = 0$

Фаза – это совокупность всех однородных частей системы, обладающих одинаковым составом и свойствами и отделенных от других частей системы поверхностью раздела.

Гомогенная система состоит из одной фазы, а гетерогенная система – из двух и более фаз. Причем в одной системе могут одновременно находиться несколько жидких или твердых фаз (*в виде, например, смеси кристаллов разного состава*). Соответственно, гомогенная реакция протекает в гомогенной системе, а гетерогенная реакция – в гетерогенной системе, на границе фаз.

Примеры гомогенных реакций:

$N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ – все реагенты в газообразном состоянии,

$2NaOH + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2H_2O$ – реакция протекает в растворе.

Приближенно, для гомогенной реакции: $aA + bB \leftrightarrow eE + fF$ (7.1)

константа равновесия может быть выражена как:

$$K_c = \frac{C_E^e \cdot C_F^f}{C_A^a \cdot C_B^b}, \quad (7.2)$$

где C_E, C_F, C_A, C_B – равновесные концентрации реагентов.

Если в реакции (7.1) все реагенты являются газами, то константа равновесия для этой реакции может быть выражена также через равновесные парциальные давления газов (*та часть от общего давления, которая приходится на каж-*

дый реагент):

$$K_p = \frac{P_E^e \cdot P_F^f}{P_A^a \cdot P_B^b}. \quad (7.3)$$

Конкретное значение константы равновесия показывает, насколько равновесие реакции смещено в ту или другую сторону.

Так, если $K_c \gg 1$ (например, $K_c = 10^{20}$), то равновесие смещено в сторону продуктов реакции.

Если $K_c \ll 1$ (например, $K_c = 10^{-20}$), то равновесие смещено в сторону исходных веществ. И в этом случае выход продуктов реакции не может быть увеличен (*независимо от того, сколько времени проводится процесс*), если не изменить условия протекания рассматриваемого процесса (*например, температуру*).

По значению константы равновесия можно вычислить равновесные концентрации всех реагентов для любых известных значений концентраций исход-

ных веществ. Это чрезвычайно важно, в частности, для расчетов, связанных с производством химических веществ.

Надо иметь в виду, что уравнение (7.2) даёт более точные результаты лишь с учетом некоторых коэффициентов. Для этого вместо концентраций (C_i) используют активности реагентов (a_i), значения которых можно получить, если учесть коэффициенты активности (γ_i): $a_i = \gamma_i C_i$.

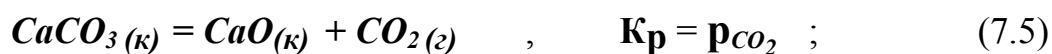
γ – коэффициент активности; характеризует отличие свойств реальных растворов от идеальных (*отражая наличие «посторонних» взаимодействий, которые не описываются рассматриваемой химической реакцией*)

Значения γ_i обычно берут из справочников (см. например [6]) или определяют экспериментально.

Для газов с давлением меньше 50 атм и разбавленных жидких растворов можно считать $\gamma_i \approx 1$. В связи с этим, в примерах и заданиях по данной теме коэффициенты активности не учитываются и активности заменяются концентрациями. Но при расчетах реакционных систем с большими значениями концентраций растворённых реагентов без учёта γ_i можно получить большие погрешности.

Значения K_P и K_C связаны между собой: $K_P = K_C (RT)^{\Delta \nu}$, (7.4)
где $\Delta \nu = (e+f) - (a+b)$, см. реакцию (7.1).

Если реакция является гетерогенной, то в выражении для константы равновесия такой реакции указываются только те реагенты, которые находятся в менее конденсированном агрегатном состоянии (степень конденсированности увеличивается в ряду: газ < жидкость < твёрдое вещество), как например:



В то же время, следует отметить, что любое исходное вещество, находящееся в конденсированной фазе, взятое в недостатке, будет лимитировать реакцию количественно.

Принцип Ле Шателье: Если на систему, которая находится в равновесии, подействовать извне, то в системе происходят изменения, направленные на ослабление этого воздействия; при этом в системе устанавливается новое равновесие.

В соответствии с этим, повышение температуры системы нагреванием усиливает в большей степени тот из двух процессов (*прямой или обратный*), который протекает с поглощением тепла (*т.е. эндотермический*). Это означает, что при повышении температуры равновесные концентрации продуктов эндотермической реакции возрастают, а исходных реагентов – уменьшаются.

Количественно это может быть выражено как:

$$d \ln K / dT = \Delta H / (RT^2) \quad \text{или} \quad \ln(K_2/K_1) = (\Delta H/R) \cdot (1/T_1 - 1/T_2) .$$

При увеличении общего давления (*сжатием системы, т.е. без изменения количества какого-либо из веществ*) равновесие смещается в сторону меньшего числа молекул (*молей*) газообразных веществ. Если в правой и левой частях уравнения химической реакции содержится одинаковое число молекул (*молей*) газообразных веществ, то равновесие реакции не смещается (в случае, когда давление меньше 50 атм, и сжимаемость разных газов примерно одинакова).

В то же время, при увеличении давления добавлением одного из реагирующих газообразных веществ (т.е. при увеличении концентрации этого вещества) происходит расходование этого вещества в результате равновесной реакции). Аналогичный процесс происходит и при увеличении концентрации одного из реагентов в жидких системах (вспомним опыт 1.3, где в зависимости от добавления в пробирку одного из исходных веществ или продуктов реакции, осадок то появлялся, то исчезал). Само значение константы равновесия при этом не меняется, в отличие, например, от вышерассмотренного случая повышения температуры в системе.

Пример: На основании уравнения реакции: $C_{(графит)} + CO_{2(г)} = 2CO_{(г)}$, $\Delta H > 0$.

1. Написать тип реакции (гомогенная или гетерогенная).
2. Написать выражение для константы равновесия реакции.
3. Используя принцип Ле Шателье, установить направление смещения равновесия:
 - а) при увеличении температуры;
 - б) при увеличении общего давления путем уменьшения объема системы;
 - в) при увеличении концентрации CO_2 ;
 - г) при увеличении концентрации CO .

Решение: 1. Реакция гетерогенная – система содержит одну твердую фазу (графит) и одну газообразную (CO_2 и CO).

2. $K_C = C_{CO}^2 / C_{CO_2}$.

3. Равновесие смещается: а) вправо при увеличении температуры (так как прямая реакция эндотермическая);

б) влево при увеличении общего давления (путем уменьшения объема) ,

так как в левой части уравнения меньше молей газообразных веществ (один моль, тогда как в правой части два моля);
 в) вправо при увеличении концентрации CO_2 , т.е. в сторону расходования CO_2 ;
 г) влево при увеличении концентрации CO , т.е. в сторону расходования CO .

На основе данных по константам равновесия, можно определить равновесный состав системы, в которой протекает реакция (см. Приложение 7).

Задания 7.01 ... 7.30

На основании заданного уравнения реакции:

написать выражение для константы равновесия;

установить направление смещения равновесия при изменении:

- а) температуры; б) общего давления путем изменения объема системы;
 в) концентрации первого реагента (исходного вещества);
 г) концентрации третьего реагента (продукта реакции).

В тех случаях, когда агрегатное состояние вещества не указано, считать его газообразным. Углерод в реакциях присутствует в состоянии графита;
 а сера – в кристаллической ромбической модификации.

Номер задания	Уравнение реакции	Увеличение (+) или уменьшение (–) условий			
		а	б	в	г
7.01	$2H_2 + C = CH_4$, $\Delta H < 0$	+	+	+	+
7.02	$2CO + O_2 = 2CO_2$, $\Delta H < 0$	+	+	+	–
7.03	$O_2 + S = SO_2$, $\Delta H < 0$	+	+	–	–
7.04	$H_2 + S = H_2S$, $\Delta H < 0$	+	–	–	–
7.05	$2SO_2 + O_2 = 2SO_3$, $\Delta H < 0$	–	–	–	–
7.06	$C_2H_2 + H_2 = C_2H_4$, $\Delta H < 0$	–	+	+	+
7.07	$C_2H_2 + 2H_2 = C_2H_6$, $\Delta H < 0$	–	+	+	–
7.08	$C_2H_4 + H_2 = C_2H_6$, $\Delta H < 0$	–	+	–	–
7.09	$H_2 + FeO_{(кр)} = H_2O + Fe_{(кр)}$, $\Delta H > 0$	+	–	+	+
7.10	$CO + 3Fe_2O_{3(кр)} = CO_2 + 2Fe_3O_{4(кр)}$, $\Delta H < 0$	–	–	+	+
7.11	$CO + Fe_3O_{4(кр)} = CO_2 + 3FeO_{(кр)}$, $\Delta H < 0$	–	–	+	–
7.12	$CO + FeO_{(кр)} = CO_2 + Fe_{(кр)}$, $\Delta H < 0$	+	+	–	+
7.13	$H_2 + 3Fe_2O_{3(кр)} = H_2O + 2Fe_3O_{4(кр)}$, $\Delta H < 0$	–	+	–	+
7.14	$H_2 + Fe_3O_{4(кр)} = H_2O + 3FeO_{(кр)}$, $\Delta H > 0$	–	–	–	+
7.15	$H_2 + NiO_{(кр)} = H_2O + Ni_{(кр)}$, $\Delta H < 0$	+	+	+	+

7.16	$CO + NiO_{(кр)} = CO_2 + Ni_{(кр)} , \Delta H < 0$	+	+	+	–
7.17	$CO + CuO_{(кр)} = CO_2 + Cu_{(кр)} , \Delta H < 0$	+	+	–	–
7.18	$H_2 + CuO_{(кр)} = H_2O + Cu_{(кр)} , \Delta H < 0$	+	–	–	–
7.19	$CO_2 + S = SO_2 + C , \Delta H > 0$	–	–	–	–
7.20	$2SO_3 + S = 3SO_2 , \Delta H < 0$	–	+	+	+
7.21	$N_2 + O_2 = 2NO , \Delta H > 0$	–	+	+	–
7.22	$2NO + O_2 = 2NO_2 , \Delta H < 0$	–	+	–	–
7.23	$NO_2 + N_2O = 3NO , \Delta H > 0$	+	–	+	+
7.24	$2N_2 + O_2 = 2N_2O , \Delta H > 0$	–	–	+	+
7.25	$SO_2 + Cl_2 = SO_2Cl_2 , \Delta H < 0$	–	–	+	–
7.26	$C_2H_4 + 2C = 2C_2H_2 , \Delta H > 0$	+	+	–	+
7.27	$C_2H_6 + C = C_3H_6 , \Delta H > 0$	–	+	–	+
7.28	$C_3H_6 + 3C = 3C_2H_2 , \Delta H > 0$	–	–	–	+
7.29	$CH_4 + 3C = 2C_2H_2 , \Delta H > 0$	+	+	+	+
7.30	$C_2H_6 + H_2 = 2CH_4 , \Delta H < 0$	+	+	+	–

8. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Рассматриваемая в предыдущем разделе константа равновесия определяет только возможное конечное состояние системы. Изучением того, как быстро рассматриваемая система может достичь этого состояния, занимается химическая кинетика.

В данном разделе химии рассматривается влияние на скорость протекания химических реакций таких факторов, как концентрация реагирующих веществ, температура, давление, тип системы (гомогенная или гетерогенная), тип катализатора и пр.

Различают среднюю и истинную скорости реакции. Для реакции:



средняя скорость прямой реакции может быть выражена с использованием исходного реагента

$$V_{\text{ср}} = - \frac{C_2(A) - C_1(A)}{\tau_2 - \tau_1} = - \frac{\Delta C(A)}{\Delta \tau} , \quad (8.2)$$

или с использованием продукта реакции

$$V_{\text{ср}} = \frac{C_2(F) - C_1(F)}{\tau_2 - \tau_1} = \frac{\Delta C(F)}{\Delta \tau}, \quad (8.3)$$

где $C_1(A)$ и $C_2(A)$ – концентрации реагента A в моменты времени τ_1 и τ_2 ,
 $C_1(F)$ и $C_2(F)$ – концентрации реагента F в моменты времени τ_1 и τ_2 .

Истинной скоростью реакции (V) называется первая производная от концентрации по времени. Это тот предел, к которому стремится средняя скорость реакции при $\Delta \tau \rightarrow 0$. Истинная скорость реакции также может быть выражена как по исходным веществам, так и по продуктам реакции. При этом, так как концентрации исходных веществ в ходе прямой реакции уменьшаются, то вводят знак минус, чтобы величина скорости $V_{\text{И}}$ была положительной. При использовании концентраций продуктов реакции, необходимость в знаке минус отпадает. Применительно к реакции (8.1):

$$V_{\text{И}} = -dC(A)/d\tau, \quad V_{\text{П}} = dC(E)/d\tau. \quad (8.4)$$

Зависимость скорости гомогенных химических реакций от концентрации выражается «законом действующих масс»: **при постоянной температуре скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в некоторых степенях (называемых частными порядками реакции).**

В общем виде, для реакции, выражаемой уравнением (8.1):

$$V_{\text{И}} = k_{\text{И}} \cdot C_A^{I_A} \cdot C_B^{I_B}, \quad V_{\text{П}} = k_{\text{П}} \cdot C_E^{I_E} \cdot C_F^{I_F}, \quad (8.5)$$

где $k_{\text{И}}$ и $k_{\text{П}}$ – константы скорости реакции по исходным веществам и продуктам (индивидуальны для каждой реакции, не зависят от концентрации и времени протекания реакции, но зависят от температуры, а также присутствия и вида катализаторов);

I_A, I_B, I_E, I_F – частные порядки реакции по веществам A, B, E и F (эмпирически подбираемые так, чтобы уравнение (8.5) лучше всего описывало экспериментально полученную зависимость скорости реакции от концентраций реагентов, называемую кинетическим уравнением реакции).

Сумма показателей степеней при концентрациях в кинетическом уравнении реакции называется общим порядком реакции.

Если реакция протекает в виде одной элементарной стадии, то она называется элементарной реакцией. И в зависимости от числа видов исходных час-

тиц, участвующих в элементарной реакции, говорят о её молекулярности, которая равна общему порядку такой реакции. Так, если в реакции участвует один вид исходных частиц, то молекулярность этой реакции равна единице (мономолекулярная реакция). Если в реакции участвуют два вида исходных частиц, то молекулярность этой реакции равна двум (бимолекулярная реакция). Если в реакции участвуют три вида исходных частиц, то молекулярность этой реакции равна трём (тримолекулярная реакция). Элементарные стадии с бóльшей молекулярностью не встречаются (так как очень мала вероятность одновременного нахождения в нужном месте 4-х нужных для взаимодействия частиц: молекул, ионов, радикалов).

Однако элементарных реакций на практике известно очень мало. Химические реакции, как правило, являются сложными; т.е. протекают через ряд элементарных реакций, которые в этом случае называются элементарными стадиями. Если в сложной реакции есть элементарная стадия, скорость которой существенно меньше остальных стадий, то эта стадия определяет скорость всей сложной реакции и называется лимитирующей стадией. Причем молекулярность лимитирующей стадии равна общему порядку реакции.

В качестве примеров, напомним выражения для скорости прямой и обратной реакции применительно к двум элементарным гомогенным реакциям:

Уравнение реакции	Скорость прямой реакции	Скорость обратной реакции
$A + B = 2F$	$V_{\text{пр1}} = -k_{\text{пр1}} C_A C_B$, $V_{\text{пр1}} = k_{\text{пр1}} C_F^2$	$V_{\text{об1}} = k_{\text{об1}} C_A C_B$, $V_{\text{об1}} = -k_{\text{об1}} C_F^2$
$2A + B = D$	$V_{\text{пр2}} = -k_{\text{пр2}} C_A^2 C_B$, $V_{\text{пр2}} = k_{\text{пр2}} C_D$	$V_{\text{об2}} = k_{\text{об2}} C_A^2 C_B$, $V_{\text{об2}} = -k_{\text{об2}} C_D$

Здесь $V_{\text{пр1}}$ ($k_{\text{пр1}}$) и $V_{\text{пр1}}$ ($k_{\text{пр1}}$) – скорости (константы скорости) 1-й прямой реакции по исходным реагентам и по продуктам,

$V_{\text{об1}}$ ($k_{\text{об1}}$) и $V_{\text{об1}}$ ($k_{\text{об1}}$) – скорости (константы скорости) 1-й обратной реакции по исходным реагентам и по продуктам,

$V_{\text{пр2}}$ ($k_{\text{пр2}}$) и $V_{\text{пр2}}$ ($k_{\text{пр2}}$) – скорости (константы скорости) 2-й прямой реакции по исходным реагентам и по продуктам,

$V_{\text{об2}}$ ($k_{\text{об2}}$) и $V_{\text{об2}}$ ($k_{\text{об2}}$) – скорости (константы скорости) 2-й обратной реакции по исходным реагентам и по продуктам.

В выражении для скорости гетерогенной реакции не указывают концентрацию вещества, находящегося в более конденсированной фазе (твёрдая – по отношению к жидкости или газу; или жидкая – по отношению к газу).

Напишем пример такой гетерогенной реакции, которую условно будем считать элементарной:

$$4Al_{(к)} + 3O_{2(г)} = 2Al_2O_{3(к)} \quad , \quad V = k_1 \cdot (CO_2)^3 \quad . \quad (8.6)$$

Скорость таких гетерогенных реакций сильно зависит от площади границы раздела фаз (на поверхности которых эти реакции и протекают). В частности, чем более измельчена твёрдая фаза, тем активней идёт реакция с её участием. Кроме того, в этом случае, при уменьшении общего количества твёрдого реагента в системе достаточно значительно может меняться и площадь поверхности, отделяющей его от других реагентов. Вследствие этого будет уменьшаться с течением времени и скорость реакции, протекающей в рассматриваемой системе. В более точном виде уравнение (8.6) записывается в виде:

$$V = k_2 \cdot (CO_2)^3 \cdot S_{B,Al} \quad , \quad (8.7)$$

где $S_{B,Al}$ – площадь поверхности отделяющей кристаллический алюминий от остальной реакционной системы.

Кроме того, скорость гетерогенных реакций может лимитироваться скоростью подвода или отвода реагентов к границе раздела фаз, на которой протекает реакция.

На основе уравнений типа (8.4) и (8.5), путём разделения переменных в уравнении (8.4) и интегрирования обеих частей, можно получить зависимость концентраций реагентов от времени протекания реакции. На основе такой зависимости можно вычислять время протекания реакции до достижения определённой концентрации реагента. Такие расчеты важны с практической точки зрения, так как дают возможность определять характеристики технологического режима химического производства.

При выполнении таких расчетов следует учитывать близость расчетных концентраций к их равновесным значениям (определяемым по константе равновесия; см. предыдущий раздел).

Так, если система достаточно далека от своего конечного равновесного состояния (при котором, как отмечалось, скорости прямой и обратной реакций равны), в ней преобладает только какая-нибудь одна из вышеупомянутых реакций (приближающая рассматриваемую систему к состоянию равновесия) и при расчете можно ограничиться учетом скорости преобладающей реакции. Примеры таких расчетов даны в заданиях по данной теме.

Если же система близка к состоянию равновесия, то необходимо учитывать одновременное протекание в ней как прямой, так и обратной реакций (применительно к вышеприведенным примерам, суммарная скорость реакции

$$V_{\Sigma} = V_{\text{пр}_1} - V_{\text{обр}_1}).$$

Кроме того, практический интерес могут представлять вещества, образующиеся на промежуточных стадиях сложных реакций, а не при достижении конечного равновесия.

В случае, когда скорость реакции зависит от концентрации только одного из веществ, для реакций 1-го порядка зависимость выражается следующим образом¹¹:

$$\ln C = \ln C_0 - k\tau \quad , \quad (8.8)$$

а для реакций 2-го и 3-го порядков:

$$C^{l-l} = C_0^{l-l} + (l-l) \cdot k\tau \quad (\text{где } l - \text{порядок реакции}) \quad . \quad (8.9)$$

При этом, уравнение (8.9) справедливо также и для реакций дробных порядков. А частные случаи этого уравнения будут выглядеть как:

$$1/C - 1/C_0 = k\tau \quad (\text{для реакций 2-го порядка}) \quad , \quad (8.10)$$

$$1/C^2 - 1/C_0^2 = 2k\tau \quad (\text{для реакций 3-го порядка}) \quad . \quad (8.11)$$

Зависимость скорости реакции от температуры выражается правилом Вант-Гоффа, в соответствии с которым повышение температуры на каждые 10°C увеличивает скорость реакции в 2...4 раза. Математически это выражается как:

$$\gamma^n = k_2/k_1 \quad , \quad (8.12)$$

где k_1 и k_2 – константы скорости реакции при температурах T_1 и T_2 соответственно; γ – температурный коэффициент скорости реакции ($\gamma=2...4$); $n=(T_2-T_1)/10$. Например, если для реакции $\gamma=3$ при повышении температуры от 300 до 320 К (температура изменяется на 20 градусов) $n=(20/10)=2$, и константа скорости возрастает в 9 раз (3^2). При одинаковых исходных концентрациях реагентов в те же 9 раз возрастает и скорость реакции.

Более строго зависимость константы скорости реакции (k) от температуры (T) может быть выражена формулой Аррениуса:

$$\ln k = \ln A - E_A/RT \quad , \quad (8.13)$$

где E_A – энергия активации это избыток энергии (в расчете на 1 моль) по сравнению со средней энергией молекул при данной температуре, необходимый для того, чтобы реагирующие частицы могли вступить в химическую реакцию;

A – безразмерная величина, определяющая вероятность встречи нужных молекул в нужной точке пространства (для простых реакций эта величина может быть определена как $A = \Phi_c Z$, где Z – общее число столкновений исходных реагентов в рассматриваемой системе, Φ_c – стерический фактор, учитывающий взаимную ориентацию сталкивающихся молекул).

Уравнения Вант–Гоффа и Аррениуса применимы для элементарных реакций и для сложных реакций, сохраняющих одну лимитирующую стадию на всем расчетном температурном интервале. Если же лимитирующая стадия на температурном интервале изменяется, то необходимо рассматривать эти уравнения применительно к двум (или более) интервалам. Для практических расчетов уравнение Аррениуса удобно представлять в виде:

$$\ln(k_2/k_1) = (E_A/R) \cdot (1/T_1 - 1/T_2) \quad (8.14),$$

где k_1 и k_2 – константы скорости реакции при температурах T_1 и T_2 , соответственно.

Значительное влияние на скорость реакции оказывает также применение катализаторов (веществ, которые влияют на скорость реакции, но в процессе реакции не расходуются). При этом положительный катализ приводит к увеличению скорости реакции, а отрицательный (называемый ещё ингибированием) – к уменьшению.

Катализ – высокоэффективный метод интенсификации промышленных химических процессов. Катализаторы влияют только на время достижения системой состояния химического равновесия, не смещая само это равновесие. Поэтому катализ применим только к тем реакциям, для которых изменение энергии Гиббса при заданных условиях отрицательно.

Катализаторы часто действуют избирательно (селективно), ускоряя лишь одну какую-либо из термодинамически возможных реакций. Активность катализатора может быть повышена с помощью специальных добавок – промоторов.

Различают гомогенный и гетерогенный катализ. При гомогенном катализе катализатор находится в одной фазе с реагирующими веществами. При этом, за счёт образования промежуточных соединений катализатора с реагентами во всём объёме системы, уменьшается энергия активации ускоряемой реакции.

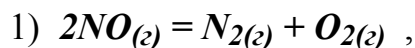
При гетерогенном катализе катализатор образует в системе самостоятельную фазу, на поверхности которой и протекает взаимодействие. В этом случае, скорость реакции может увеличиваться также за счёт увеличения вероятности встречи молекул реагентов друг с другом (не во всём объёме реакционной смеси, а на поверхности катализатора) и правильной ориентации молекул реагентов при такой встрече (см. уравнение 8.13).

В отдельный класс выделяют также биологические катализаторы (иначе, ферменты или энзимы), классификации и механизму действия которых посвящены многие разделы биохимии.

Отдельного рассмотрения требуют также реакции: автокаталитические (катализатором в которых выступает один из продуктов реакции. Вследствие этого, скорость такой реакции не уменьшается, как обычно, по мере её протекания, а увеличивается), фотохимические (инициируемые при поглощении исходными веществами квантов света или других видов электромагнитного излучения), цепные (в которых первичный элементарный акт реакции инициирует множество таких же вторичных актов; последние, в свою очередь, инициируют ещё больше таких же третичных элементарных актов реакции; и так до тех пор, пока не происходит обрыв цепи) и т.п. [1-7].

В заключение рассматриваемой темы приведем примеры выполнения заданий. Используемые в заданиях и примерах реакции являются сложными (в том смысле, что состоят из нескольких элементарных стадий). Тем не менее, для упрощения предлагается написать выражения для скорости реакции в соответствии с законом действующих масс, как для элементарных реакций (хотя такой подход, естественно, является условным).

Примеры. Для следующих уравнений реакций:



- указать тип реакции (гомогенная или гетерогенная);
- написать выражения для скорости прямой и обратной реакции;
- вычислить во сколько раз увеличивается скорость прямой реакции при увеличении концентрации первого реагента в 3 раза.

Решение: 1) реакция гомогенная (одна газообразная фаза). $\vec{V} = \vec{k} \cdot [NO]^2$, $\overleftarrow{V} = \overleftarrow{k} \cdot [N_2] \cdot [O_2]$; если считать, что концентрация первого реагента x , то после увеличения в 3 раза концентрация составит $3x$, $\frac{\vec{V}_2}{\vec{V}_1} = \frac{\vec{k} \cdot (3x)^2}{\vec{k} \cdot x^2} = 9$, скорость

прямой реакции увеличивается в 9 раз;

2) реакция гетерогенная (две фазы, одна – газообразная, вторая – твердая)

$\vec{V} = \vec{k} \cdot [CH_4]^2$, $\overleftarrow{V} = \overleftarrow{k} \cdot [C_3H_8]$; если считать, что концентрация первого

реагента x , то после увеличения в 3 раза концентрация составит $3x$,

$$\frac{\vec{V}_2}{\vec{V}_1} = \frac{\vec{k} \cdot (3x)^2}{\vec{k} \cdot x^2} = 9$$
, скорость реакции также увеличивается в 9 раз.

Задания 8.01 ... 8.30

На основании заданного уравнения реакции:

1. Указать тип реакции (гомогенная или гетерогенная);
2. Написать выражение для скорости прямой и обратной реакции;
3. Вычислить во сколько раз увеличивается скорость прямой реакции при увеличении концентрации первого реагента в 2 раза.

Уравнение реакции взять из задания 7. При этом заданию 8.01 соответствует уравнение задания 7.01, заданию 8.02 – уравнение задания 7.02 и т.д.

Задания 8.01(2) ... 8.30(2)

Для заданной реакции (см. таблицу; «т» обозначает твёрдое состояние вещества) определить частные и общие порядки по продуктам и исходным веществам при условии, что рассматриваемая реакция далека от состояния равновесия; идёт в одну стадию; при постоянном объёме; скорость подвода и отвода реагентов к границе раздела фаз существенно больше скорости самой реакции. Записать общие дифференциальные уравнения скоростей прямой и обратной реакции от мольных концентраций реагентов. Зная, что для той из реакций, скорость которой зависит от концентрации только одного реагента (которая исходно была равна 0.1 М), константа скорости $k=0.15$ (мин⁻¹), написать общее интегральное уравнение зависимости скорости этой реакции от мольной концентрации реагента; определить, за какое время количество этого реагента изменится на 30%; а также количество этого реагента в системе через 20 минут.

Номер задания	Уравнение реакции	Номер задания	Уравнение реакции	Номер задания	Уравнение реакции
8.01	$A+B=C_T+2D$	8.11	$A_T+B=C_T+2D$	8.21	$A+B=C_T+2D$
8.02	$2A+C_T=3D$	8.12	$A+2C_T=3D_T$	8.22	$2A+C_T=D$
8.03	$A+2B=C+D_T$	8.13	$A+2B=C_T+D$	8.23	$A+2B_T=C+D$
8.04	$A+B_T+C=2D$	8.14	$A+B+C=2D_T$	8.24	$A+B+C=2D_T$
8.05	$A=B_T+2C$	8.15	$A=B_T+2C$	8.25	$A=B_T+2C$
8.06	$2A=B+2C_T$	8.16	$2A=B+2C_T$	8.26	$2A=B+2C_T$
8.07	$2A+B=C_T+2D$	8.17	$2A+B=C_T+2D$	8.27	$2A+B_T=C+2D_T$
8.08	$A+B_T+2C=3D$	8.18	$A+2B_T+2C=D$	8.28	$A+2B_T+2C=D$

8.09	$A+B=C+D_T$	8.19	$A+B=C+D_T$	8.29	$A+B=C+D_T$
8.10	$A+2B=2C_T+D$	8.20	$A+2B=2C_T+D$	8.30	$A+2B=2C_T+D$

Пример решения, применительно к условиям заданий 8.01(2) ... 8.30(2).

Пусть дана реакция: $2A = B + 2D_T$.

Частные порядки по реагентам: A – второй, B – первый.

Общие порядки: по исходным веществам – второй, по продуктам – первый.

Общие дифференциальные уравнения зависимости скорости реакции от молярных концентраций реагентов: для прямой реакции $V = \partial C / \partial \tau = -k_1 C_A^2 = k_2 C_B$,

для обратной реакции $V = \partial C / \partial \tau = -k_3 C_B = k_4 C_A^2$.

Общие интегральные уравнения зависимости скорости реакции от молярных концентраций реагентов: для прямой реакции $1/C_A - 1/C_{0,A} = k_1 \tau$,

для обратной реакции $\ln[C_{0,B} / C_B] = k_3 \tau$.

Определяем для прямой реакции время, за которое количество реагента A изменится на 30% : $C_A = 0.1(1-0.3) = 0.07 \text{ M}$;

$$1/C_A - 1/C_{0,A} = 1/0.07 - 1/0.1 = 4,286 = 0.15\tau \Rightarrow \tau = 4,286/0.15 = 28.57 \text{ мин.}$$

Определяем для обратной реакции время, за которое количество реагента B изменится на 30% : $C_B = 0.1(1-0.3) = 0.07 \text{ M}$;

$$\ln[C_{0,B} / C_B] = \ln(0.1/0.07) = 0.357 = 0.15\tau \Rightarrow \tau = 0.357/0.15 = 2.38 \text{ мин.}$$

Определяем для прямой реакции концентрацию реагента A в системе через 20 минут: $1/C_A = k\tau + 1/C_{0,A} = 0.15 \times 20 + 1/0.1 = 13 \Rightarrow C_A = 1/13 = 0.077 \text{ M}$.

Определяем для обратной реакции концентрацию реагента B в системе через 20 минут: $\ln C_B = \ln C_{0,B} - k\tau = \ln 0.1 - 0.15 \times 20 = -5.3 \Rightarrow C_B = 0.005 \text{ M}$.

9. СТРОЕНИЕ АТОМА.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ ПО УРОВНЯМ И ПОДУРОВНЯМ

Элементарной структурной единицей любого вещества является его молекула, в которой в определённом порядке соединены атомы «простых элементов», описываемых «таблицей Менделеева». В химических реакциях происхо-

дит только перегруппировка этих атомов – из одних молекул образуются другие. При этом общее количество атомов разных элементов в начале и в конце реакции не изменяется.

Любой атом содержит относительно массивное, но весьма малое по размерам ядро, состоящее из положительно заряженных протонов (*общее число которых определяет порядковый номер элемента в «таблице Менделеева»*) и незаряженных нейтронов. Атомы с одинаковым количеством протонов, но разным числом нейтронов в составе ядра, называются изотопами (*например для водорода: протий, дейтерий и тритий*).

Масса одного протона или нейтрона составляет, приблизительно, 1.7×10^{-24} грамма. Этому же числу равна, приблизительно, одна «относительная единица массы», в которых и выражается атомная масса (***Mr***) любого элемента в таблице Менделеева. Применительно к изотопу, ***Mr*** показывает суммарное количество протонов и нейтронов в ядре атома. Дробные значения ***Mr***, которые приводятся в таблице Менделеева, отражают соотношение изотопов данного элемента, соответствующее их относительному количественному содержанию в природе [4].

Вокруг ядра атома располагаются отрицательно заряженные электроны. Их общее количество равно количеству протонов в ядре. Заряд одного электрона равен заряду протона ($e = 1.6 \times 10^{-19}$ Кл), но с противоположным знаком. Масса покоя одного электрона составляет 9.1×10^{-28} грамма (*т.е. примерно 0.05 % от массы протона или нейтрона*).

Любой электрон, по современным представлениям, может быть полностью охарактеризован набором из 4-х квантовых чисел. При этом, 1-ое или «главное» квантовое число (*обозначается ***n*** и может принимать значения 1,2,3,4,5...*) определяет номер уровня, на котором находится электрон. 2-ое квантовое число обозначается ***l*** и может принимать значения 0,1,2,3, которым соответствуют обозначения подуровней **s, p, d, f** и вид атомной орбитали. 3-е («магнитное») квантовое число определяет так называемую «ориентацию» атомной орбитали. Число значений магнитного квантового числа, соответствующее числу орбиталей на подуровне, равняется **$2l+1$** . 4-е квантовое число определяет так называемый «спин» электрона (*который может иметь только два значения*).

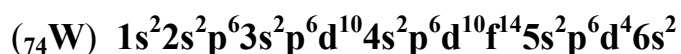
Принцип Паули. В атоме не может быть двух электронов с одинаковым набором четырех квантовых чисел. Следствия из принципа Паули определяют количество электронов на уровнях и подуровнях. Максимальное количество электронов на **s, p, d, f** подуровне равно, соответственно: 2, 6, 10, 14. Число подуровней на уровне равняется номеру уровня. В соответствии с вышеизложенным, на электронном уровне может содержаться (не более): на 1-ом – 2 электрона, на 2-ом – 8 электронов, на 3-ем – 18 электронов, на 4-ом – 32 электрона.

Однако реакционноспособными из них являются только так называемые «внешние» электроны (*обладающие наибольшей энергией и слабее всего связанные с ядром своего атома*), которых в подавляющем большинстве случаев бывает не более 8-и.

При этом, чем меньше электронов у рассматриваемого элемента на внешнем уровне, тем легче этот элемент отдаёт их при взаимодействии с другими элементами. И наоборот, чем больше электронов у рассматриваемого элемента на внешнем уровне, тем более этот элемент склонен при взаимодействии с другими элементами забирать себе электроны (*при этом, преимущественно, на внешнем уровне оказывается 8 электронов*).

Число **s**- и **p**-электронов на последнем, «внешнем» уровне соответствует номеру группы в короткопериодном варианте «таблицы Менделеева» (*от одного у щелочных металлов до восьми у инертных газов*). А номер периода в «таблице Менделеева» соответствует числу электронных уровней, имеющих в атоме рассматриваемого элемента.

p-электроны в атомах появляются, начиная только со 2-го уровня; **d**-электроны – с 3-го; **f**-электроны – с 4-го. Так, например, для вольфрама ($_{74}\text{W}$) можно определить количество подуровней по числу рядов соответствующих элементов. Перед вольфрамом располагается 6 s-рядов, 4 p-ряда, 2 полных d-ряда и один неполный (вольфрам находится на нём 4-ым по счёту), а также один f-ряд. Следовательно, вольфрам содержит 6 s-подуровней, 4 p-подуровня (на каждом из которых по 3 p-орбитали), 3 d-подуровня (2 полных и один неполный, на котором 4 электрона) и один f-подуровень. Электроны располагаются следующим образом:



Название подуровня:	s	p	d	f
Число подуровней:	6	4	2+1(4)	1

В скобках указано число электронов на неполном d-подуровне.

Общее число электронов 74 ($6 \times 2 + 4 \times 6 + 2 \times 10 + 1 \times 4 + 1 \times 14$). При этом, однако, нужно учитывать, что приведенное распределение электронов не соответствует их распределению в порядке возрастания энергии на внешнем и предвнешнем уровнях (которое определяется правилом Клечковского:

$1s < 2s < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 5d < 4f < 6p < 7s$ и т.д.). Но тем не менее, приведенный здесь способ даёт возможность установить: число различных подуровней (как заполненных, так и незаполненных), тип элемента,

номер группы и т.д. При необходимости, может быть учтён и проскок электронов.

Проскок (провал) электрона с одного подуровня на другой нами не учитывается при распределении электронов по уровням и подуровням, так как в настоящих методических указаниях практически не отражается в материале разделов. Обычно характерным является проскок одного из электронов конца или середины подуровня. Для палладия отмечается одновременный проскок двух электронов на d-подуровень.

В составе атома (*а тем более молекулы*) электрон, вообще, является локализованным не в какой-либо конкретной точке, а в целой области пространства (*значительно большей, как правило, «ядра» атома*), причем, отнюдь не равномерно и однородно. Вследствие чего говорят об «электронном облаке» и его «плотности». Причем, для электронов, образующих химическую связь между атомами разных элементов, «плотность» эта больше возле атомов, имеющих большую «электроотрицательность», имеющую тенденцию увеличиваться с увеличением номера группы элемента в «таблице Менделеева» (*слева направо*) и уменьшением его порядкового номера в группе (*снизу вверх*).

Задания 9.01 ... 9.30

На основании периодической системы Д.И.Менделеева, для заданного элемента (*см. таблицу*) определить число **s**-, **p**-, **d**- и **f**-орбиталей, на которых в нормальном состоянии находятся электроны. Распределить электроны по уровням и подуровням. Указать число внешних электронов, способных участвовать в образовании химических связей.

(9.01) $_{37}\text{Rb}$	(9.06) $_{42}\text{Mo}$	(9.11) $_{47}\text{Ag}$	(9.16) $_{52}\text{Te}$	(9.21) $_{72}\text{Hf}$	(9.26) $_{78}\text{Pt}$
(9.02) $_{38}\text{Sr}$	(9.07) $_{43}\text{Tc}$	(9.12) $_{48}\text{Cd}$	(9.17) $_{53}\text{I}$	(9.22) $_{73}\text{Ta}$	(9.27) $_{79}\text{Au}$
(9.03) $_{39}\text{Y}$	(9.08) $_{44}\text{Ru}$	(9.13) $_{49}\text{In}$	(9.18) $_{54}\text{Xe}$	(9.23) $_{75}\text{Re}$	(9.28) $_{80}\text{Hg}$
(9.04) $_{40}\text{Zr}$	(9.09) $_{45}\text{Rh}$	(9.14) $_{50}\text{Sn}$	(9.19) $_{55}\text{Cs}$	(9.24) $_{76}\text{Os}$	(9.29) $_{82}\text{Pb}$
(9.05) $_{41}\text{Nb}$	(9.10) $_{46}\text{Pd}$	(9.15) $_{51}\text{Sb}$	(9.20) $_{56}\text{Ba}$	(9.25) $_{77}\text{Ir}$	(9.30) $_{83}\text{Bi}$

10. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ

Химическая связь – совокупность всех сил, удерживающих вместе 2 или более атомов, ионов, молекул или любую комбинацию этих частиц, а также более крупных образований[2].

Мерой прочности химической связи между атомами А и В служит энергия связи, которая определяется работой, необходимой для разрушения данной связи.

Важной характеристикой связи является длина связи – расстояние между центрами атомов А и В в молекуле АВ.

Известны следующие виды связей: ковалентная, ионная, металлическая, водородная, а также связь, обусловленная силами Ван-дер-Ваальса.

Ковалентная связь, образуемая между атомами, осуществляется электронной парой. Между атомами может возникнуть одинарная связь(одна пара электронов), двойная связь(две пары электронов), тройная связь (три пары электронов). Число образуемых атомом связей характеризует валентность этого атома.

В гомоатомных молекулах(H_2 , N_2) электронная плотность распределена равномерно между атомами – образуется неполярная ковалентная связь.

В гетероатомных молекулах образуется полярная ковалентная связь. Электронная плотность повышается вблизи ядра атома с большей электроотрицательностью(ЭО). ЭО - способность атома элемента перетягивать электронную плотность при образовании химической связи. В гетероатомной молекуле электрические плотности положительных зарядов ядер и отрицательных зарядов электронов не совпадают, в молекуле возникает два равных по величине и противоположных по знаку заряда +q и -q, то есть возникает постоянный электрический диполь, который характеризуется дипольным моментом связи $\mu_{св}$:

$$\mu_{св} = q \cdot l, \quad (10.2)$$

где l вектор, направленный в сторону более электроотрицательного атома.

Дипольный момент обычно выражают в Дебаях, Д($1Д=3.34 \cdot 10^{-30}$ Кл·м).

Если в молекуле имеется несколько связей, то используют дипольный момент молекулы $\mu_{(мол)}$, который получают по правилу сложения векторов:

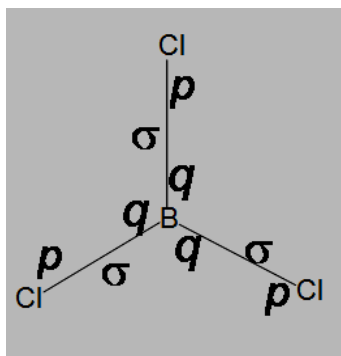
$$\mu_{(мол)} = \sum \mu_{св}. \quad (10.3)$$

В случае большой разницы между ЭО атомов образуется ионная связь – предельный случай ковалентной полярной связи (например, у галогенидов щелочных металлов).

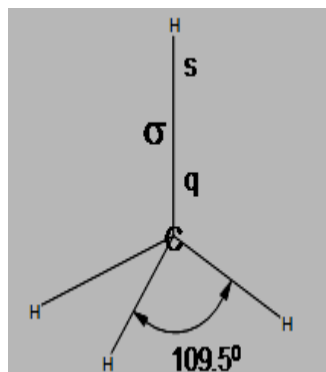
Ковалентная связь описывается на основе квантово-механических представлений двумя методами: методом валентных связей (МВС) и методом молекулярных орбиталей (ММО). В соответствии с МВС одинарная ковалентная связь образуется двумя электронами с антипараллельными спинами, причем электронная пара становится общей для двух связывающихся атомов. Чем больше перекрываются атомные орбитали, тем прочнее связь.

Образование общей электронной пары может осуществляться по двум механизмам: обменно-акцепторному и донорно-акцепторному. При обменном механизме каждый из взаимодействующих атомов предоставляет для образования общих пар неспаренные электроны. При донорно-акцепторном механизме один из взаимодействующих атомов предоставляет орбиталь с электронной парой, которая (пара) становится общей. Другой атом предоставляет вакантную орбиталь.

1)



2)



4)

3)

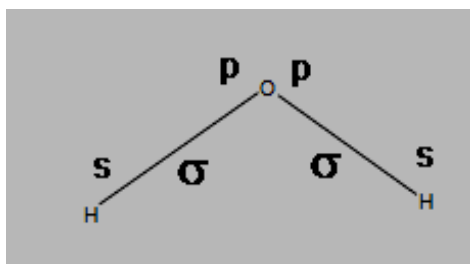
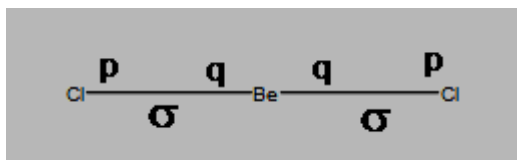


Рис. 10.1 Строение молекул: 1) BCl_3 , 2) H_2O 3) BeCl_2 4) CH_4

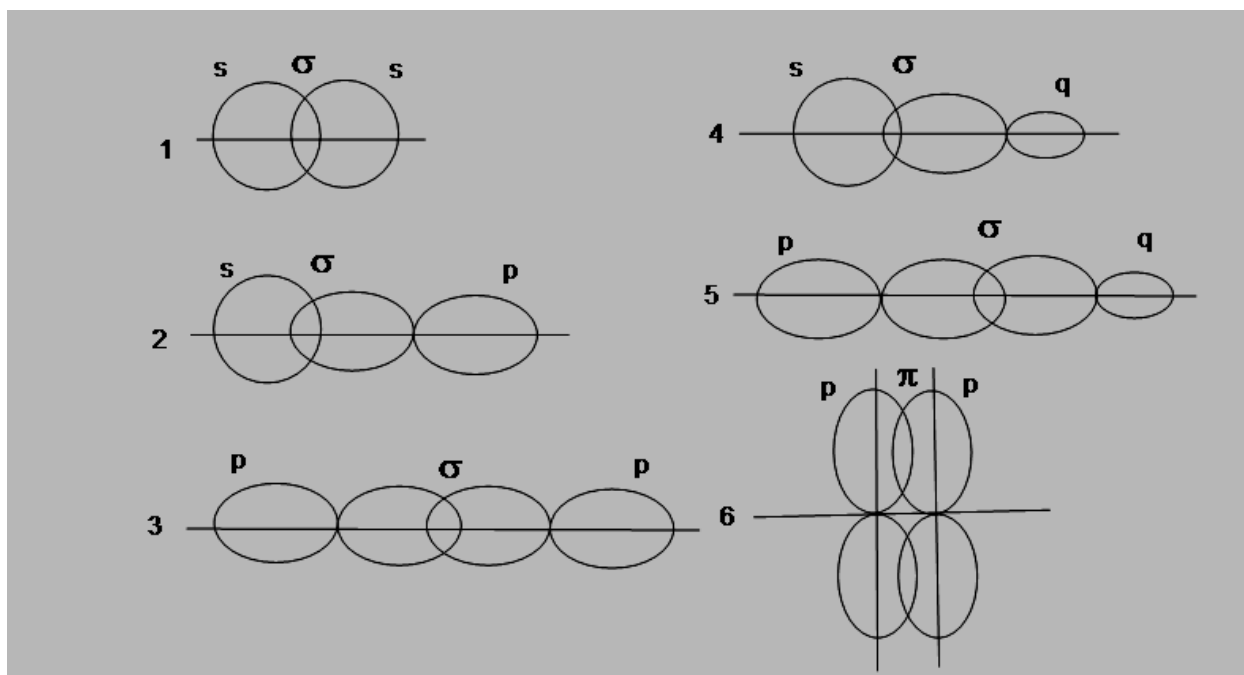


Рис. 10.2 Перекрывание атомных орбиталей при образовании σ -связей: 1 – s-s, 2 – s-p, 3 – p-p, 4 – s-q, 5 – p-q; π -связи p-p.

Последовательность действий при установлении строения молекулы в простейших случаях, по МВС (обменный механизм) сводится к определению состояния каждого атома, выявлению свободных орбиталей атомов, объединению свободных электронов в пары, изображению одного из атомов (обычно многовалентного) с линиями, показывающими направление связей и размещению в конце каждой линии атомов другого элемента. Несколько молекул изображены на рис. 10.1: BCl_3 , CH_4 , BeCl_2 , H_2O . На рис. 10.2 показаны различные случаи перекрывания атомных орбиталей при образовании σ - и π -связей.

В образовании химических связей могут участвовать не только те АО, которые находятся в составе уровней и подуровней атомов (например, S и P), но и так называемые гибридные АО. Последние образуются при переходе атомов из нормального состояния в возбужденное. В нормальном состоянии атом углерода имеет на внешнем уровне электронную пару (S-электроны) и два неспаренных P-электрона (раздел 9 и таблица 11.2). В молекуле метана (CH_4) содержится 4 связи C–H, то есть задействованы четыре пары электронов. Следовательно, имеет место появление на внешнем уровне атома углерода четырех неспарен-

ных электронов. Принято считать, что при этом атом углерода переходит в возбужденное состояние (Табл. 11.2). В процессе образования молекулы CH_4 четыре АО атома углерода образуют четыре гибридных атомных орбитали q , которые перекрываются S-АО атомов водорода ($SP^3 \rightarrow q^4$; SP^3 – гибридизация). Все четыре q -АО энергетически равноценны и распределяются в пространстве равномерно. Связи направлены от атома углерода, находящегося в центре молекулы, к атомам водорода, образуя правильный тетраэдр. Углы между связями равны и составляют $109,5^\circ$ (Рис. 10.1). Гибридные орбитали содержатся также в плоской молекуле BCl_3 ($SP^2 \rightarrow q^3$; углы по 120° между связями $\text{B}-\text{Cl}$) и в линейной молекуле BeCl_2 ($SP \rightarrow q^2$).

В молекуле воды содержатся две связи $\text{O}-\text{H}$, образованные перекрыванием P – АО атома кислорода и S – АО атома водорода. Так как угол между P – АО в атоме кислорода равен 90° , то молекула H_2O является не линейной, а угловой. Электронные пары смещены к атому кислорода (электроотрицательность кислорода больше, чем электроотрицательность водорода), в связи с чем атомы водорода имеют положительные заряды, взаимодействие между которыми «раздвигает» угол между связями $\text{O}-\text{H}$ до 104° . По тем же причинам углы между связями $\text{N}-\text{H}$ в молекуле NH_3 больше 90° . В этом случае перекрываются три P – АО атома азота и три S – АО атомов водорода.

У аналогов H_2O и NH_3 в связи с уменьшением электроотрицательности серы, силена, фосфора, мышьяка, угол между связями значительно ближе к 90° .

Строение молекул H_2O , NH_3 и аналогов может быть объяснено также на основе представлений о гибридизации АО.

Во всех рассмотренных случаях (H_2O , NH_3 , CH_4 , аналоги) образуются σ -связи. Такие связи направлены по линии, соединяющей центры атомов (рис. 10.1 и 10.2). Если между атомами имеется две связи, то вторая связь образуется перекрыванием орбиталей в направлении, которое перпендикулярно линии, соединяющей центры атомов (π -связь, например $p-p$, рис. 10.2). Энергия π -связи несколько ниже чем у σ -связи. Как известно, в молекуле N_2 имеется две π -связи и одна σ -связь.

Химические связи могут быть как внутримолекулярные, так и межмолекулярные. Последний вид связей определяет разные агрегатные состояния одного и того же вещества: газообразное, жидкое, твёрдое (*есть и промежуточное между жидким и твёрдым – так называемое аморфное состояние вещества*), в виде плазмы (*полностью ионизированное состояние вещества, как на-*

пример, в области «открытого» пламени) . Известны также разные модификации в рамках одного агрегатного состояния (как например, углерод в виде графита или алмаза ,обладающих весьма разными как химическими, так и физическими свойствами). Причем, в газах при давлениях до 50 атм межмолекулярные связи, как правило, отсутствуют. А в твёрдом (или иначе, кристаллическом) состоянии вещества межмолекулярные связи значительно более многочисленные и «сильные», чем в жидкостях.

Вещество может также содержать внутри- или межмолекулярные, водородные связи (энергия которых $E = 10-40$ кДж/моль, что в 10–20 раз меньше, чем у ковалентных связей).

Кроме того, между молекулами веществ, находящихся в конденсированном (*жидком или твердом*) состоянии, как правило, существуют ещё более слабые, чем водородные, неспецифичные взаимодействия, называемые силами Ван-дер-Ваальса.

Информация о свойствах и особенностях вышеперечисленных связей дается также в Приложении 9.

Теория валентных связей рассматривает также так называемые нелокализованные связи , в которых связующая электронная пара принадлежит одновременно более чем двум атомным ядрам (как например, в молекулах бензола, HNO_3 , ионах NO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} и т.п.) [7].

В соответствии с методом молекулярных орбиталей(ММО) состояние электронов в многоатомной системе характеризуется молекулярными орбиталями(МО) подобно тому, как состояние электронов в атоме, характеризуется атомными орбиталями(АО). Порядок возрастания энергии МО устанавливается для гомоатомных двухатомных молекул первого и второго периодов в следующей последовательности.

Для «легких» молекул (от H_2 до N_2):

$$\sigma 1s < \sigma^* 1s < \sigma 2s < \sigma^* 2s < \pi 2p_y = \pi 2p_z < \sigma 2p_x < \pi^* 2p_y = \pi^* 2p_z < \sigma^* 2p_x , \quad (10.4)$$

Для более «тяжелых» молекул:

$$\sigma 1s < \sigma^* 1s < \sigma 2s < \sigma^* 2s < \sigma 2p_x < \pi 2p_y = \pi 2p_z < \pi^* 2p_y = \pi^* 2p_z < \sigma^* 2p_x. \quad (10.5)$$

Прочность молекулы характеризуется порядком связи (ПС в ММО – адекватен валентности в МВС) $\text{ПС} = (\text{ne}(\text{CMO}) - \text{ne}^*(\text{PMO}))/2$,
(10.6)

где $ne(\text{СМО})$ – число электронов на связывающих молекулярных орбиталях;

$ne^*(\text{РМО})$ – число электронов на разрыхляющих молекулярных орбиталях.

ПС может быть как целочисленным, так и дробным. Чем больше значение ПС, тем прочнее молекула. Если $ПС=0$, то молекула не существует. В качестве примера рассмотрим молекулу N_2 :



При выполнении заданий по данной теме (10.01 – 10.30 и 10.01(2) – 10.30(2)) рекомендуется внимательно проработать теоретический материал. Нами рекомендуется[2]. Могут быть использованы и другие учебники, указанные в библиографическом списке.

Задания 10.01 ... 10.30

Изобразить структуру молекулы по «методу валентных связей»

Номер задания	молекула	Номер задания	молекула	Номер задания	молекула	Номер задания	молекула
10.01	BeCl₂	10.09	H₂S	10.17	BCl₃	10.25	C₂H₂
10.02	BCl₃	10.10	C₂H₂	10.18	CCl₄	10.26	AsH₃
10.03	CCl₄	10.11	AsH₃	10.19	N₂	10.27	C₂H₄
10.04	N₂	10.12	C₂H₄	10.20	O₂	10.28	C₂H₆
10.05	O₂	10.13	C₂H₆	10.21	SiH₄	10.29	PH₃
10.06	SiH₄	10.14	PH₃	10.22	NH₃	10.30	CH₄
10.07	NH₃	10.15	CH₄	10.23	Cl₂		
10.08	Cl₂	10.16	BeCl₂	10.24	H₂S		

Задания 10.01(2) ... 10.30(2)

С помощью «метода молекулярных орбиталей» установить возможно ли образование молекулы или иона и определить порядок связи

Номер задания	молекула	Номер задания	молекула	Номер задания	молекула	Номер задания	молекула
10.01	H₂⁺	10.09	N₂⁺	10.17	H₂	10.25	N₂
10.02	H₂	10.10	N₂	10.18	He₂⁺	10.26	O₂⁺
10.03	He₂⁺	10.11	O₂⁺	10.19	He₂	10.27	O₂
10.04	He₂	10.12	O₂	10.20	Li₂	10.28	O₂⁻
10.05	Li₂	10.13	O₂⁻	10.21	Be₂	10.29	F₂
10.06	Be₂	10.14	F₂	10.22	B₂	10.30	Ne₂

10.07	B₂	10.15	Ne₂	10.23	C₂		
10.08	C₂	10.16	H₂⁺	10.24	N₂⁺		

11. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТАЛЛОВ

Металлы составляют большую часть элементов Периодической системы Д.И.Менделеева. Свойства металлов весьма разнообразны. Ещё большим разнообразием характеризуются свойства соединений металлов. Большой объём материала, количественных характеристик, разнообразных и подчас сложных реакций могут вызвать определенные затруднения при проработке материала студентами, подготовке к практическим и лабораторным занятиям, зачёту и экзамену. Для обеспечения эффективной работы студентов привлекаются все возможные способы систематизации.

Во-первых, изложение проводится на основе Периодической системы элементов Д.И.Менделеева. Сопоставление свойств металлов и их соединений по периодам и группам позволяет более четко раскрыть закономерности изменения этих свойств.

Во-вторых, принимается определенная последовательность изложения, которая даст возможность студентам при необходимости самостоятельно рассматривать общие свойства и характеристики любого конкретного металла.

Последовательность изложения

I. Общая характеристика металлов.

1.1. Распределение электронов по уровням и подуровням, общие электронные формулы для конкретных групп Периодической системы.

1.2. Валентность. Максимальная валентность по правилу Гунда. Степени окисления. Степени окисления наиболее устойчивых состояний.

1.3. Краткая характеристика физических свойств металлов (плотность и температура плавления).

1.4. Электродные потенциалы. Место металлов в ряду напряжений. Общая характеристика восстановительной активности металлов.

2. Химические свойства металлов.

2.1. Взаимодействие с простыми веществами (Cl₂, O₂, C, N₂, H₂).

2.2. Взаимодействие с соединениями (вода, растворы кислот и щелочей).

3. Химические свойства соединений металлов.

3.1. Кислотно-основные свойства оксидов и гидроксидов.

3.2. Отношение соединений к воде. Растворимость и гидролиз.

3.3. Окислительно-восстановительные свойства соединений металлов.

3.4. Комплексные соединения.

Объем материала по соединениям металлов ограничен сведениями, которые необходимы для выполнения лабораторных и практических работ. Для объяснения материала используются такие понятия, как степень окисления металла, восстановительная активность, электродный потенциал и др. Поэтому привлекаются сведения по общей характеристике металлов и в ограниченном объеме – по свойствам металлов.

11.1. Валентность и степени окисления

Характер распределения электронов по уровням и подуровням в атоме имеет определяющее значение при рассмотрении общей характеристики и свойств металлов.

В соответствии с Периодическим законом "свойства элементов и их соединений находятся в периодической зависимости от заряда ядра" (от числа электронов в атоме). Общность электронной формулы для элементов одной группы определяет сходство в свойствах этих элементов. Увеличение числа заполненных уровней приводит к постепенному изменению свойств элементов (металлов) в пределах одной группы. Изменение числа электронов у элементов одного периода объясняет тенденции изменения свойств этих элементов. Приведем таблицу с указанием общих формул.

Таблица 11.1. Общие формулы распределения электронов у элементов различных групп Периодической системы

Номер группы	Общая формула распределения электронов	Номер группы	Общая формула распределения электронов
IA	ns^1	IB	$(n-1)d^{10}ns^1$
IIA	ns^2	IIB	$(n-1)d^{10}ns^2$
IIIA	ns^2p^1	IIIB	$(n-1)d^1ns^2$
IVA	ns^2p^2	IVB	$(n-1)d^2ns^2$
VA	ns^2p^3	VB	$(n-1)d^3ns^2$
VIA	ns^2p^4	VIB	$(n-1)d^4ns^2$
VIIA	ns^2p^5	VIIB	$(n-1)d^5ns^2$
VIIIA	ns^2p^6	VIII B	Fe $3d^64s^2$
			Co $3d^74s^2$
			Ni $3d^84s^2$

Для отдельных металлов распределение электронов не соответствует общим формулам ($\text{Nb } 4d^4 5s^1$, $\text{W } 5d^4 6s^2$). d- подуровень показан перед ns^2 .

Группы VIIA и VIIIA металлов не содержат, в группах IIIA-VIA лишь часть элементов является металлами. Металлы IA и IIA групп – относятся к s-элементам, IIIA-VIA групп – к p-элементам, IB-VIIB групп – к d-элементам. Из 107 элементов Периодической системы 83 являются металлами. В ряде методических пособий (учебниках) указывается разное число металлов и неметаллов (22-24). Это связано с тем, что ряд элементов по своим свойствам находятся в промежуточном положении между металлами и неметаллами. Иногда в связи с этим все элементы делят не на две, а на три группы. (Здесь термин "металл" как разновидность элемента).

Следует отличать понятия элемента и металла. Элемент (химический элемент) представляет собой совокупность атомов с одинаковым зарядом ядра (одинаковым порядковым номером в «таблице Менделеева»). Формам существования химических элементов в природе соответствуют простые вещества. Один и тот же элемент может существовать в виде нескольких простых веществ, отличающихся друг от друга составом молекул (аллотропия) или типом кристаллической решетки (полиморфизм). Число известных простых веществ превышает 500.

Металлы относят к простым веществам. Металлы (в широком смысле этого слова) – это такие простые вещества, которые обладают высокими значениями электро- и теплопроводности, отрицательным температурным коэффициентом электропроводности, способностью хорошо отражать световые волны (это объясняет блеск и непрозрачность), пластичностью.

Таким образом, термин "металл" может использоваться в двух смыслах – как разновидность элемента (в отличие от неметалла) и как разновидность простого вещества.

Валентность элементов (в том числе металлов) рассматривается также в разделе химическая связь. Ниже приводится таблица со значениями валентности в нормальном и возбужденном состояниях s- и p-элементов (IA - VIIIA группы Периодической системы) для 2-го и 3-го периодов (применительно к обменному механизму образования ковалентной связи).

Таблица 11.2. Валентность s- и p-элементов в нормальном и возбужденном состояниях для 2-го и 3-го периодов Периодической системы Д.И.Менделеева

Номер периода	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
2-й	I	0/2	I/3	2/4	3	2	I	0
3-й	I	0/2	I/3	2/4	3/5	2/4,6	I/3,5,7	0/2,4,6,8

Для последующих периодов (после 3-го) значения валентности повторяются. Следует отметить, что, как видно из таблицы, для всех металлов A-групп

(s- и p-металлы) максимальная валентность совпадает с номером группы. Иначе обстоит дело с d-металлами. Совпадение максимальной валентности с номером группы наблюдается для металлов групп IIB-VIIB и не наблюдается для групп VIIIB и IB – для металлов этих двух групп число электронов на d - подуровне превышает 5. Приведем примеры на определение максимальной валентности с учетом правила Гунда (одна из формулировок: электроны на подуровне распределяются таким образом, чтобы занять как можно больше атомных орбиталей). d- подуровень показан перед 4s².

													макс. ва- лентн.
			d					s	p				
²⁴Cr 1s²2s²2p⁶3s²3p⁶4s²	Cr	3	↑	↑	↑	↑	↑	4	↑↓				6
→													
²⁵Mn 1s²2s²2p⁶3s²3p⁶4s²	Mn	3	↑	↑	↑	↑	↑	4	↑↓				7
→													
²⁶Fe 1s²2s²2p⁶3s²3p⁶4s²	Fe	3	↑↓	↑	↑	↑	↑	4	↑↓				6
→													

Значение степени окисления d-металлов (4-й и 5-й периоды) не превышает максимальной валентности; степень окисления металла указывается со знаком "+". Остальные значения для d -металлов обычно находятся в интервале от максимального значения до +2, кроме металлов групп IB и IIIB (для группы IB – до +I). Однако не всем значениям отвечают достаточно устойчивые соединения – эти значения не указываем. Очень важно выделять значение НУСТ (наиболее устойчивой степени окисления), которое соответствует наиболее устойчивому состоянию вещества. Обычно это значение проявляется в природных соединениях элемента (металла). Как будет показано ниже, его следует учитывать при реакциях взаимодействия металла с простыми веществами и соединениями, а также при определении окислительных или восстановительных свойств соединений элемента (металла). НУСТ имеет тенденцию к изменению в пределах группы. При этом для А-групп Периодической таблицы эта тенденция проявляется в направлении уменьшения НУСТ в группе сверху вниз, а для В-групп – в направлении увеличения (исключение составляет Ag в группе IB). Значения степеней окисления, которые встречаются в распространенных достаточно устойчивых соединениях при обычных условиях, приведены в Приложении 10 (в скобках). Следует отметить, что указанная в таблице для Al степень окисления +1 проявляется в ряде соединений (AlCl, AlF), которые могут быть устойчивы лишь при высокой температуре.

Для остальных металлов степени окисления неустойчивых соединений в данной таблице не приводятся, чтобы не перегружать её информацией.

11.2. Краткая характеристика физических свойств металлов

Среди физических свойств металлов важное значение имеют плотность и температура плавления. Плотность определяется тремя показателями: размером радиуса атома, массовым числом и структурой кристаллической решетки (плотность упаковки). Определяющее значение имеет радиус атома. В периодах слева направо радиус атома в целом уменьшается. Некоторое возрастание радиуса наблюдается в конце декады и после её заполнения. Соответственно этому в периоде слева направо возрастает плотность металлов, а затем у р-металлов плотность оказывается несколько ниже (сравним 8,9 для Cu и 6 для Ga).

В группах сверху вниз плотность металлов, в общем, увеличивается, хотя бывают и отклонения от этой тенденции (например, для Be-1,86, Mg-1,74, Ca-1,54). Для d-металлов 3-й декады (6-й период) наблюдается резкое возрастание плотности (почти в 2 раза) по сравнению с плотностью металлов 2-й декады (кроме IIIB), в связи с тем, что радиусы атомов 2-й и 3-й декады в B-группах (кроме IIIB) практически одинаковы, а атомная масса различается почти в 2 раза.

Самым тяжелым металлом является осмий ($22,5 \text{ г/см}^3$). От этого металла, расположенного в середине VI периода, плотность уменьшается в периодической системе элементов в направлениях: вверх, влево и вправо. Наиболее легкие металлы легче воды (Li-0,53, Na, K).

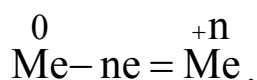
Характер зависимости температуры плавления от номера элемента в группе не одинаков для разных групп. В большинстве B-групп (IVB-VIIB) – температура плавления сверху вниз возрастает, для IB группы – практически не меняется (около 1000°C), а для IIB группы происходит инверсия, т.е. изменение характера зависимости температуры плавления на противоположный. Для этой группы температура плавления понижается. Такая же картина наблюдается для групп IA и IIA (Mg выпадает).

Для остальных групп четкой зависимости выявить не удастся (IIIB, IIIA, IVA). Отметим, что наиболее легкоплавким металлом является Hg, а наиболее тугоплавким вольфрам (3390°C) – расположен в середине VI периода; близок к нему рений (3100°C). Общая закономерность изменения температуры плавления металлов близка к закономерности изменения их плотности. От вольфрама температура плавления металлов в системе элементов уменьшается вверх, влево, вправо.

11.3. Общая характеристика восстановительной активности металлов

Восстановительная активность металлов – это наиболее характерное их свойство, проявляемое в реакциях с простыми веществами и соединениями, В

процессе реакций с участием металлов происходит изменение степени окисления металла от 0 до +n в соответствии со схемой



Таким образом, все реакции, в которых участвуют металлы, являются окислительно–восстановительными.

Количественно восстановительная активность характеризуется величиной ионизационного и электродного потенциалов. Опираясь на данные по ионизационным и электродным потенциалам, можно проследить общие тенденции изменения восстановительной активности металлов в Периодической системе. Наиболее четко проявляется тенденция снижения восстановительной способности металлов (элементов) в периодах слева направо. В левой части периодов расположены активные металлы, затем металлы меньшей активности и, наконец, неметаллы (см., например, 2-й и 3-й периоды). В группах сверху вниз восстановительная активность изменяется по-разному для А- и В-групп. В целом, на основании данных по электродным потенциалам, можно утверждать что в В-группах (кроме IIВ) сверху вниз восстановительная активность металлов снижается. Это наиболее наглядно можно себе представить по таким группам, как IV, где Cu, Ag и Au расположены в той же последовательности, что и в ряду напряжений, или IIВ (Zn и Cd расположены левее водорода, а Hg – правее). Zn расположен значительно левее меди в ряду напряжений, вытесняет медь из растворов солей; медь вытесняет ртуть. Эта пара металлов (Zn и Cu) подробно рассматривается также в гальваническом элементе Якоби–Даниэля.

Характер изменения восстановительной активности металлов, охарактеризованный значениями электродных потенциалов, в А-группах оказывается довольно сложным. Так, во IIА группе имеет место явное уменьшение значений электродных потенциалов, а следовательно и усиление восстановительных свойств. В группе IA значения для всех металлов весьма близки (находятся в пределах от -2,7 до - 3,05 В) и отражают характерную для этой группы высокую восстановительную активность каждого металла. В группе IIIА наибольшую восстановительную активность проявляет алюминий. Остальные А-группы содержат не более 2-х металлов. Сопоставление значений ионизационных потенциалов показывает более четко тенденцию роста восстановительных свойств сверху вниз в А-группе. Так и для IA и для IIА групп ионизационные потенциалы сверху вниз уменьшаются.

Задания 11.01 ... 11.30

Для заданного металла указать:

степени окисления металлов, максимальную степень окисления
и степень окисления наиболее устойчивого состояния;
температуру плавления и плотность металла;
электродный потенциал и потенциал ионизации.

Количественные характеристики металлов см. в Приложениях 10, 11, 13 и в работе [4].

11.01 ₄ Be	11.06 ₄₂ Mo	11.11 ₄₇ Ag	11.16 ₅₂ Te	11.21 ₇₂ Hf	11.26 ₇₈ Pt
11.02 ₃₈ Sr	11.07 ₁₂ Mg	11.12 ₄₈ Cd	11.17 ₂₂ Ti	11.22 ₂₄ Cr	11.27 ₇₉ Au
11.03 ₁₃ Al	11.08 ₂₈ Ni	11.13 ₄₉ In	11.18 ₂₉ Cu	11.23 ₂₅ Mn	11.28 ₈₀ Hg
11.04 ₄₀ Zr	11.09 ₂₇ Co	11.14 ₅₀ Sn	11.19 ₅₅ Cs	11.24 ₂₆ Fe	11.29 ₈₂ Pb
11.05 ₄₁ Nb	11.10 ₄₆ Sc	11.15 ₅₁ Sb	11.20 ₅₆ Ba	11.25 ₃₀ Zn	11.30 ₈₃ Bi

12. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ

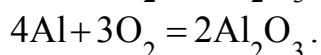
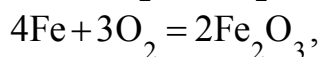
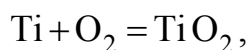
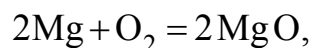
12.1. Взаимодействие металлов с простыми веществами

При взаимодействии металлов с простыми веществами последние выступают в качестве окислителей. Реакционная способность металлов зависит от их восстановительной активности, окислительной активности простого вещества и прочности (проницаемости) образующейся поверхностной пленки. Возможность протекания реакции возрастает при измельчении веществ и повышении температуры.

Мы рассмотрим реакции взаимодействия металлов с хлором (представителем галогенов), кислородом, азотом (основными компонентами воздуха), углеродом и водородом.

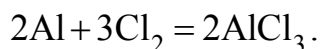
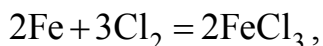
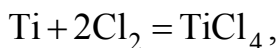
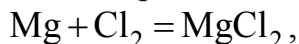
Хлор (в особенности) и кислород находятся среди наиболее энергичных окислителей. Хлор реагирует со всеми металлами, причем со многими при обычной температуре. С кислородом также реагируют почти все металлы, однако взаимодействуют менее энергично. При обычных температурах взаимодействуют щелочные и щелочно-земельные металлы, остальные – при нагревании. Как с хлором (и с остальными галогенами), так и с кислородом металлы в большинстве случаев проявляют наиболее устойчивые степени окисления (НУСТ, см. Приложение 10).

Приведем примеры реакций металлов с кислородом :



Щелочные металлы (за исключением лития) образуют с кислородом пероксиды (Na_2O_2) и супероксиды (KO_2). Очень медленно протекают реакции с кислородом металлов IVB, UVB и UIV групп даже при высокой температуре.

Примеры реакций металлов с хлором:



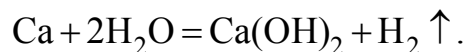
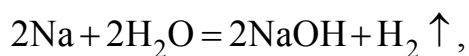
Азот взаимодействует с металлами значительно менее энергично, чем кислород и тем более хлор. Это объясняется большой прочностью молекулы азота (тройная связь). При обычной температуре взаимодействует с азотом лишь литий. Большинство металлов взаимодействуют лишь при нагревании с образованием нитридов. С азотом не реагируют металлы VIIIB, IB и IIB (кроме Zn, при 600°C — Zn_3N_2) групп, IVA, VA. Степени окисления s-металлов соответствуют их валентности. d-металлы образуют разнообразные соединения, преимущественно отвечающие формуле MeN (TiN , VN , MoN , WN). Для металлов триады железа — Me_3N (Fe_3N , Co_3N , Ni_3N); эти соединения получают косвенным путем.

Углерод взаимодействует при нагревании со всеми металлами, кроме металлов групп IB (но с Cu — Cu_2C), IIB. С металлами групп IVA и VA образуются интерметаллидные соединения. С металлами IA, IIA и IIIA-групп образуются либо метаниды (производные метана, например, Be_2C , Al_4C_3), либо ацетилениды (производные ацетилена, например, CaC_2). С d-металлами IVB–УШВ групп образуются разнообразные карбиды, которые чаще всего соответствуют формуле MeC (например, TiC , ZrC , HfC , VC , NbC , MoC , WC) для металлов триады железа и марганца: Fe_3C , Fe_2C , Co_3C , Co_2C , Ni_3C , Mn_3C .

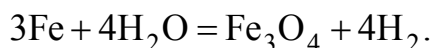
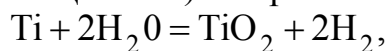
Водород непосредственно соединяется со щелочными и щелочно-земельными металлами при нагревании с образованием гидридов (NaH , CaH_2) металлы групп IB и IIB не реагируют с H_2 . Ряд d-металлов образуют гидриды нестехиометрического состава (IVB — MeH_2 , VB — MeH , Cr — CrH_2 и CrH). С повышением температуры растворимость водорода в этих металлах понижается. У остальных d-металлов, наоборот, растворимость водорода при повышении температуры возрастает.

12.2. Взаимодействие металлов с соединениями

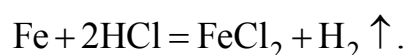
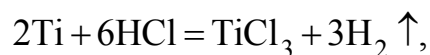
С водой непосредственно при обычной температуре взаимодействуют только щелочные и щелочноземельные металлы с образованием растворов щелочей:



Многие металлы взаимодействуют с водяным паром при нагревании (несколько сот градусов Цельсия) с образованием оксидов:



С кислотами, за исключением кислот, являющихся окислителями (например, серной концентрированной и азотной), металлы взаимодействуют с выделением водорода, если в ряду напряжений эти металлы расположены перед водородом. Наиболее характерными являются реакции с соляной кислотой и серной кислотой разбавленной:

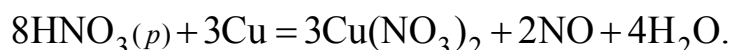
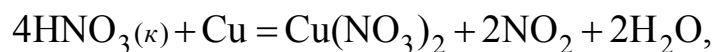
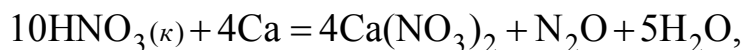


Следует отметить, что в этих случаях обычно проявляется степень окисления, которая предшествует наиболее устойчивой степени окисления (НУСТ).

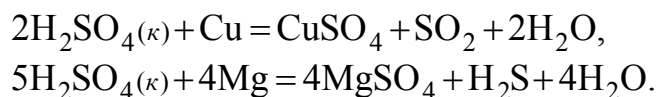
В реакциях с кислотами – окислителями металлы окисляются до НУСТ.

При взаимодействии металлов с азотной кислотой обычно одновременно протекает ряд процессов и образуется несколько продуктов восстановления. Так, при взаимодействии железа с 25%-ной азотной кислотой одновременно образуются преимущественно $\text{NH}_3(\text{NH}_4\text{NO}_3)$ и NO примерно в равных долях (около 30% каждого) и кроме того N_2 , N_2O , NO_2 . При концентрации ниже 25% образуется, преимущественно $\text{NH}_3(\text{NH}_4\text{NO}_3)$, при концентрации 40% – преимущественно NO , а при концентрации выше 50% единственным продуктом восстановления азотной кислоты является NO_2 (Н.С.Ахметов «Общая и неорганическая химия»).

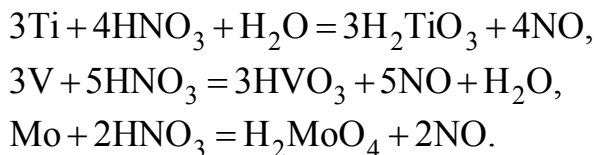
С возрастанием активности металла и уменьшением концентрации азотной кислоты степень окисления азота в продукте восстановления уменьшается. При написании уравнений в учебном процессе часто придерживаются следующих рекомендаций в отношении продуктов реакции: азотная кислота разбавленная и активные металлы – образуется $\text{NH}_3(\text{NH}_4\text{NO}_3)$, азотная кислота разбавленная и неактивные металлы (после цинка в ряду напряжений) – NO , азотная кислота концентрированная и активные металлы – N_2O , азотная кислота концентрированная и неактивные металлы – NO_2 (Н.Л.Глинка «Общая химия»).



При взаимодействии неактивных металлов с концентрированной серной кислотой продуктом восстановления является SO_2 , а при взаимодействии активных металлов могут одновременно образовываться SO_2 , S , H_2S . Обычно в последнем случае пишут уравнение реакции с H_2S .

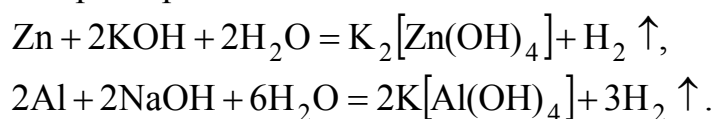


При взаимодействии d-металлов, у которых степень окисления наиболее устойчивого состояния ≥ 4 , образуются гидроксиды (обычно кислотного характера) и выделяется монооксид азота:

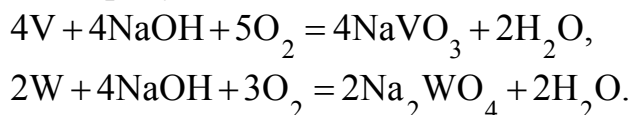


Хром пассивируется азотной кислотой, а также серной концентрированной.

Со щелочами взаимодействуют металлы, оксиды и гидроксиды которых имеют амфотерный характер:

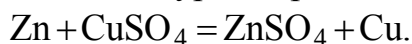


Ряд металлов, у которых наиболее характерное окислительное число > 4 , реагирует со щелочами в присутствии окислителей:



Поведение металлов в коррозионно-активных средах и образование соединений обсуждается в разделе "коррозия".

Способность металлов вытеснять другие металлы из растворов солей подробно рассматривалась в школьном курсе. Приведем один пример:



Металлы способны взаимодействовать с соединениями других металлов, вытесняя их. Это используется при получении металлов.

Задания 12.01 ... 12.30

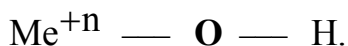
Напишите уравнения реакций взаимодействия заданных металлов (см. Задание 11): с простыми веществами (кислород, хлор, водород, углерод, азот); с соединениями (вода, растворы кислот и щелочей) [4].

13. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ

13.1 Кислотно–основные свойства оксидов и гидроксидов

Для всех указанных в таблице значений степени окисления металлы образуют оксиды и соответствующие им гидроксиды. Как те, так и другие принято подразделять на основные, амфотерные и кислотные. Характер химических свойств гидроксида зависит от того, каковы величина заряда и размер иона ме-

талла. Принято считать, что чем больше заряд иона металла и чем меньше его радиус, тем более вероятно проявление кислотных свойств у данного гидроксида металла. Это видно из следующей схемы для одной из связей MeOH



При большой величине заряда иона металла (положителен) усиливается притяжение отрицательно заряженного атома кислорода и отталкивание положительно заряженного атома водорода. В результате такого воздействия связь O-H ослабевает, что приводит к диссоциации по кислотному типу в водных растворах.

Для ионов металлов с небольшим зарядом, но большого радиуса, более характерным является проявление гидроксидом основного характера, выражающегося в отщеплении гидроксильной группы (например, NaOH , Ba(OH)_2).

Наряду с этими двумя группами гидроксидов (кислоты и основания) принято выделять группу гидроксидов с промежуточными свойствами, т.е. амфотерных гидроксидов.

Из школьного курса химии известно, что к числу сильных оснований относятся гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов. К числу достаточно сильных кислот, содержащих металлы, относятся, например:



Рассмотрим изменение характера гидроксидов по периодам и группам Периодической системы. В периодах Периодической системы слева направо для высших значений степени окисления имеет место переход от сильных оснований к слабым основаниям, затем к амфотерным гидроксидам и, наконец, к кислотам. Такой переход является характерным как для 2-го и 3-го периодов, в которых располагаются s- и p- элементы, так и для последующих, включающих d-элементы.

Для 3-го периода.

Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	Cl_2O_7
NaOH	Mg(OH)_2	Al(OH)_3	H_2SiO_3	H_3PO_4	H_2SO_4	HClO_4
Сильное основание	Слабое основание	Амфотерный гидроксид	Слабая кислота	Кислота средней силы	Сильная кислота	Сильная кислота

Для 4-го периода.

K_2O	TiO_2	V_2O_5	CrO_3	Mn_2O_7
KOH	$\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ H_2TiO_3	HVO_3	H_2CrO_4	HMnO_4
Сильное основание	Амфотерный гидроксид	Слабая кислота	Кислота средней силы	Сильная кислота

Для одного и того же металла характерно усиление кислотных свойств при увеличении значения степени окисления (при этом уменьшается радиус иона металла). Например, применительно к хрому:

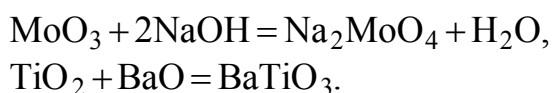
Оксид	CrO	Cr ₂ O ₃	CrO ₃
Гидроксид	Cr(OH) ₂	Cr(OH) ₃	H ₂ CrO ₄ , H ₂ Cr ₂ O ₇
Характер гидроксида	Слабое основание	Амфотерный гидроксид	Кислота средней силы

Применительно к марганцу:

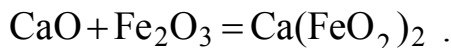
Оксид	MnO	MnO ₂	MnO ₃ , Mn ₂ O ₇
Гидроксид	Mn(OH) ₂	Mn(OH) ₄ H ₂ MnO ₃	H ₂ MnO ₄ , HMnO ₄
Характер гидроксида	Слабое основание	Амфотерный гидроксид	Кислоты

В группах s-, p- и d- элементов сверху вниз характер оксидов и гидроксидов для одинаковых значений окислительного числа смещается в сторону более основного (ослабления кислотного), так как при этом увеличивается радиус иона металла. Так, например, в группе IIA характер гидроксидов изменяется от амфотерного Be(OH)₂ к сильноосновному Ba(OH)₂, в группе VIB и VIIB происходит ослабление кислотных свойств для металлов со степенями окисления соответственно +6 и +7 (кислота H₂WO₄ слабее, чем H₂CrO₄), в группах IIB, IIIA характер гидроксидов изменяется от амфотерного до слабоосновного.

Отметим, что признаки амфотерности у d- металлов имеют и гидроксиды, в которых металл имеет окислительное число +4 (IVB-VIIB группы), +3 (триада железа) и +2 (Zn). Среди s- металлов лишь один имеет амфотерный гидроксид – Be(OH)₂. Среди p-металлов- ⁺³Al, ⁺²Sn, ⁺⁴Sn, ⁺²Pb, ⁺⁴Pb. Проявлением кислотного характера оксидов металлов со степенью окисления ≥ +4 является их способность взаимодействовать со щелочными растворами или расплавами, например:



Оксиды с признаками амфотерности способны при повышенных температурах реагировать с основными оксидами. Таким путем, например, получают ферриты:



Наличием амфотерных признаков у оксида железа (III) принято объяснять существование оксида Fe_3O_4 (или, что то же самое $\text{Fe}(\text{FeO}_2)_2$) как продукта взаимодействия FeO и Fe_2O_3 .

13.2. Отношение соединений к воде. Растворимость и гидролиз

Некоторые сведения о растворимости большого числа солей даются в известной «таблице растворимости», которая относится к ионам ряда металлов со степенями окисления +1, +2, +3. Целесообразно запомнить, что соли азотной и почти все соли уксусной кислот, а также соли ионов Na^+ , K^+ , NH_4^+ хорошо растворимы в воде. Для серной кислоты характерна малая растворимость солей ионов Ba^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} а для соляной – ионов Ag^+ , Pb^{2+} . Соли слабых кислот и слабых оснований (за исключением солей уксусной кислоты) обычно либо нерастворимы, либо подвержены полному гидролизу (прочерк – в «таблице растворимости»).

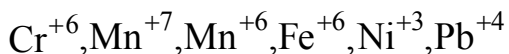
Гидролиз солей это разновидность ионообменной реакции, в процессе которой соль взаимодействует с водой. Реакция протекает в направлении, обратном реакции нейтрализации. Поэтому при гидролизе соли образуется кислота (или кислая соль) и основание (или основная соль), и обычно среда становится кислой или щелочной.

Вопросы, связанные с гидролизом солей, достаточно подробно рассмотрены в соответствующем разделе. Необходимо уметь определять характер среды (кислотная, щелочная, нейтральная, слабокислотная, слабощелочная) по типу основания и кислоты, из которых образована данная соль, а также вероятность полноты протекания гидролиза (будет ли выпадать осадок и т.д.).

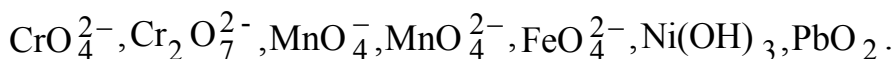
13.3 Окислительно–восстановительные свойства соединений металлов

Направление протекания окислительно-восстановительных реакций может быть определено расчетом изменения энергии Гиббса или ЭДС гальванического элемента. Однако в большом числе случаев вывод о направлении протекания окислительно-восстановительной реакции может быть сделан сопоставлением свойств окислителя и восстановителя с учетом значений степеней окисления (материал содержится также в разделах 4 и 12.2).

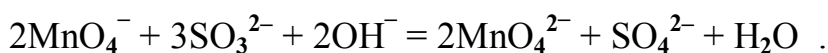
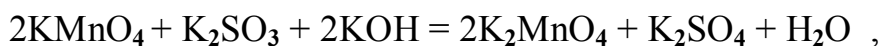
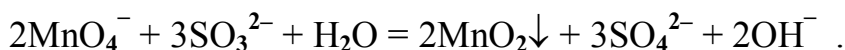
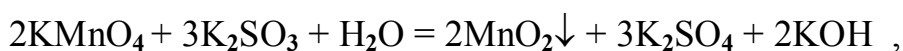
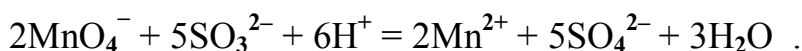
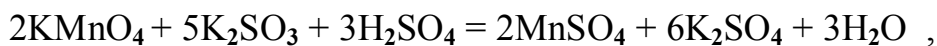
Если степень окисления металла в химическом соединении больше, чем НУСТ (наиболее устойчивая степень окисления, см. Прил. 10, 11), то такое химическое соединение обладает выраженными окислительными свойствами и способно взаимодействовать с восстановителями. Перечислим атомы металлов, соединения которых являются типичными окислителями



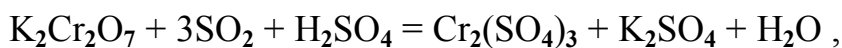
и соответствующие наиболее употребляемые соединения



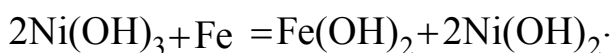
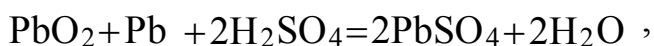
Примеры окислительно–восстановительных реакций с участием таких окислителей, как $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и KMnO_4 в соответствующих средах подробно рассмотрены в разделе «Окислительно–восстановительные реакции». Там же обсуждаются возможные продукты. Роль среды имеет большое значение. Так, для иона MnO_4^- , в зависимости от среды могут быть получены MnO_4^{2-} , (в щелочной среде), MnO_2 (в нейтральной) и Mn^{2+} (в кислой среде).



Приведем дополнительные примеры окислительно–восстановительных реакций с участием KMnO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$



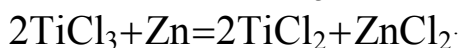
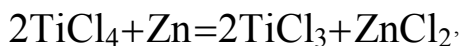
Окислительная способность таких соединений как PbO_2 и $\text{Ni}(\text{OH})_3$ используется в аккумуляторах (соответственно в свинцовом и никелевом).



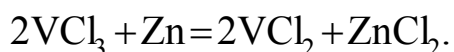
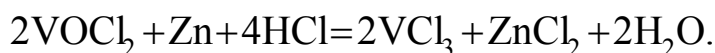
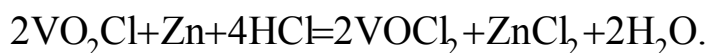
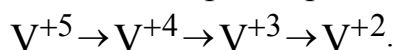
Если металл в химическом соединении проявляет окислительное число меньшее, чем наиболее характерное, то в этом случае мы имеем дело с типичным восстановителем.

К числу таких восстановителей относятся металлы IVB группы (+2,+3) и VB группы (+2, +3), Cr^{+2} , Mo^{+4} , W^{+4} , Fe^{+2} , Cu^{+} . Чаще всего в качестве примеров восстановителей используются соединения Fe^{2+} или Cu^{+} . Напомним, что и сами металлы также являются восстановителями.

При наличии достаточно сильного восстановителя соединения металлов могут проявлять окислительные свойства, не являясь характерными окислителями. В качестве примеров могут служить реакции последовательного восстановления соединений Ti^{+4} и V^{+5} с помощью металлического цинка в кислотной среде. Приведем реакции восстановления соединений титана:

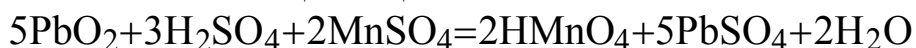


В реакциях с участием ванадия при взаимодействии с металлическим цинком в кислой среде происходит последовательный переход:



Соединения VO_2Cl и VOCl_2 называются оксосолями и образуются в результате обезвоживания основных солей.

При наличии достаточно сильного окислителя соединения металлов могут проявлять восстановительные свойства, не являясь характерными восстановителями. Рассмотрим пример получения такого весьма сильного окислителя, как перманганат-ион с помощью еще более сильного окислителя:



Приведем также пример получения еще одного типичного окислителя, каким является хромат-ион:

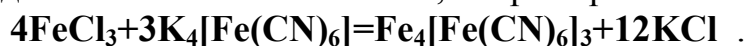


13.4. Комплексные соединения

Номенклатура, получение и общие свойства комплексных соединений рассматриваются в соответствующем разделе. В данном разделе приводятся конкретные комплексные соединения, которые используются при анализе катионов металлов и при характеристике химических свойств металлов и их соединений.

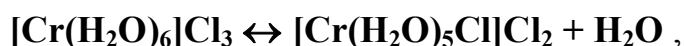
В качестве лигандов в комплексных соединениях обычно выступают H_2O , NH_3 , OH^- , Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , CNS^- . Гидроскид-ионы становятся лигандами при растворении амфотерных гидроксидов в растворах щелочей. Цианид-ионы

(CN⁻) являются лигандами в соединениях K₃[Fe(CN)₆] и K₄[Fe(CN)₆], используемых при определении ионов Fe³⁺ и Fe²⁺, например:

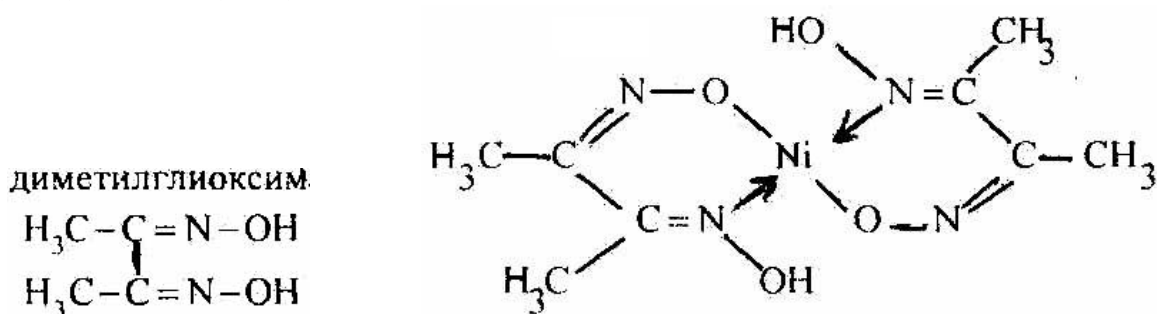


Роданид-ионы (CNS⁻) становятся лигандами в соединениях с ионами Fe³⁺ и Co²⁺ в реакциях с роданидом калия KCNS.

Следует отметить, что цвет водных растворов солей металлов часто связан с образованием аквакомплексов, таких как [Cu(H₂O)₄]²⁺ (*сине-голубой цвет*), [Cr(H₂O)₆]³⁺ (*фиолетовый*), [Ni(H₂O)₆]²⁺ (*зеленый*) и др. Цвет водного раствора может зависеть от нагревания. В этом случае анионы могут входить в состав катионного комплекса. Примером может служить изменение цвета водного раствора (*от фиолетового к голубовато-зеленому*) хлорида гексааквахрома (III) при нагревании:

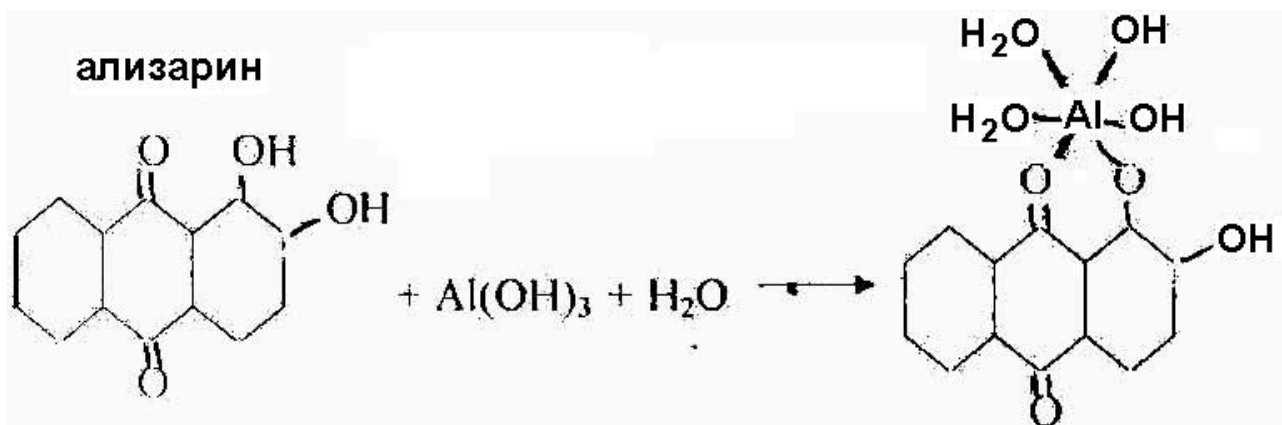


Амминокомплексные катионы также весьма характерны для двух- и трехзарядных ионов различных металлов. Примерами могут служить [Ag(NH₃)₂]⁺ (*используется при определении Ag⁺ по способности к растворению AgCl*), [Cu(NH₃)₄]²⁺, [Cr(NH₃)₆]³⁺ и т.д.



При анализе ряда ионов используют внутрикомплексные соединения. Так, при качественном анализе на ион никеля используют диметилглиоксим. В молекуле диметилглиоксима (*реактив Чугаева*) один атом водорода группы =N-OH замещается металлом, а атом азота другой такой же группы образует с атомом металла донорно-акцепторную связь. Таким образом получают внутрикомплексные соединения со многими металлами, из которых комплекс с никелем наиболее известен:

При определении иона алюминия используется ализарин. Образуется комплексное соединение ярко-красного цвета.



Задания 13.01 ... 13.30

Для соединений заданного металла (см. Задание 11):
 охарактеризуйте кислотно–основные свойства оксидов и гидроксидов;
 напишите уравнения окислительно–восстановительных реакций;
 приведите примеры комплексных соединений, например, с аммиокомплекс-
 ными катионами.

14. РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

14.1. Диссоциация слабых электролитов

Как уже отмечалось, вещества с ковалентной полярной связью в растворе способны распадаться на ионы (*электрически заряженные атомы или группы атомов*). Положительно заряженные ионы называются катионами, а отрицательно заряженные – анионами.

Процесс распада веществ на ионы в растворе носит название электролитической диссоциации. При этом, в растворе образуются ассоциаты из молекул воды и продуктов распада молекул растворенного вещества, которые называют гидратами. Таким образом, электролитическая диссоциация полярных молекул растворенного вещества в воде в общем виде может быть выражена уравнением:



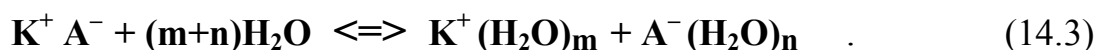
(здесь $\text{K}^+(\text{H}_2\text{O})_{\text{m}}$ и $\text{A}^-(\text{H}_2\text{O})_{\text{n}}$ – гидратированные катионы и анионы вещества КА). Однако чаще всего это уравнение приводится в упрощенном виде:



Способность вещества к распаду на ионы характеризуется степенью электролитической диссоциации (α), которая выражается отношением числа молекул, распавшихся на ионы, к общему числу молекул (*распавшихся и нераспавшихся*) растворенного вещества в растворе. Степень электролитической диссоциации тем больше, чем меньше сила связи между ионами. Последняя, в

соответствии с законом Кулона, обратно пропорциональна диэлектрической проницаемости среды (*растворителя*). Таким образом, растворители с высоким значением диэлектрической проницаемости (*в том числе вода*) способствуют увеличению степени электролитической диссоциации веществ.

При растворении в воде веществ с типично ионной связью (K^+A^-) происходит разрушение кристаллической решетки вещества и гидратация ионов:



Наличие в растворе ионов обуславливает электропроводность растворов (*которые являются проводниками второго рода*). А вещества, которые в растворах распадаются на ионы, носят название электролитов.

В зависимости от степени диссоциации в воде, электролиты делят на слабые и сильные. Раствор сильного электролита содержит ионы этого электролита и молекулы растворителя. Раствор слабого электролита содержит ионы и молекулы электролита, а также молекулы растворителя.

К сильным электролитам относят практически все соли; сильные кислоты (HNO_3 , HCl , H_2SO_4 , HBr , HJ , $HClO_4$, $HMnO_4$ и некоторые другие), а также сильные основания (*гидроксиды щелочных и щелочно-земельных металлов; т.е. все гидроксиды IА группы, плюс гидроксиды IIА группы, начиная с $Ca(OH)_2$*). К слабым электролитам относят слабые кислоты (*например, H_2CO_3 , H_2S , HCN , H_2SiO_3 и другие*), слабые основания (*например, NH_4OH*) и некоторые другие вещества (*в том числе воду*). При этом, количество сильных кислот и оснований невелико (*около десяти – как тех, так и других*), а все остальные кислоты и основания принято относить к слабым.

В растворе слабого электролита устанавливается динамическое равновесие между ионами и молекулами (14.2). При этом, константа равновесия такой реакции носит название константы диссоциации и имеет вид:

$$K_d = \frac{[K^+] \cdot [A^-]}{[KA]}, \quad (14.4)$$

где $[K^+]$, $[A^-]$ и $[KA]$ – равновесные концентрации катионов, анионов и недиссоциированных молекул слабого электролита. Константа диссоциации и степень диссоциации связаны уравнением:

$$K_d = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1 - \alpha} \quad (14.5)$$

Уравнение (14.5) выводится подстановкой в уравнение (14.4) концентраций ионов и недиссоциированных молекул, выраженных через исходную молярную концентрацию вещества (C):

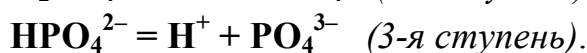
$$[K^+] = [A^-] = \alpha C, \quad [KA] = C - \alpha C = C(1 - \alpha).$$

В тех случаях, когда $\alpha \ll 1$, уравнение (14.5) принимает вид

$$K_d = \alpha^2 C. \quad (14.6)$$

Из уравнений (14.5) и (14.6) видно, что степень диссоциации слабого электролита зависит от его общей концентрации в растворе (C) и может быть вычислена для любого значения этой концентрации с использованием значений констант диссоциации (K_d) вещества, указываемых в справочниках.

Многоосновные слабые электролиты диссоциируют ступенчато. Например:



Но при этом степень диссоциации уменьшается

при переходе от 1-й ко 2-й и далее к 3-й ступени ($K_{d,1} > K_{d,2} > K_{d,3}$).

Вследствие этого, в справочниках часто указывают константу именно для 1-й ступени диссоциации электролита. Кроме того, можно показать, что произведение констант диссоциации по всем ступеням равняется общей константе диссоциации ($K_{d,общ}$).

Применительно к ортофосфорной кислоте:

$$K_{d,общ} = K_{d,1} \cdot K_{d,2} \cdot K_{d,3},$$

$$\text{где } K_{d,1} = [H_2PO_4^-] \cdot [H^+] / [H_3PO_4]$$

(при этом $[H_3PO_4]$ выражает не концентрацию кислоты, в целом,

а только недиссоциированных её молекул),

$$K_{d,2} = [HPO_4^{2-}] \cdot [H^+] / [H_2PO_4^-],$$

$$K_{d,3} = [PO_4^{3-}] \cdot [H^+] / [HPO_4^{2-}],$$

$$K_{d,общ} = [PO_4^{3-}] \cdot [H^+]^3 / [H_3PO_4].$$

В связи с диссоциацией, количество частиц в растворах электролитов возрастает, что учитывается изотоническим коэффициентом Вант-Гоффа:

$$i = 1 + \alpha (v-1),$$

(где ν – количество ионов, образующихся при диссоциации одной молекулы растворённого вещества). При этом для слабых электролитов, как правило, учитывают только 1-ю ступень диссоциации; то есть $\alpha = (K_{д,1} / C)^{1/2}$ и $\nu=2$.

14.2. Ионное произведение воды. Водородный показатель

Одной из важных характеристик водных растворов являются концентрация или активность ионов водорода, обозначаемые как $[H^+]$ или a_{H^+} соответственно. Значение этих величин принято выражать в виде так называемого водородного показателя (pH):

$$pH = -\lg a_{H^+} . \quad (14.7)$$

Подобным образом в ряде случаев выражаются и концентрации других ионов ($pOH = -\lg a_{OH^-}$, $pNa = -\lg a_{Na^+}$), а также констант равновесия химических реакций (pK).

В уравнении (14.7) использована так называемая активность ионов водорода. Напомним, что введение понятия активности вызвано тем, что константа диссоциации сохраняет постоянное значение лишь для разбавленных растворов слабых электролитов. Применительно к концентрированным растворам, значения констант равновесия изменяются при изменении концентрации. Это связано с тем, что в растворах происходят сложные взаимодействия (такие как диссоциация молекул растворенных веществ, ассоциация ионов и молекул, взаимное влияние ионов и диполей).

Активность ионов – это величина, подстановка которой вместо концентрации в выражение для константы равновесия делает его справедливым при любых концентрациях. Активность связана с концентрацией уравнением:

$$a = \gamma C . \quad (14.8)$$

Здесь γ – коэффициент активности; характеризует отличие свойств реальных растворов от идеальных (отражая наличие «посторонних» взаимодействий, которые не описываются рассматриваемой химической реакцией).

Для характеристики равновесий растворов слабых электролитов часто оказывается достаточным в уравнениях использовать вместо активности концентрацию (полагая, $\gamma=1$). Применительно же к концентрированным растворам сильных электролитов в уравнениях необходимо использовать активности.

Значения концентраций $[H^+]$ и $[OH^-]$ связаны простой зависимостью:

$$[H^+] \cdot [OH^-] = K_B , \quad (14.9)$$

где K_B носит название ионного произведения воды и является постоянной величиной при заданном значении температуры (при 22°C $K_B = 10^{-14}$).

Уравнение (14.9) легко получить, принимая во внимание, что вода является слабым электролитом ($\alpha = 1,8 \cdot 10^{-9}$ при 22°C) и диссоциирует по уравнению



При этом, выражение для константы диссоциации воды имеет вид:

$$K_D = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]} . \quad (14.11)$$

В последнем уравнении концентрация воды является величиной постоянной. Таким образом, $K_B = K_D [H_2O]$, что объясняет справедливость уравнения (14.9).

Концентрация воды $[H_2O] = 1000/18 = 55,5$ моль/л

(при температурах, близких к 20°C).

Концентрация ионов водорода и гидроксид-ионов при 22°C равна:

$$[H^+] = [OH^-] = \alpha [H_2O] = 1,8 \cdot 10^{-9} \cdot 55,5 = 1,00 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л} .$$

В соответствии с этим, в кислотных растворах $[H^+] > 10^{-7}$ моль/л, а в щелочных $[H^+] < 10^{-7}$ моль/л. Если же выразить $[H^+]$ в виде водородного показателя (14.7), то можно написать, что в нейтральной среде $pH = pOH = 7$; в кислотной среде $pH < 7$, а $pOH > 7$; в щелочной среде $pH > 7$, а $pOH < 7$.

14.3. Константа и степень гидролиза

Соль, образованная сильным основанием и сильной кислотой, не подвергается гидролизу и значение pH раствора не изменяется. Если в формуле соли содержится ион слабого электролита (катион Кат⁺ или анион Ан⁻), то протекает реакция гидролиза, что приводит к изменению pH раствора. Это объясняется тем что ион слабого электролита взаимодействует с водой. В общем случае:



Выражение для константы равновесия этих реакций имеет вид:

$$K_{An-} = \frac{[HAn] \cdot [OH^-]}{[An^-] \cdot [H_2O]} \quad (14.14)$$

$$K_{Kat^+} = \frac{[KatOH] \cdot [H^+]}{[Kat^+] \cdot [H_2O]} \quad (14.15)$$

Для характеристики реакций гидролиза применяют константу гидролиза (K_{Γ}), выражение для которой отличается от (14.14; 14.15) - отсутствует $[H_2O]$:

$$K_{\Gamma_{A_{H-}}} = [HA_n] \cdot [OH^-] / [A_n^-] \quad (14.16)$$

$$K_{\Gamma_{K_{aT+}}} = [K_{aT}OH] \cdot [H^+] / [K_{aT}^+] \quad (14.17)$$

Умножив числитель и знаменатель выражения (14.16) на $[OH^-]$, а выражения (14.17) на $[H^+]$, получаем отношение ионного произведения воды к константе диссоциации слабого электролита (соответственно слабой кислоты и слабого основания).

$$K_{\Gamma_{A_{H-}}} = K_w / K_d(\text{кислоты}) \quad (14.18)$$

$$K_{\Gamma_{K_{aT+}}} = K_w / K_d(\text{основания}) \quad (14.19)$$

Из уравнений (14.16; 14.17) можно выявить связь между K_{Γ} и степенью гидролиза соли (β - доля соли подвергшейся гидролизу, C - общая концентрация)

$$K_{\Gamma} = \beta^2 C / (1 - \beta) \quad (14.20)$$

А для малых значений β , получаем: $K_{\Gamma} = \beta^2 C$ (14.21)

При расчете $[H^+]$ по значению $K_d(\text{кислоты})$ и K_w определяют K_{Γ} , а затем используя значение C находят β по уравнению (14.20 или 14.21); $[H^+] = \beta C$. Аналогично поступают при расчете $[OH^-]$, используя $K_d(\text{основания})$.

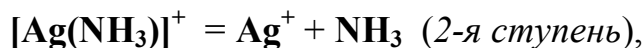
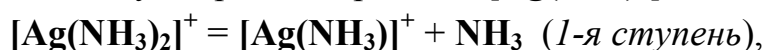
14.4. Диссоциация комплексных ионов

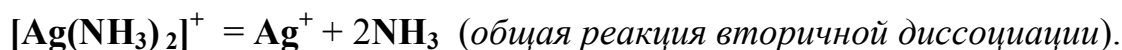
Комплексные соли распадаются на комплексный ион и противоионы внешней сферы по типу обычных солей, например:



Как отмечалось (раздел «Комплексные соединения»), между комплексообразователем и лигандами имеет место достаточно прочная ковалентная связь. Но несмотря на это, принято говорить о ступенчатой вторичной диссоциации комплексных ионов. На самом деле при этом происходит замена лигандов. Чем прочнее (устойчивее) комплексный ион, тем меньше степень диссоциации этого иона.

Применительно к реакции распада комплексных ионов константа равновесия реакции их вторичной диссоциации называется константой нестойкости комплексного иона (обратная величина носит название константы устойчивости). Так, в случае реакции распада $[Ag(NH_3)_2]^+$





выражения для соответствующих констант нестойкости имеют вид:

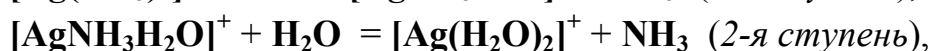
$$K_{\text{H},1} = C_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+} \cdot C_{\text{NH}_3} / C_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+},$$

$$K_{\text{H},2} = C_{\text{Ag}^+} \cdot C_{\text{NH}_3} / C_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+},$$

$$K_{\text{H,общ.}} = C_{\text{Ag}^+} \cdot (C_{\text{NH}_3})^2 / C_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}.$$

Чем меньше значение константы нестойкости, тем прочнее данный комплексный ион. Каждая последующая ступень требует большей затраты энергии и протекает в меньшей степени. Соответственно значения констант нестойкости уменьшаются по мере перехода от одной ступени к другой: $K_{\text{H},1} > K_{\text{H},2}$. Значения этих констант связаны со значением общей константы нестойкости соотношением: $K_{\text{H,общ.}} = K_{\text{H},1} \cdot K_{\text{H},2}$.

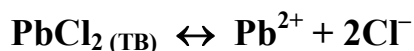
На самом деле приведенные выше уравнения реакций ступенчатого распада $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ отражают процесс последовательной замены лигандов, например для водных растворов:



14.5. Произведение растворимости малорастворимых солей

Для насыщенного раствора (*т.е. находящегося в равновесии с твёрдой фазой*) любых сильных электролитов (*например, солей*) «произведение растворимости» (**ПР**), численно равное константе полной диссоциации этих веществ, является величиной постоянной (указывается в справочниках).

Например:



ПР может быть выражено в виде константы равновесия следующим образом:

$$\text{ПР} = K_{\text{д}} = a_{\text{Pb}^{2+}} \cdot (a_{\text{Cl}^-})^2 / a_{\text{PbCl}_2} = a_{\text{Pb}^{2+}} \cdot (a_{\text{Cl}^-})^2. \quad (14.12)$$

Здесь активность PbCl_2 равна 1 потому, что это условие выполняется для любого чистого твёрдого вещества.

Для малорастворимых веществ активности их ионов, присутствующих в растворе, заменяют соответствующими концентрациями (*Поскольку значения этих концентраций малы, и соответственно, свойства таких растворов близки к идеальным*).

Приведем данные по растворимости некоторых солей (см. также приложение 3).

NO_3^-	Растворимы все соли
Cl^-	Растворимы все соли, кроме AgCl , CuCl , PbCl_2 и Hg_2Cl_2
SO_4^{2-}	Растворимы все соли, кроме BaSO_4 , SrSO_4 и PbSO_4 ; малорастворим CaSO_4
CO_3^{2-}	Из средних солей растворимы только соли натрия, калия и аммония
PO_4^{3-}	То же
Na^+ , K^+ , NH_4^+	Растворимы почти все соли

14.6. Буферные растворы

Буферными называются растворы, способные сохранять (без больших изменений) исходное значение pH даже при добавлении к ним достаточно больших количеств сильных кислот и щелочей. Они состоят из слабой кислоты (или основания) и соли этой же кислоты (или основания).

Буферирование играет важную роль в природе и технике. Так, в организме человека pH меняется очень незначительно именно вследствие буферных свойств растворов во всех системах. При проведении многих технологических процессов pH среды также поддерживают постоянным с помощью буферных систем.

В качестве примера такой системы, можно привести «ацетатный буфер», состоящий из уксусной кислоты (*слабый электролит, для которого должно сохраняться постоянное значение константы диссоциации*) и ацетата натрия (*существующего в растворе в виде смеси отдельных ионов: Na^+ и CH_3COO^-*). Конкретное значение pH такого раствора зависит от соотношения концентраций кислоты и соли. Это можно показать на следующем примере:



$$K_d = ([\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]) / [\text{CH}_3\text{COOH}] = ([\text{H}^+] \cdot c_{\text{соли}}) / c_{\text{к-ты}} ,$$

$$\text{откуда } [\text{H}^+] = (K_d \cdot c_{\text{к-ты}}) / c_{\text{соли}} ; \text{ pH} = -\lg[\text{H}^+] \quad (14.13)$$

(более строгий вывод содержится в Приложении 12).

В этом случае, при добавлении сильной кислоты, избыточное количество ионов водорода связывается солевыми ацетат- ионами в недиссоциированные молекулы кислоты до тех пор, пока добавляемое количество кислоты не превысит концентрацию соли, исходно содержащейся в буфере (*буферная ёмкость раствора по кислоте*).

В то же время, при добавлении щёлочи, избыточное количество гидроксид-ионов связывается с ионами водорода в недиссоциированные молекулы воды. После чего недостаточное количество ионов водорода в растворе дополняется до исходного за счёт диссоциации дополнительных молекул уксусной

кислоты, исходно содержащихся в буфере. И так происходит до тех пор, пока добавляемое количество щелочи не превысит концентрацию слабой кислоты, исходно содержащейся в буфере (*буферная ёмкость раствора по щелочи*).

Задания 14.01 ... 14.30

Зная константу диссоциации по 1-й ступени ($K_{д,1}$) и pH раствора слабого электролита, определить его концентрацию (*концентрация, указанная в таблице, относится к следующему заданию*)

Номер задания	Условия задания
14.01	угольная кислота; $K_{д,1}=4,3 \times 10^{-7}$; $pH=5$; $C=0,15H$
14.02	уксусная кислота; $K_{д,1}=1,8 \times 10^{-5}$; $pH=5$; $C=0,15H$
14.03	сероводородная кислота; $K_{д,1}=8 \times 10^{-8}$; $pH=5$; $C=0,15H$
14.04	угольная кислота; $K_{д,1}=4,3 \times 10^{-7}$; $pH=5,5$; $C=0,15H$
14.05	уксусная кислота; $K_{д,1}=1,8 \times 10^{-5}$; $pH=5,5$; $C=0,15H$
14.06	уксусная кислота; $K_{д,1}=1,8 \times 10^{-5}$; $pH=6$; $C=0,15H$
14.07	синильная кислота; $K_{д,1}=7 \times 10^{-10}$; $pH=5$; $C=0,15H$
14.08	гидроксид аммония; $K_{д,1}=5,5 \times 10^{-10}$; $pH=9$; $C=0,1H$
14.09	сероводородная кислота; $K_{д,1}=8 \times 10^{-8}$; $pH=4,5$; $C=0,25H$
14.10	угольная кислота; $K_{д,1}=4,3 \times 10^{-7}$; $pH=5,9$; $C=0,15H$
14.11	угольная кислота; $K_{д,1}=4,3 \times 10^{-7}$; $pH=5,6$; $C=0,35H$
14.12	уксусная кислота; $K_{д,1}=1,8 \times 10^{-5}$; $pH=4$; $C=0,35H$
14.13	сероводородная кислота; $K_{д,1}=8 \times 10^{-8}$; $pH=4$; $C=0,35H$
14.14	уксусная кислота; $K_{д,1}=1,8 \times 10^{-5}$; $pH=5,3$; $C=0,15H$
14.15	уксусная кислота; $K_{д,1}=1,8 \times 10^{-5}$; $pH=5,2$; $C=0,15H$
14.16	угольная кислота; $K_{д,1}=4,3 \times 10^{-7}$; $pH=6,1$; $C=0,15H$
14.17	синильная кислота; $K_{д,1}=7 \times 10^{-10}$; $pH=4$; $C=0,15H$
14.18	гидроксид аммония; $K_{д,1}=5,5 \times 10^{-10}$; $pH=8$; $C=0,1H$

Продолжение задания 14.01 ... 14.30	
14.19	сероводородная кислота; $K_{д,1}=8 \times 10^{-8}$; $pH=3,5$; $C=0,45H$
14.20	уксусная кислота; $K_{д,1}=1,8 \times 10^{-5}$; $pH=5,8$; $C=0,15H$
14.21	угольная кислота; $K_{д,1}=4,3 \times 10^{-7}$; $pH=3$; $C=0,45H$
14.22	уксусная кислота; $K_{д,1}=1,8 \times 10^{-5}$; $pH=3$; $C=0,45H$
14.23	сероводородная кислота; $K_{д,1}=8 \times 10^{-8}$; $pH=3$; $C=0,55H$
14.24	уксусная кислота; $K_{д,1}=1,8 \times 10^{-5}$; $pH=5,7$; $C=0,15H$
14.25	угольная кислота; $K_{д,1}=4,3 \times 10^{-7}$; $pH=5,4$; $C=0,15H$
14.26	угольная кислота; $K_{д,1}=4,3 \times 10^{-7}$; $pH=5,8$; $C=0,15H$
14.27	синильная кислота; $K_{д,1}=7 \times 10^{-10}$; $pH=4$; $C=0,15H$
14.28	угольная кислота; $K_{д,1}=4,3 \times 10^{-7}$; $pH=4,5$; $C=0,25H$
14.29	сероводородная кислота; $K_{д,1}=8 \times 10^{-8}$; $pH=5,5$; $C=0,05H$
14.30	уксусная кислота; $K_{д,1}=1,8 \times 10^{-5}$; $pH=5,9$; $C=0,15H$

Задания 14.01(2) ... 14.30(2)

Зная нормальность (C) и константу диссоциации по 1-й ступени ($K_{д,1}$) слабого электролита (см. таблицу к предыдущему заданию) определить pH и pOH раствора, степень диссоциации электролита, а также его изотонический коэффициент (pH , указанный в таблице, относится к предыдущему заданию).

Задания 14.01(3) ... 14.30(3)

По заданному значению произведения растворимости ($ПР$) малорастворимого вещества рассчитать концентрацию ионов в насыщенном растворе (моль/л)

Номер задания	Условия задания
14.01	бромид серебра; $ПР=4.8 \times 10^{-13}$
14.02	хлорат серебра $ПР=6.1 \times 10^{-5}$
14.03	хлорид серебра; $ПР=1.7 \times 10^{-10}$
14.04	иодид серебра; $ПР=8.1 \times 10^{-17}$
14.05	иодат серебра $ПР=3.0 \times 10^{-8}$
14.06	хромат серебра; $ПР=4.7 \times 10^{-12}$

Продолжение задания 14.01(3) ... 14.30(3)	
14.07	сульфат серебра; ПР = 1.2×10^{-5}
14.08	сульфид серебра; ПР = 4.2×10^{-50}
14.09	сульфат бария; ПР = 1.0×10^{-10}
14.10	карбонат кальция; ПР = 3.7×10^{-9}
14.11	сульфид серебра; ПР = 4.2×10^{-50}
14.12	гидроксид кальция; ПР = 6.1×10^{-6}
14.13	сульфат кальция; ПР = 1.7×10^{-5}
14.14	карбонат кадмия; ПР = 2.5×10^{-14}
14.15	сульфат кальция; ПР = 1.7×10^{-5}
14.16	сульфид свинца (II); ПР = 6.2×10^{-28}
14.17	хлорид свинца (II); ПР = 1.6×10^{-5}
14.18	сульфат бария; ПР = 1.0×10^{-10}
14.19	Hg_2SPR_2 ПР = 1.2×10^{-18}
14.20	карбонат кадмия; ПР = 2.5×10^{-14}
14.21	сульфат ртути (I); ПР = 6.4×10^{-7}
14.22	иодид серебра; ПР = 8.1×10^{-17}
14.23	бромид свинца (II); ПР = 4.5×10^{-6}
14.24	хлорид свинца (II); ПР = 1.6×10^{-5}
14.25	иодид свинца (II); ПР = 8.2×10^{-9}
14.26	сульфид цинка; ПР = 1.9×10^{-22}
14.27	сульфат свинца (II); ПР = 1.3×10^{-8}
14.28	сульфид свинца (II); ПР = 6.2×10^{-28}
14.29	бромид серебра; ПР = 4.8×10^{-13}
14.30	сульфид цинка; ПР = 1.9×10^{-22}

Задания 14.01(4) ... 14.30(4)

По заданным значениям концентраций слабой кислоты (*основания*) (C_K) и их соли (C_C) рассчитать рН буферного раствора, а также его ёмкость по сильной кислоте и основанию

Номер задания	буфер	C_C , мМ	C_K , мМ	Номер задания	буфер	C_C , мМ	C_K , мМ
14.01	1	0,30	0,10	14.16	1	0,30	0,60
14.02	2	0,30	0,20	14.17	2	0,30	0,10
14.03	3	0,30	0,30	14.18	3	0,30	0,20
14.04	1	0,10	0,35	14.19	1	0,10	0,30
14.05	2	0,10	0,20	14.20	2	0,10	0,35
14.06	3	0,10	0,10	14.21	3	0,10	0,20
14.07	1	0,50	0,15	14.22	1	0,50	0,15
14.08	2	0,50	0,25	14.23	2	0,50	0,25
14.09	3	0,50	0,35	14.24	3	0,50	0,35
14.10	1	0,20	0,10	14.25	1	0,20	0,30
14.11	2	0,20	0,30	14.26	2	0,20	0,40
14.12	3	0,20	0,40	14.27	3	0,20	0,45
14.13	1	0,10	0,45	14.28	1	0,10	0,50
14.14	2	0,10	0,50	14.29	2	0,10	0,55
14.15	3	0,10	0,55	14.30	3	0,10	0,60

буферные растворы (**буфер**):

1 – ацетатный ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$; $K_d=1,75 \times 10^{-5}$);

2 – фосфатный ($\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{KH}_2\text{PO}_4$; $K_d=7,11 \times 10^{-3}$);

3 – аммонийный ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$; $K_d=1,77 \times 10^{-5}$).

15. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Гальваническими элементами (ГЭ) называются устройства, позволяющие получать электрический ток, вследствие протекания в них окислительно–восстановительных химических реакций.

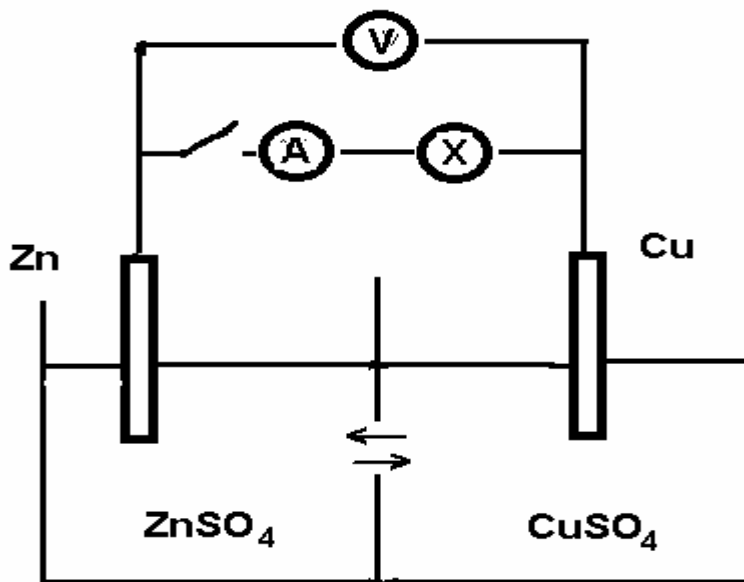
ГЭ подразделяются на «батареи» (допускающие лишь однократное использование, поскольку один из электродов в них при этом необратимо расходует-

ся) и «аккумуляторы» (способные восстанавливать работоспособность при пропускании через них электрического тока от внешнего источника в обратном направлении).

Любой ГЭ должен состоять, как минимум, из двух электродов. Максимальная разность между электрическими потенциалами которых и определяет одну из важнейших характеристик рассматриваемого ГЭ. А именно, его ЭДС (электродвижущую силу, измеряемую в Вольтах).

Второй важнейшей характеристикой ГЭ является его «ёмкость» – то максимальное количество электричества, которое ГЭ способен передать внешним по отношению к нему устройствам, пока разность между потенциалами электродов, составляющих рассматриваемый ГЭ, не станет близка к нулю (или к минимальной величине, определяемой характеристиками подключенного к нему внешнего устройства). Причем, чем больше «ёмкость ГЭ» (в соответствии с формулой $C_E = I\tau$, измеряемая в кулонах или в ампер–часах), тем этот ГЭ лучше для практического применения.

Система, собранная из двух металлических стержней (пластин и т.п.), погруженных в растворы собственных солей, представляет собой один из видов гальванических элементов. Например: Zn в растворе $ZnSO_4$ и Cu в растворе

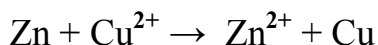
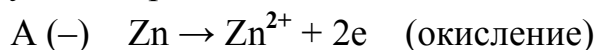


$CuSO_4$; медно–цинковый ГЭ

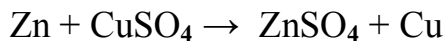
Рис. 15.1. Схема медно-цинкового ГЭ

При разомкнутой цепи вольтметр (V) показывает разность потенциалов. При замкнутой цепи показания вольтметра несколько уменьшаются, амперметр (A) показывает силу тока, величина которой зависит от сопротивления цепи (X).

При этом, масса цинка уменьшается, а концентрация Zn^{2+} возрастает; масса меди увеличивается, а концентрация Cu^{2+} снижается. При работе ГЭ имеют место следующие процессы:



(молекулярно–ионное уравнение окислительно–восстановительной реакции)



(молекулярное уравнение окислительно–восстановительной реакции).

В электрохимии окисление обычно называют анодным процессом (протекает на аноде), а восстановление – катодным процессом (протекает на катоде). Так как вольтметр показывает разность потенциалов, то на каждом стержне имеется потенциал. Поэтому в рассмотренном случае металлический стержень, погруженный в раствор, называют электродом, а потенциал – электродным.

Объяснение работы ГЭ даёт теория равновесных потенциалов, в соответствии с которой на границе металл–раствор возникает динамическое равновесие:



и при этом образуется равновесный электродный потенциал $E_{Me^{n+}/Me}$.

Электродный потенциал зависит от природы металла, температуры, концентрации Me^{n+} и пр. Эта зависимость для металлического электрода выражается уравнением Нернста:

$$E_{Me^{n+}/Me} = E_o + \frac{RT}{nF} \ln a_{Me^{n+}}, \quad (15.2)$$

где $R = 8,31$ Дж/мольК (универсальная газовая постоянная);

$F = 96485$ Кл (число Фарадея);

T – температура в Кельвинах;

n – число электронов в уравнении (15.1)

E_o – стандартный электродный потенциал (В).

Стандартные условия, при которых определяется E_o :

1) температура 298 К,

2) давление 1 атмосфера,

3) активность $a_{Me^{n+}} = 1$,

4) в качестве электрода сравнения используется стандартный водородный электрод ($T=298\text{K}$, $P_{\text{H}_2}=1\text{атм}$, $a_{\text{H}^+}=1$), для которого характерно равновесие:



(используется способность водорода адсорбироваться на поверхности платины).

Упрощенный вариант уравнения (15.2), полученный подстановкой R, F, $T=298\text{K}$ и переводом натурального логарифма в десятичный :

$$E_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = E_o + (0.059 / n) \lg a_{\text{Me}^{n+}} \quad , \quad (15.4)$$

(для низких концентраций вместо $a_{\text{Me}^{n+}}$ могут быть указаны $[\text{Me}^{n+}]$).

ЭДС гальванического элемента, состоящего из стандартных металлического электрода и водородного электрода, называют стандартным электродным потенциалом заданного металлического электрода (E_o). Например, при стандартных условиях $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76\text{ В}$, $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,34\text{ В}$.

Если для разных металлов измерить стандартные электродные потенциалы (E_o) и расположить их в порядке возрастания, то получим ряд напряжений (ряд стандартных потенциалов, Приложение 13). Слева направо в этом ряду ослабевает восстановительная способность металлов. Металл может вытеснять из растворов любой другой металл, расположенный за ним в ряду напряжений. Каждый металл, расположенный левее водорода, может вытеснять водород из растворов.

Работа гальванического элемента на основе теории равновесных потенциалов объясняется следующим образом. Разность равновесных потенциалов при отсутствии тока в цепи называется электродвижущей силой (ЭДС) ГЭ:

$$\text{ЭДС} = E_{\text{катода}} - E_{\text{анода}} \quad . \quad (15.5)$$

При замыкании цепи электроны, нарушая равновесие, переходят по внешней цепи от цинка к меди (от электрода с меньшим значением потенциала к электроду с большим значением потенциала). В то же время, на границах металл–раствор протекают компенсационные процессы, направленные на установление равновесия.

Пример. Пусть заданы полуэлементы: **Zn** в 0,1 М **Zn(NO₃)₂** и **Ag** в 0.0001 М **AgNO₃**. Стандартные электродные потенциалы соответственно равны $E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76\text{ В}$ и $E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = +0,80\text{ В}$.

1. Указать анод и катод.

2. Написать уравнения электродных процессов и реакции.

3. Вычислить ЭДС. Составить схему гальванического элемента.

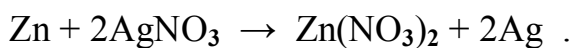
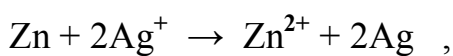
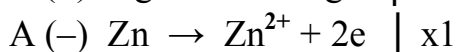
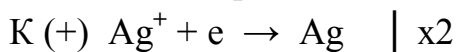
Решение. 1. Вычисляем значения электродных потенциалов полуэлементов при заданных концентрациях:

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E^0 + (0.059/2) \cdot \lg 0.1 = -0.76 + (0.059/2) \cdot (-1) = -0.76 - 0.029 = -0.79 \text{ В.}$$

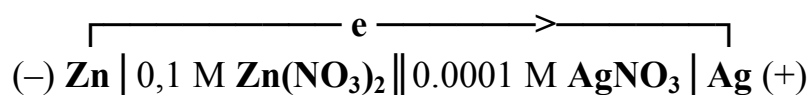
$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0.80 + (0.059/1) \cdot \lg 0.0001 = 0.80 + 0.059 \cdot (-4) = 0.56 \text{ В.}$$

Сопоставляем электродные потенциалы: $0.56 \text{ В} > -0.79 \text{ В}$. Следовательно, Ag – катод, а Zn – анод.

2. На катоде протекает катодный процесс, а на аноде – анодный:



3. ЭДС = $0.56 - (-0.79) = 1.35 \text{ В}$. Электрохимическая схема ГЭ:

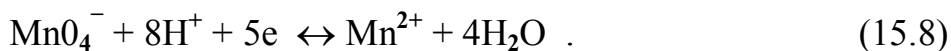


Известны следующие простейшие типы электродов: металлический, окислительно–восстановительный, газовый. Металлические электроды рассмотрены выше. Окислительно–восстановительный электрод (ОВЭ) представляет собой систему, состоящую из платиновой проволоки, погруженной в раствор, содержащий две формы одного элемента (окисленную и восстановленную).

На границе платина–раствор устанавливается равновесие:



Приведем примеры таких равновесий:



Потенциал ОВЭ определяется по общей форме уравнения Нернста:

$$E_{\text{ОК/В}} = E_o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod a_i^{v_i} (\text{окисл. форм})}{\prod a_j^{v_j} (\text{восст. форм})} \quad . \quad (15.9)$$

Упрощенный вариант уравнения (15.8) при $T=298\text{К}$:

$$E_{\text{ОК/В}} = E_o + \frac{0.059}{n} \lg \frac{\prod a_i^{v_i} (\text{окисл. форм})}{\prod a_j^{v_j} (\text{восст. форм})} \quad . \quad (15.10)$$

В уравнениях (15.9) и (15.10) a_i и ν_i – активности и стехиометрические коэффициенты для окисленной формы, а a_j и ν_j – активности и стехиометрические коэффициенты для восстановленной формы.

Применительно к (15.7):

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0.77 + 0.059 \cdot \lg ([\text{Fe}^{3+}] / [\text{Fe}^{2+}]) . \quad (15.11)$$

Применительно к (15.8):

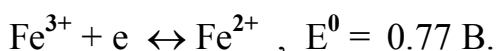
$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1.51 + (0.059/5) \cdot \lg ([\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8 / [\text{Mn}^{2+}]) . \quad (15.12)$$

Теория равновесных потенциалов даёт возможность определять направление окислительно–восстановительных реакций (ОВР). Для этого надо рассмотреть возможность протекания данной ОВР в гальваническом элементе (ГЭ). Если ОВР протекает, то ГЭ вырабатывает ЭДС. Так как $\text{ЭДС} = E_{\text{катода}} - E_{\text{анода}}$, и при этом ЭДС больше нуля, то в этом случае $E_{\text{катода}} > E_{\text{анода}}$. Таким образом следует рассмотреть катодный и анодный процессы и сопоставить их электродные потенциалы. Если выполняется условие « $E_{\text{катода}} > E_{\text{анода}}$ », то реакция протекать может. Если же вычисленное значение ЭДС меньше нуля, то реакция может протекать только в обратном направлении.

Пример. Установить возможность протекания реакции в стандартных условиях и при заданных значениях концентраций (10^{-4} М MnO_4^- , 10^{-2} М Mn^{2+} , 0.1 М H^+ , 10^{-3} М Fe^{3+} , 10^{-5} М Fe^{2+}). Схема реакции:

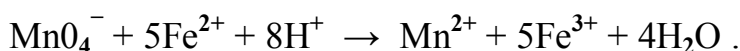
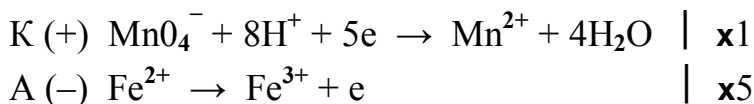


Решение. 1. Стандартные условия. Электродные процессы:



Сопоставляем стандартные электродные потенциалы: $1.51 \text{ В} > 0.77 \text{ В}$.

Следовательно, 1-й процесс – катодный, а 2-й – анодный. Складываем процессы:



Получено молекулярно–ионное уравнение ОВР. Сопоставим это уравнение и схему реакции. Устанавливаем, что реакция возможна (совпадают ионы в левых и правых частях схемы и уравнения). Записываем молекулярное уравнение ОВР:



2. При заданных концентрациях. Вычисляем равновесные потенциалы по уравнениям (15.11) и (15.12): $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0.77 + 0.059 \cdot \lg(10^{-3}/10^{-5}) = 0.89 \text{ В}$,

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1.51 + (0.059/5) \cdot \lg(10^{-4} \cdot (10^{-1})^8 / 10^{-2}) = 1.39 \text{ В}.$$

1.3 В > 0.89 В. Следовательно, как и при стандартных условиях, 1-й процесс – катодный, а 2-й – анодный. Реакция возможна.

Газовый электрод представляет собой систему, состоящую из платинированной проволоки (пластины), погруженной в раствор, содержащий окисленную или восстановленную форму элемента. Другая форма того же элемента представляет собой газ (давление которого выражено в атмосферах), который находится в равновесии с ионами противоположной формы этого элемента. Равновесие осуществляется на границе раздела фаз с участием платины. Для расчета потенциала такого электрода используется уравнение, подобное общей форме уравнения Нернста (15.9). На примере водородного электрода, в котором имеет место равновесие (15.3):

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E_o + (RT/2F) \ln(a_{\text{H}^+}/P_{\text{H}_2}) . \quad (15.13)$$

В данном случае $E_o=0$, P_{H_2} – давление водорода (атмосферы). Упрощенный вариант уравнения (15.13) при $T=298\text{K}$:

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0.059\text{pH} - 0.0295P_{\text{H}_2} . \quad (15.14)$$

Информация о некоторых промышленных элементах содержится в Приложении 14.

Задания 15.01 ... 15.30

Для заданных полуэлементов, вида $\text{Me} | \text{Me}(\text{NO}_3)_2$ (или $\text{Ag} | \text{AgNO}_3$) содержащих катионы металлов в заданных концентрациях (M1 , моль/л и M2 , моль/л) (см. таблицу 15.1 и [1]).

1. Вычислить равновесные электродные потенциалы (взяв из Приложения 13 стандартные значения потенциалов электродных реакции и приняв значения коэффициентов активности равными 1).

2. Указать анод и катод. Вычислить ЭДС. Составить схему гальванического элемента, в котором может протекать данная реакция.

Таблица 15.1

Номер задания	Me ₁	M ₁	Me ₂	M ₂	Номер задания	Me ₁	M ₁	Me ₂	M ₂
15.01	Zn	0.01	Cu	0.1	15.16	Fe	0.1	Ag	0.01

15.02	Zn	0.001	Cu	0.01	15.17	Fe	0.1	Cu	0.01
15.03	Zn	0.01	Cu	0.001	15.18	Fe	0.1	Ag	0.001
15.04	Zn	0.001	Ag	0.01	15.19	Cu	0.1	Ag	0.1
15.05	Zn	0.001	Ag	0.1	15.20	Cu	0.01	Ag	0.001
15.06	Zn	0.1	Ag	0.01	15.21	Cu	0.001	Ag	0.01
15.07	Zn	0.01	Ag	0.001	15.22	Cu	0.001	Ag	0.1
15.08	Cd	0.01	Cu	0.1	15.23	Ag	0.1	Ni	0.01
15.09	Cd	0.1	Cu	0.01	15.24	Ag	0.01	Sn	0.1
15.10	Cd	0.1	Cu	0.001	15.25	Ag	0.1	Co	0.1
15.11	Cd	0.1	Ag	0.01	15.26	Ni	0.001	Cu	0.1
15.12	Cd	0.01	Ag	0.1	15.27	Ni	0.1	Ag	0.001
15.13	Cd	0.1	Ag	0.001	15.28	Co	0.1	Cu	0.01
15.14	Fe	0.01	Cu	0.1	15.29	Cu	0.1	Cu	0.001
15.15	Fe	0.1	Ag	0.1	15.30	Cu	0.01	Cu	0.001

Задания 15.01(2) ... 15.30(2)

Для окислительно–восстановительной реакции из заданий 4.01...4.30 при условии, что концентрации всех ионов в ней равны 0,01 М:

1. Написать молекулярно–ионное уравнение реакции.
2. Изобразить схему гальванического элемента, в котором может протекать данная реакция.
3. Вычислить равновесные электродные потенциалы (взяв из Приложения 13 стандартные значения потенциалов электродных реакций)
4. Установить расчетом ЭДС, будет данная реакция протекать самопроизвольно в прямом или обратном направлении:
 - а) в стандартных условиях,
 - б) при заданных значениях концентраций(принять коэффициент активности равным 1).

16. ЭЛЕКТРОЛИЗ РАСТВОРОВ И РАСПЛАВОВ

Электролиз – это процесс протекания окислительно–восстановительной реакции под воздействием электрической энергии, поданной в систему от внешнего источника постоянного электрического тока.

При этом на одном из электродов (катод – минус) протекает восстановительный процесс; а на другом электроде (анод – плюс) – окислительный процесс. Потенциал катода смещается от равновесного в сторону отрицательных значений. А потенциал анода смещается от равновесного в сторону положи-

тельных значений. Это явление называется поляризацией электродов и зависит от концентрации раствора электролита, химической природы электрода, плотности тока и других факторов.

На каждом электроде может протекать один или больше процессов. Возможность более чем одного процесса зависит от числа видов частиц, содержащихся в системе и способных участвовать в электрохимических превращениях; плотности тока; различия в значениях потенциалов возможных электродных процессов.

В простейших расплавах присутствуют только два вида ионов электролита. **Водный раствор электролита** содержит молекулы растворителя (вода), наряду с ионами электролита. В зависимости от pH среды возможны следующие процессы с участием ионов и молекул воды:

$2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2\uparrow$ на катоде в кислой среде ($\text{pH} < 7$);

$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightarrow 2\text{OH}^- + \text{H}_2\uparrow$ на катоде в нейтральной и щелочной средах ($\text{pH} \geq 7$);

$2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e} \rightarrow 4\text{H}^+ + \text{O}_2\uparrow$ на аноде в кислой и нейтральной средах ($\text{pH} \leq 7$);

$4\text{OH}^- - 4\text{e} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2\uparrow$ на аноде в щелочной среде ($\text{pH} > 7$).

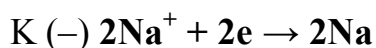
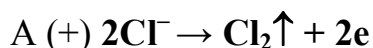
При $T=298\text{K}$ равновесные потенциалы выделения водорода на катоде и кислорода на аноде составляют: $E_{\text{H}_2} = -0.059\text{pH}$ и $E_{\text{O}_2} = 1.23 - 0.059\text{pH}$.

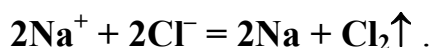
Если на одном и том же электроде возможно протекание двух и более процессов, то протекает тот, осуществление которого связано с минимальной затратой энергии. В результате на катоде восстанавливаются, в первую очередь, частицы (ионы, молекулы) с наибольшим электродным потенциалом, а на аноде окисляются частицы с наименьшим электродным потенциалом.

Приведём примеры конкретных электродных процессов.

(1) Электролиз расплава NaCl (электроды графитовые).

В системе содержатся ионы Na^+ и Cl^- , т.е. по одному виду частиц

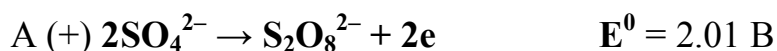




(2) Электролиз раствора Na_2SO_4 (электроды графитовые).

В растворе содержатся Na^+ , SO_4^{2-} , H_2O .

Из них два вида частиц способны участвовать в анодном процессе:



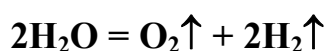
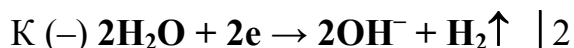
В первую очередь на аноде протекает тот процесс, потенциал которого наименьший (в данном случае – окисление воды). Разница между потенциалами вышерассмотренных анодных процессов достаточно велика. Потенциал анода смещается в сторону положительных значений, но не достигает значения потенциала процесса окисления сульфат-иона. Таким образом, на аноде окисляются только молекулы воды.

Два вида частиц способны участвовать также и в катодном процессе



В первую очередь на катоде протекает тот процесс, потенциал которого наибольший (в данном случае – восстановление воды). Разница между потенциалами этих катодных процессов также весьма велика. Поэтому щелочные металлы не могут быть выделены из водных растворов. Потенциал катода смещается в сторону отрицательных значений, но не достигает значения потенциала восстановления иона натрия.

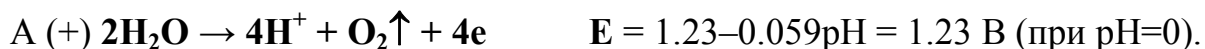
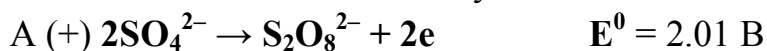
Таким образом, при электролизе раствора Na_2SO_4 с графитовыми электродами на каждом электроде протекает по одному процессу



(3) Электролиз раствора 0,5 М H_2SO_4 (анод медный, катод графитовый).

Изначально в растворе содержатся H^+ , SO_4^{2-} и H_2O .

Из них два вида частиц способны участвовать в анодных процессах:

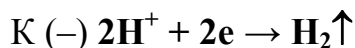
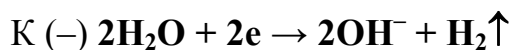


Но кроме этих двух процессов возможен также процесс ионизации меди:



Поскольку $0.34\text{В} < 1.23 < 2.01\text{В}$, то на аноде протекает ионизация меди. В результате, система постепенно обогащается ещё одним видом частиц, способных участвовать в катодных процессах, наряду с указанными ранее H^+ и H_2O .

До тех пор пока ионы Cu^{2+} не достигают катодного пространства, на катоде могут протекать только два процесса:



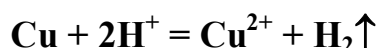
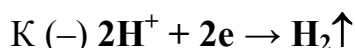
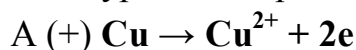
Для обоих этих процессов: $E = -0.059\text{pH} = 0.0 \text{ В}$ (при $\text{pH}=0$).

Так как среда кислая, в качестве основного в данном случае принято указывать процесс восстановления H^+ .

После поступления Cu^{2+} в катодное пространство становится возможным процесс: $\text{К (-)} \quad \text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Cu} \quad E^0=0.34 \text{ В}$.

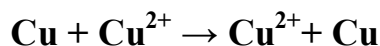
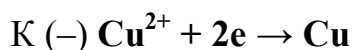
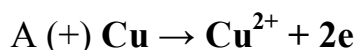
Последнее значение потенциала является наибольшим из рассмотренных. В случае присутствия в катодном пространстве всех трёх видов частиц, при высокой концентрации Cu^{2+} протекает процесс восстановления этих ионов. При низкой концентрации Cu^{2+} наряду с этим процессом протекает восстановление H^+ .

Составим уравнения реакций. До подхода Cu^{2+} в катодное пространство:



(Отметим, что вытеснение медью водорода возможно лишь в процессе электролиза. Самопроизвольно этот процесс протекать не может).

После подхода значительного количества Cu^{2+} в катодное пространство:



(то есть идет процесс перехода меди с анода на катод).

Количество реагента, которое участвует в электрохимическом превращении на электроде, может быть вычислено по уравнению, объединяющему законы Фарадея (граммы):

$$m = \frac{BMIt}{nF}, \quad (16.1)$$

где B – выход по току (доля электричества, расходуемого на данный процесс), M – молярная масса реагента (г/моль), I – сила тока (А), t – время протекания процесса (с), n – число электронов, участвующих в элементарном акте элек-

тродного процесса, F – число Фарадея ($F = 96485$ Кл; если τ выражено в часах, то $F = 26.8$ А·ч).

Уравнение (16.1) применимо к любому электродному процессу; в том числе, к процессам, протекающим при электролизе, работе гальванического элемента, электрохимической коррозии.

Задания 16.01 ... 16.30

Для случая электролиза раствора вещества А при рН=5 (табл. 16.1):

1. Написать уравнения процессов на аноде и катоде;
2. Составить молекулярно-ионные и молекулярные уравнения реакций;
3. Вычислить количество веществ, образующихся на аноде и катоде (в граммах, молях, моль-эквивалентах).

Таблица 16.1.

Номер задания	Вещ-во А	анод	катод	I, А	τ	V_A	V_K
16.01	SnSO ₄	гр.	Sn	2.68	1 ч	1.0	0.9
16.02	CuSO ₄	Cu	гр.	9.65	100 с	1.0	1.0
16.03	ZnSO ₄	гр.	Zn	96.5	1 с	1.0	0.7
16.04	ZnSO ₄	Zn	гр.	100	26.8 ч	0.8	0.7
16.05	SnSO ₄	Sn	гр.	1	0.268 ч	0.8	0.9
16.06	CoSO ₄	Co	Co	10	2.68 ч	0.6	0.7
16.07	CuSO ₄	Cu	гр.	100	2.68 ч	1.0	1.0
16.08	FeSO ₄	Fe	Fe	100	26.8 ч	0.9	0.8
16.09	Pb(NO ₃) ₂	гр.	гр.	10	0.268 ч	1.0	0.7
16.10	ZnSO ₄	гр.	Zn	0.965	200 с	1.0	0.5
16.11	Cu(NO ₃) ₂	гр.	гр.	10	2.68 ч	1.0	1.0
16.12	AgNO ₃	Ag	Ag	26.8	10 ч	1.0	1.0
16.13	H ₂ SO ₄	Ni	Ni	0.268	100 ч	0.7	0.8
16.14	K ₂ SO ₄	гр.	гр.	10	96.5 с	1.0	1.0
16.15	NiSO ₄	гр.	гр.	96.5	10 с	1.0	0.6
16.16	CdSO ₄	Cd	Cd	965	10 с	0.5	0.5

16.17	CdSO ₄	гр.	гр.	9.65	10 с	1.0	0.5
16.18	FeSO ₄	Fe	гр.	26.8	10 с	0.8	0.5
16.19	CdSO ₄	Cd	Cd	2.68	1 ч	0.6	0.7
16.20	CuCl ₂	Cu	Fe	15	10 с	1.0	1.0
16.21	CuSO ₄	Cu	Fe	15	10 с	1.0	1.0
16.22	H ₂ SO ₄	Zn	Fe	10	10 с	0.5	0.8
16.23	CuSO ₄	Cu	Fe	10	10 с	0.8	1.0
16.24	Cr ₂ (SO ₄) ₃	гр.	Fe	15	10 ч	1.0	0.8
16.25	CrCl ₃	Cu	Fe	15	1.5 ч	0.9	1.0
16.26	CuSO ₄	Cu	Fe	15	1.5 ч	1.0	1.0
16.27	HCl	Zn	Fe	10	1.5 ч	0.5	0.5
16.28	Na ₂ SO ₄	Cu	Fe	10	1.5 ч	1.0	1.0
16.29	H ₂ SO ₄	гр.	гр.	25	1 ч	1.0	1.0
16.30	AgNO ₃	Ag	Fe	15	2.5 ч	1.0	1.0

Примечания: «гр.» – графит; τ – время электролиза; I – сила тока (А), V_A и V_K – выход по току на аноде и катоде.

17. ЭЛЕКТРО–ХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

Коррозия – это разрушение металла под физико–химическим воздействием окружающей среды. Если средой является раствор электролита, то в этом случае протекает электро-химическая коррозия (ЭХК).

Различные участки металлической поверхности отличаются значениями электродных потенциалов, что связано с химической или структурной неоднородностью самих поверхностей и различием концентраций ингредиентов, содержащихся в растворе (главным образом, кислорода и H^+). На участках с относительно низкими значениями потенциала поверхности протекают анодные процессы, а на участках с более высокими значениями потенциала – катодные процессы. В связи с этим, принято говорить об анодных и катодных участках поверхности металла (сплава).

Условие возможности ЭХК металлических конструкций и деталей

$$E_K > E_{Me} \text{ или } E_K - E_{Me} > 0, \quad (17.1)$$

где E_{Me} – равновесный потенциал анодных участков металла, из которого изготовлена деталь (то же, что и $E_{Me}^{n+/Me}$);

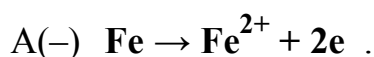
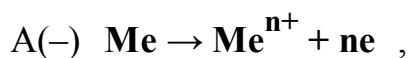
E_k – равновесный потенциал катодных участков (В).

Разность между значениями этих электродных потенциалов соответствует ЭДС микрогальванических пар. Вся выделяющаяся энергия химической реакции в этих гальванических парах рассеивается в виде тепла в окружающей среде:

$$\text{ЭДС} = E_k - E_a > 0 \quad . \quad (17.2)$$

Процесс ЭХК представляет собой совокупность двух взаимосвязанных полуреакций одновременно протекающих на поверхности металлов.

На анодных участках при ЭХК протекают процессы ионизации металлов сплава. В большинстве случаев детали и конструкции станков изготавливают из сплавов на основе железа.



На катодных участках протекают процессы, характер которых зависит от присутствия в окружающей среде кислорода и величины pH.

1. Катодные процессы в присутствии кислорода (приводят к коррозии с кислородной деполяризацией):



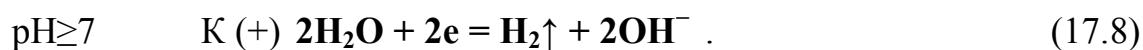
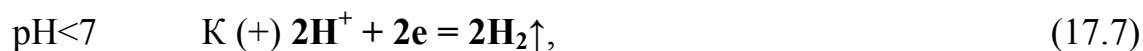
Равновесный потенциал для этих процессов

$$E_{k1} = 1,23 - 0,059\text{pH} + 0,0147\lg P_{\text{O}_2} \quad (17.5)$$

или упрощенно (при давлении кислорода 1 атм)

$$E_{k1} = 1,23 - 0,059\text{pH} \quad . \quad (17.6)$$

2. Катодные процессы при отсутствии кислорода (приводят к коррозии с водородной деполяризацией):



Равновесный потенциал этих процессов

$$E_{k2} = -0,059\text{pH} - 0,0295\lg P_{\text{H}_2} \quad (17.9)$$

или упрощенно (при давлении водорода 1 атм)

$$E_{K2} = -0,059 \text{pH} \quad (17.10)$$

В соответствии с соотношением (17.1) возможно 3 случая поведения металлов.

$$1. \quad E_{Me} > E_{K1} > E_{K2} \quad (17.11)$$

В этом случае металлы не подвергаются коррозии (например, Au, Pt - зона I)

$$2. \quad E_{K1} > E_{Me} > E_{K2} \quad (17.12)$$

В этом случае возможна коррозия металла с кислородной деполяризацией (например, Cu - зона II).

$$3. \quad E_{K1} > E_{K2} > E_{Me} \quad (17.13)$$

В этом случае возможна коррозия металла с водородной деполяризацией (например, Zn в кислой среде - зона III). Возможна также коррозия с кислородной деполяризацией (например, в нейтральной среде).

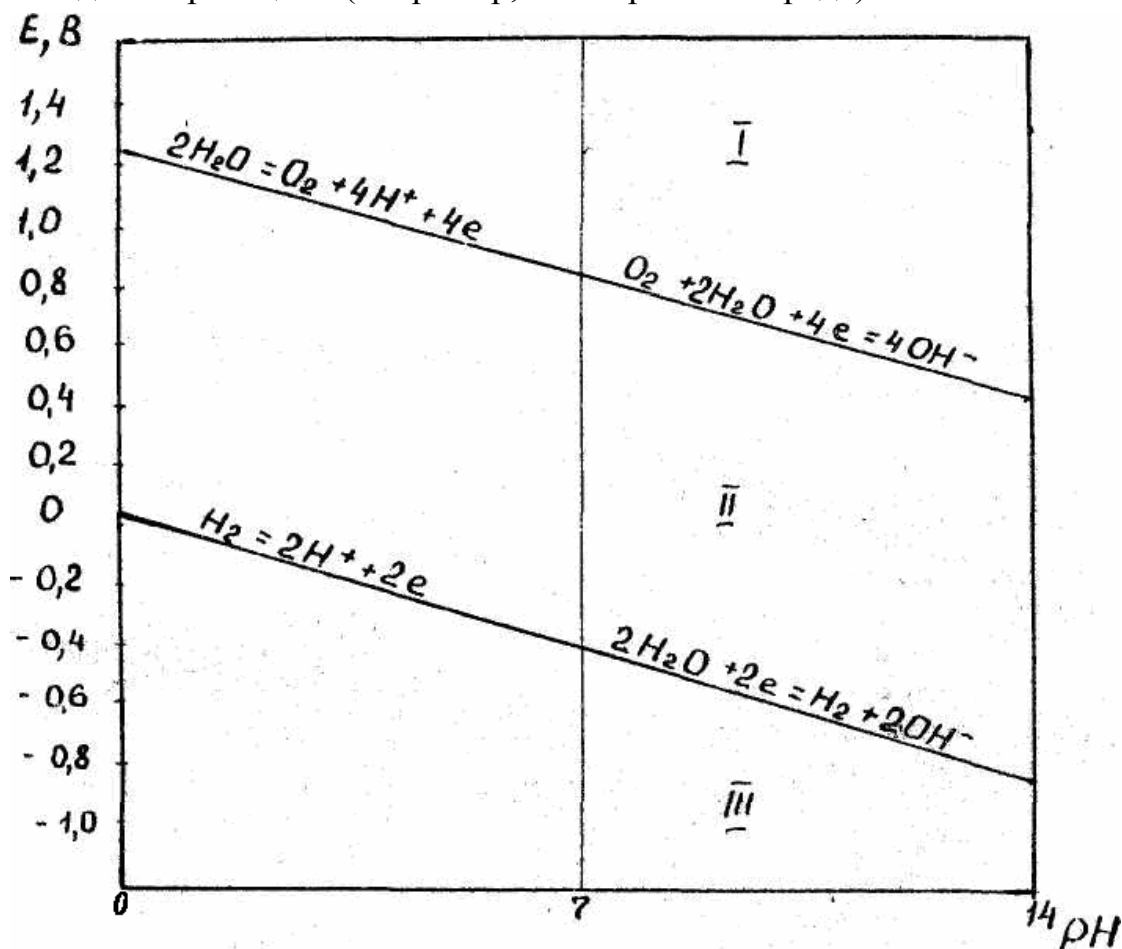
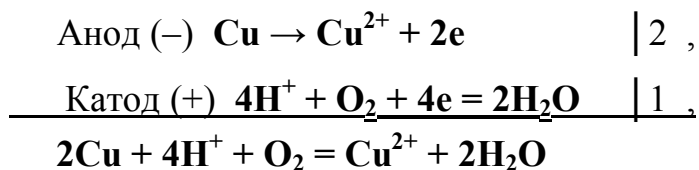


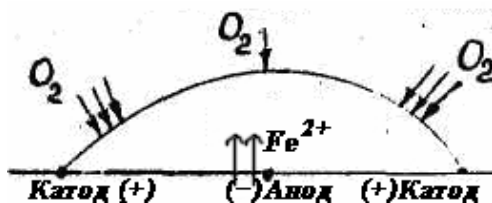
Рис. 17.1. Зависимость равновесного потенциала катода (E) от pH для водных растворов при $25^\circ C$

На диаграмме $E - pH$ (рис.17.1) три рассмотренных случая отвечают трем зонам, отделенным одна от другой линиями $E = f(pH)$.

Для получения уравнения реакции, протекающей при коррозии металла, необходимо сложить уравнения анодного и катодного процессов. Так, например, при коррозии меди в кислой среде протекают процессы:

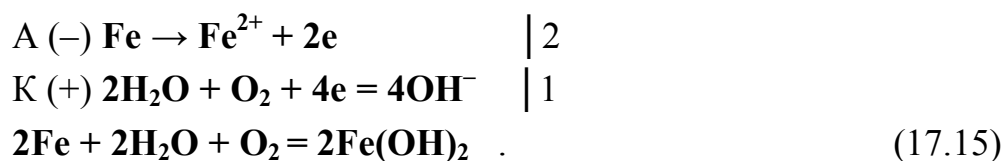


Коррозия поверхностных участков станков и сопряженных с ними гидравлических систем связана с появлением на этих участках капель воды или раствора электролита и представляет собой пример «мокрой» атмосферной коррозии. В случае коррозии железа под каплей электролита, доступ кислорода в каплю лучше по ее краям, чем по центру. Поэтому в центре капли содержание кислорода оказывается ниже, тогда как периферия капли находится в условиях относительного избытка кислорода. В результате в центре капли потенциал поверхности металла оказывается ниже, что соответствует анодному участку, на котором протекает коррозия железа. Катодный участок располагается по краям капли.

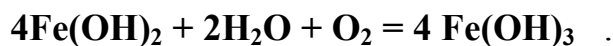


$$E_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = E^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{P_{\text{O}_2}}{C_{\text{OH}^-}^4} \quad (17.14)$$

Из уравнений (17.5) и (17.14) видно, что с увеличением давления (и следовательно, концентрации) кислорода возрастает потенциал поверхности металла. Сложением уравнений анодного и катодного процессов получаем уравнение реакции, протекающей при коррозии:



В нейтральной среде $\text{Fe}(\text{OH})_2$ неустойчив и легко переходит в $\text{Fe}(\text{OH})_3$ под действием кислорода воздуха и воды:



Значения потенциалов анодных и катодных участков отличаются от стандартных и могут быть вычислены при подстановке в уравнение Нернста концентраций ионов железа (II) и гидроксид-ионов, определяемых исходя из произведения растворимости гидроксида железа (II).



$$\text{ПР} = [\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 \quad (17.17)$$

Из уравнения (17.17) следует: $[\text{Fe}^{2+}] = X$; $[\text{OH}^-] = 2X$; $\text{ПР} = X \cdot (2X)^2 = 4X^3$.

Значение $\text{ПР}_{\text{Fe}(\text{OH})_2} = 7,9 \cdot 10^{-16}$; $X = [\text{Fe}^{2+}] = 5,82 \cdot 10^{-6}$ моль/л;

$[\text{OH}^-] = 2X = 1,164 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = -\lg(1,164 \cdot 10^{-5}) = 4,93$;

$$\text{pH} = 14 - 4,93 = 9,07.$$

Потенциал анодных участков:

$$E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = E^0 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg[\text{Fe}^{2+}] = -0,44 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg(5,82 \cdot 10^{-6}) = -0,60 \text{ В}$$

Потенциалы катодных участков,

применительно к кислородной и водородной деполяризации:

$$E_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = 1,23 - 0,059 \cdot \text{pH} = 1,23 - 0,059 \cdot 9,07 = 0,70 \text{ В},$$

$$E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} = -0,059 \cdot \text{pH} = -0,059 \cdot 9,07 = -0,53 \text{ В}.$$

Сопоставляя вычисленные значения потенциалов, получаем соотношение близкое к (17.13), причем потенциал анодного участка практически совпадает с $E_{\text{K}2}$:

$$E_{\text{K}1} > E_{\text{K}2} > E_{\text{Me}}$$

$$0,70 \text{ В} > -0,53 \text{ В} > -0,60 \text{ В}.$$

Кинетическая оценка коррозионной стойкости металла основана на опытных данных. Из научных исследований и практического опыта известно, что при одинаковой химической активности различные металлы ведут себя по разному. Некоторые химически активные металлы (хром, титан, алюминий, магний) при определенных условиях проявляют большую коррозионную устойчивость. Объясняется это тем, что одни металлы (хром, титан) легко пассивируются, а другие (алюминий, магний) покрываются плотной газо- и водонепроницаемой пленкой.

При коррозии железа образуются пористые газо- и водопроницаемые пленки, состоящие из гидроксидов и оксидов переменного состава. Поэтому сплавы на основе железа без соответствующих легирующих добавок или без надежного покрытия нельзя применять, в частности, при изготовлении лопаток паровых и газовых турбин.

Защита конструкций, входящих в гидравлическую систему, производится разными методами. Рассмотрим основные направления.

Одним из них является уменьшение агрессивности коррозионной среды. С этой целью отдается предпочтение таким составам раствора электролита, которые содержат пассивирующие ионы взамен активизирующих. К числу ионов, вызывающих пассивацию металла и замедляющих его коррозию, относятся нитраты, которые в отдельных случаях успешно применяются при электрохимической обработке, а также хроматы, образующиеся в процессе ЭХО. Анионы хлора, в отличие от нитратов, относятся к числу активизирующих ионов, и коррозия металлов в растворах хлоридов протекает особенно быстро. Поэтому при применении хлоридов защита конструкций от коррозии имеет большое практическое значение. Для уменьшения скорости коррозии в раствор электролита добавляют органические ингибиторы (тиомочевину, уротропин, производные аминов). Этот метод защиты применим для изолированных объемов.

Второе направление – применение легированных сплавов. Используется при изготовлении баков и труб гидравлической системы, деталей насосов, перекачивающих раствор электролита. Применяется на стадии проектирования.

Третье направление – нанесение покрытий. Широко используется для защиты оборудования. Все наружные поверхности деталей и конструкций защищают от коррозии путем нанесения лакокрасочных, керамических, эмалевых и металлических покрытий. Внутренние поверхности труб обычно защищают полимерными покрытиями.

Существует также два вида электрозащиты. Протекторная электрозащита основана на принципе работы гальванического элемента. Протектор, изготовленный из металла с большим отрицательным электродным потенциалом (магний, алюминий, цинк), присоединяют к защищаемой стальной конструкции, находящейся в постоянном контакте с раствором электролита. На поверхности протектора происходит анодное растворение металла. Защищаемая конструк-

ция является катодом. На её поверхности происходит восстановительный процесс.

Вторым видом электрозащиты является устройство, работающее по принципу электролиза. С этой целью вблизи от конструкции в электропроводящей среде устанавливается вспомогательная деталь, изготовленная из малолегированной стали. Эта деталь и защищаемая конструкция подключаются к выпрямителю таким образом, чтобы защищаемая деталь являлась катодом, а вспомогательная деталь – анодом.

Задания 17.01 ... 17.30

Для заданной системы из двух металлов, находящейся в коррозионной среде, написать уравнения анодного и катодного процессов и уравнение химической реакции с учётом pH водной среды и наличия (или отсутствия) кислорода.

Номер задания	Система	pH	O ₂	Номер задания	Система	pH	O ₂
17.01	Fe–Zn	4	+	17.16	Fe–Sn	9	+
17.02	Fe–Zn	4	–	17.17	Zn–Cu	9	–
17.03	Fe–Sn	4	+	17.18	Zn–Cu	9	+
17.04	Fe–Sn	4	–	17.19	Sn–Cu	9	–
17.05	Zn–Cu	4	+	17.20	Sn–Cu	9	+
17.06	Zn–Cu	4	–	17.21	Fe–Cu	9	+
17.07	Sn–Cu	4	+	17.22	Fe–Cu	9	–
17.08	Sn–Cu	4	–	17.23	Fe–Ni	9	+
17.09	Fe–Cu	4	+	17.24	Fe–Ni	9	–
17.10	Fe–Cu	4	–	17.25	Zn–Ni	4	+
17.11	Zn–Sn	4	–	17.26	Zn–Ni	4	–
17.12	Zn–Sn	4	+	17.27	Cu–Ni	9	+
17.13	Fe–Zn	9	–	17.28	Cu–Ni	9	–
17.14	Fe–Zn	9	+	17.29	Sn–Ni	4	+
17.15	Fe–Sn	9	–	17.30	Sn–Ni	4	–

18. КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ПЕРЕСЧЕТЫ

Концентрацию раствора можно выразить различными способами. Чаще всего используются следующие: процентная массовая, молярная, нормальная,

моляльная концентрация, молярная или массовая доля, титр раствора. Приведем определения.

Процентная массовая концентрация показывает количество граммов вещества, содержащееся в 100 г раствора. Обозначается X . Часто используют упрощенные названия: процентная концентрация, процентное содержание.

Массовая доля показывает, какую часть (долю) составляет масса растворенного вещества от общей массы раствора. Обозначается $x = X/100$.

Молярная концентрация (молярность) показывает количество молей вещества, содержащееся в одном литре раствора. Обозначается C_m или M .

Нормальная концентрация (нормальность) показывает количество моль-эквивалентов вещества (грамм-эквивалентов, молярных масс-эквивалентов), содержащееся в одном литре раствора. Обозначается C_n или N .

Моляльная концентрация (моляльность) показывает количество молей вещества, содержащееся в одном килограмме растворителя. Обозначается C_m или m .

Молярная доля показывает, какую часть (долю) составляет число молей растворенного вещества от общего числа молей, содержащихся в растворе. Обозначается N .

Титр раствора показывает количество граммов вещества, содержащееся в 1 мл раствора. Обозначается T .

Выбор способа выражения концентрации определяется конкретной задачей, которую требуется решить.

При приготовлении растворов для технологических целей обычно исходят из массовой процентной концентрации.

При вычислении давления пара над раствором используют молярные доли, при вычислении осмотического давления – молярную концентрацию, при вычислении температуры кипения и температуры замерзания растворов – моляльную концентрацию. Это объясняется тем, что отмеченные характеристики растворов связаны с соответствующими способами выражения концентрации сравнительно простыми формами зависимости.

При стехиометрических расчетах реакций с участием растворов удобнее использовать нормальную концентрацию. В химической реакции участвуют одинаковые количества эквивалентов реагирующих веществ. В соответствии с приведенным выше определением нормальной концентрации число эквивален-

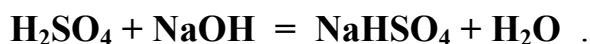
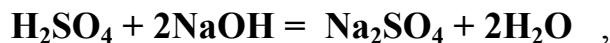
тов реагирующего вещества равно произведению объема раствора на нормальную концентрацию этого вещества. Поэтому можно записать:

$$V_1 \cdot N_1 = V_2 \cdot N_2 , \quad (18.1)$$

где V_1 и V_2 – объемы растворов с концентрациями N_1 и N_2 , соответственно.

С помощью уравнения (18.1) можно вычислить концентрацию вещества в растворе известного объема, который требуется для реакции с определенным количеством грамм–эквивалентов другого вещества. Таким образом определяется концентрация в методе объёмного титрования. Нормальная концентрация веществ указывается на химической посуде, в которой хранятся растворы, используемые при объемном титровании (например: 0,1 Н – децинормальный раствор).

Довольно часто вместо нормальной концентрации на химической посуде указывают молярную концентрацию (2 М – двухмолярный раствор, 0,01 М – сантимолярный). Так поступают в тех случаях, когда раствор какого-либо соединения характеризуется различной нормальностью для разных реакций. Примером может служить использование 1 М раствора серной кислоты в следующих реакциях:



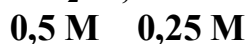
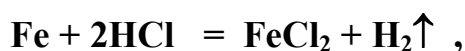
В первом случае раствор H_2SO_4 следует рассматривать как двунормальный, а во втором – как однонормальный.

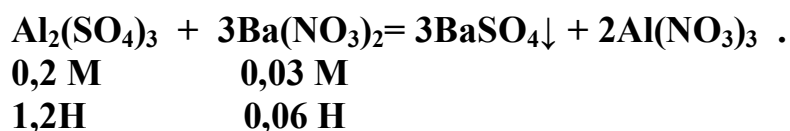
Перевод молярной концентрации соединения в нормальную и наоборот осуществляется весьма просто, если при этом подразумевается конкретная реакция:

$$N = nM , \quad (18.2)$$

где n – число грамм–эквивалентов в одном моле.

Приведем ещё примеры с указанием молярной и нормальной концентраций соединений:





Несколько сложнее выполнять пересчеты между другими способами выражения концентрации. В тех случаях, когда такие расчеты вызывают затруднения, можно рекомендовать следующую последовательность действий:

1. Представление данных в виде масс или количеств молей растворенного вещества и растворителя (если количество раствора не указывается, то принимается 1л раствора или 1кг растворителя).
2. Расчет концентраций в точном соответствии с определениями (последние приведены ранее).

Пусть, например, требуется вычислить моляльную концентрацию трехмолярного раствора серной кислоты (плотность 1,2 г/см³).

Будем считать, что имеется 1л раствора.

В нем по условию содержится 3 г-моля серной кислоты – что составляет $3 \cdot 98 = 294$ г.

Масса раствора: $1,2 \cdot 1000 = 1200$ г,

масса растворителя: $1200 - 294 = 906$ г.

В соответствии с формулировкой моляльной концентрации, количество молей растворенного вещества следует разделить на число кг растворителя ($3 : 0,906 = 3,31$ моль / кг растворителя).

18.2. Упражнения

18.2.1. Для электрохимической обработки деталей используется 25 процентный раствор нитрата натрия. Какое количество нитрата натрия следует взять для приготовления 300 кг раствора?

Решение. В соответствии с определением, массовая процентная концентрация (**X**) показывает сколько процентов составляет масса растворенного вещества (**g₂**) от массы раствора (**G = g₂ + g₁**, где **g₁** – масса растворителя), т.е.

$$\begin{aligned}
 X &= (g_2 / G) \cdot 100, \\
 g_2 &= \frac{X \cdot G}{100} = \frac{25 \cdot 300}{100} = 75 \text{ кг}
 \end{aligned}
 \tag{18.3}$$

18.2.2. В щелочных аккумуляторах используется 20 процентный раствор гидроксида калия. Какое количество KOH нужно взять для приготовления 1,5 м³ 20 процентного раствора ($\rho = 1175 \text{ кг/м}^3$) ?

Решение. В соответствии с определением массовой процентной концентрации и уравнением (18.3): $g_2 = X \cdot G / 100$
 Масса раствора $G = V\rho$ (где V – объем раствора, ρ – его плотность).

$$g_2 = \frac{X \cdot V \cdot \rho}{100} = \frac{20 \cdot 1,5 \cdot 1175}{100} = 352 \text{ кг} \quad (18.4)$$

18.2.3. Вычислить молярность и нормальность 49 процентного раствора серной кислоты ($\rho = 1390 \text{ кг/м}^3$).

Решение. В соответствии с определением, молярная концентрация показывает число молей вещества (n_2), содержащегося в 1 л раствора, т.е.

$$M = n_2 / V \quad (18.5)$$

Для того, чтобы определить n_2 , необходимо вычислить массу растворенного вещества g_2 . Это может быть сделано с использованием уравнения (18.4),

$$n_2 = \frac{g_2}{\mu} = \frac{X \cdot V \cdot \rho}{100 \cdot \mu}, \quad (18.6)$$

где μ – молярная масса. После чего, из уравнений (18.5) и (18.6) получаем

$$M = \frac{X \cdot V \cdot \rho}{100 \cdot \mu \cdot V} = \frac{X \cdot \rho}{100 \cdot \mu}, \quad (18.7)$$

$$M = (49 \cdot 1390) / (100 \cdot 98) = 6,95 \text{ моль/л.}$$

1 моль H₂SO₄ содержит 2 г-экв, поэтому $N = 2M = 2 \cdot 6,95 = 13,9 \text{ г-экв/л.}$

18.2.4. Вычислить процентное содержание H₂SO₄ в 10 Н растворе ($\rho = 1290 \text{ кг/м}^3$).

Решение. Соотношение между процентной и молярной концентрациями определяется выражением (18.6). 1 моль H₂SO₄ содержит 2 г-экв (т.е. $N = 2M$),

поэтому $N = \frac{2 \cdot X \cdot \rho}{100 \cdot \mu}$, откуда $X = \frac{100 \cdot N \cdot \mu}{2 \cdot \rho} = \frac{100 \cdot 10 \cdot 98}{2 \cdot 1290} = 38\%$.

18.2.5. Какой объем 2 Н раствора соляной кислоты можно нейтрализовать прибавлением 400 см³ 0,5 Н раствора гидроксида натрия?

Решение. $V_{HCl} = \frac{V_{NaOH} \cdot N_{NaOH}}{N_{HCl}} = \frac{400 \cdot 0,5}{2} = 100 \text{ см}^3$.

18.2.6. На нейтрализацию раствора, содержащего 0,25 г H₂SO₄ потребовалось 50 мл раствора гидроксида натрия. Определить нормальность и титр раствора гидроксида натрия.

Решение. В соответствии с определением, нормальная концентрация показывает число грамм-эквивалентов вещества, содержащегося в 1 л раствора,

$$\text{т.е. } N = \frac{\text{число грамм-эквивалентов растворенного вещества}}{\text{число литров раствора}}.$$

Число грамм-эквивалентов реагирующих веществ

(в данном случае NaOH и H₂SO₄) одинаково.

Это число можно определить из данных по H₂SO₄: 0,25/49 = 0,0051 г-экв;

искомое значение нормальности N = 0,0051 / 0,050 ≈ 0,102 г-экв/л.

В соответствии с определением, титр раствора:

$$T = \frac{\text{число граммов растворенного вещества}}{\text{число кубических сантиметров раствора}} = \frac{0,102 \cdot 40}{1000} = 0,00408 \text{ г/см}^3$$

18.2.7. Сколько миллилитров 22 процентного раствора HCl, плотность которого 1,18 г/см³, требуется для приготовления 1 л 0,2N раствора?

Решение. $N = n_{\text{Э}} / V$. 22 процентный раствор HCl имеет массу $V_c \cdot \rho$ г и содержит растворенное вещество в количестве $\frac{V_c \cdot \rho \cdot X}{100}$ г,

что составляет $n_{\text{Э}} = \frac{V_c \cdot \rho \cdot X}{100 \cdot \text{Э}}$ грамм-эквивалентов

(V_c – объем 22 процентного раствора, мл; ρ – плотность, г/мл;

X – процентное массовое содержание растворенного вещества,

Э – масса грамм-эквивалента).

$$N = \frac{V_c \cdot \rho \cdot X}{100 \cdot \text{Э} \cdot V} \Rightarrow V_c = \frac{100 \cdot \text{Э} \cdot V \cdot N}{X \cdot \rho} = \frac{100 \cdot 36,5 \cdot 1 \cdot 0,2}{22 \cdot 1,18} = 28,1 \text{ см}^3.$$

18.3. Задачи для самостоятельной работы

18.3.1. Определить процентную концентрацию раствора, полученного при растворении 20 г NaCl в 200 г воды. **Ответ:** 9,1 %.

18.3.2. Чему равны молярная и нормальная концентрации кислот, имеющих одинаковую плотность 1,14 г/см³:

а) серной (19,61 %); б) соляной (27,66 %); в) азотной (23,31 %).

Ответ: а) 2,33 М, 4,66 Н; б) 8,75 М, 8,75 Н; в) 4,34 М, 4,34 Н.

18.3.3. Определить процентную концентрацию и молярность 1,9 Н раствора H₃PO₄ ($\rho = 1,031 \text{ г/см}^3$). **Ответ:** 6,02 %, 0,63 М.

18.3.4. Сколько граммов гидроксида натрия потребуется для приготовления 500 мл 0,2 Н раствора? **Ответ:** 4 г.

18.3.5. В кислотных аккумуляторах используется 37%-ная серная кислота ($\rho = 1,277 \text{ г/см}^3$). Определить молярность и нормальность этого раствора кислоты. **Ответ:** 4,82 М, 9,64 Н.

18.3.6. В реакции между NaCl и AgNO_3 на 25 мл раствора NaCl израсходовано $17,6 \text{ см}^3$ 0,1028Н раствора AgNO_3 . Вычислить нормальность раствора NaCl . **Ответ:** 0,0724 Н.

18.3.7. Для нейтрализации 200 см^3 раствора кислоты потребовалось 2,8 г KOH . Какова нормальность раствора кислоты? **Ответ:** 0,25 Н.

18.3.8. Сколько миллилитров 2Н раствора азотной кислоты можно приготовить из 10 см^3 75%-ной кислоты ($\rho = 1,43 \text{ г/см}^3$)? **Ответ:** 85 см^3 .

Задания 18.01...18.30

При температуре 20°C в растворе содержится S г вещества A на 100 г воды (см. табл.). Определить в этом растворе массовую и мольную доли, молярную, нормальную и моляльную концентрации вещества A , а также титр раствора (плотность раствора ρ , г/см^3) [6].

Номер задания	A	S	ρ	Номер задания	A	S	ρ
18.01	AgNO_3	227,9	1,96	18.16	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	70,1	1,25
18.02	AlCl_3	45,9	1,20	18.17	MgSO_4	40,0	1,30
18.03	BaBr_2	104,0	1,55	18.18	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$	142,0	1,61
18.04	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	129,3	1,50	18.19	NH_4Cl	37,2	1,07
18.05	CdCl_2	113,4	1,60	18.20	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	75,4	1,30
18.06	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	100,0	1,40	18.21	Na_2CO_3	21,5	1,19
18.07	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	100,0	1,35	18.22	NaH_2PO_4	85,4	1,21
18.08	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$	82,5	1,30	18.23	NaI	9,0	1,08
18.09	FeSO_4	26,5	1,21	18.24	Na_2SO_4	19,4	1,15
18.10	K_2CrO_4	12,0	1,08	18.25	Na_2WO_4	72,95	1,50
18.11	KNO_3	31,9	1,16	18.26	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	96,3	1,40
18.12	KOH	112,0	1,54	18.27	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	56,5	1,40
18.13	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$	155,4	1,35	18.28	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	70,5	1,42
18.14	LiCl	78,5	1,27	18.29	ZnCl_2	367,5	1,96
18.15	LiBr	177,0	1,55	18.30	ZnI_2	436,3	1,60

19. СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

Раствором называется конденсированная (жидкая или твердая) гомогенная (однофазная) система, состоящая из двух или большего числа компонентов, количественный состав которой можно произвольно менять в определённых пределах.

Фазой называется совокупность всех однородных (по составу и свойствам) частей системы, отделенных от других частей системы поверхностью раздела.

В качестве примера однофазной системы можно привести чистую воду или раствор NaCl в воде. В то же время система, состоящая из льда и воды (или кристаллов и раствора NaCl), является двухфазной, независимо от того, находится ли лед (или кристаллы NaCl) в виде одного или множества кусков.

Двухфазной будет и система, состоящая, например, из смеси кристаллов соли и сахара. Оба вещества (соль и сахар) здесь находятся в одном агрегатном состоянии (твёрдом). Однако, в отличие от растворов, кристаллы соли и сахара имеют разные физические и химические свойства (и могут быть разделены, в принципе, исключительно «механическим» способом; без использования химических методов).

Компонентом системы можно считать любое химически однородное вещество, которое может быть выделено из системы (в данном случае из раствора) и находиться в таком виде без изменений длительное время. Таким образом, компонентами раствора являются растворитель и одно или несколько растворенных в нём веществ.

Растворитель (тот компонент, которого обычно в растворе количественно больше) может быть жидким или твердым. Соответственно, жидкими или твердыми могут быть и растворы. В то же время, растворяемые вещества могут находиться в любом из трех агрегатных состояний (твёрдом, жидком или газообразном).

Между растворителем и растворенным веществом имеют место сложные взаимодействия, характер которых зависит как от свойств растворителя (в том числе, диэлектрической проницаемости), так и от свойств растворенного вещества (главным образом, характера химической связи).

При этом, в растворе образуются ассоциаты из молекул растворителя и молекул растворенного вещества (или из продуктов их распада). Эти ассоциаты называют гидратами (если растворителем является вода) или, в общем случае, сольватами.

Помимо «истинных» растворов (в которых размеры частиц как растворителя, так и растворенного вещества обычно не превышают 10^{-9} м), известны

также **коллоидные растворы**. Последние являются разновидностью гетерогенных систем, в которых одна или несколько дисперсных фаз содержатся в виде частиц размером 10^{-7} – 10^{-9} м (дисперсионной средой при этом обычно считается та из фаз, которой количественно больше).

В зависимости от вида дисперсионной среды и дисперсных фаз такие системы называются: эмульсиями (жидкость в жидкости – например, молоко), суспензиями (или «золями» – твердые частицы в жидкости), пенами (газы в жидкости), аэрозолями (жидкость или твердые частицы в газе – туман, дым, пыль и т.д.), гелями (жидкость в твердом) и т.д. Свойства коллоидных растворов рассматриваются коллоидной химией.

Аэрозоли, суспензии, эмульсии, в которых размер частиц дисперсионной фазы составляет 10^{-6} м и более (называемые взвесями), как правило, не устойчивы (со временем фазы разделяются).

Для любого «идеального» раствора (между разными компонентами не происходит химических реакций, силы межмолекулярного взаимодействия между всеми частицами одинаковы) должен выполняться **закон Рауля**:

$$\Delta P / P_0 = N_2, \quad (19.1)$$

где P_0 – давление насыщенного пара чистого растворителя при температуре T ;

N_2 – мольная доля растворенного вещества; $\Delta P = P_0 - P_1$; P_1 – давление насыщенного пара растворителя над раствором с концентрацией N_2 при температуре T (индекс «1» относится к растворителю; индекс «2» – к растворенному веществу; $N_2 = 1 - N_1$).

В то же время, образование любых реальных растворов всегда сопровождается тепловыми и прочими эффектами, такими как нагревание или охлаждение даже при смешивании двух жидкостей (и тем более при растворении твердых веществ), уменьшение или увеличение объема раствора относительно суммы объемов двух смешиваемых жидкостей и т.д. Это приводит к отклонениям от закона Рауля; последний приближенно выполняется лишь для разбавленных растворов.

Отклонения от закона Рауля (положительные или отрицательные) вызваны тем, что имеют место сложные взаимодействия между молекулами растворителя и частицами (молекулами, ионами и т.д.) растворенного вещества. В случае положительного отклонения от закона Рауля $P_{1,э} > P_{1,т}$. В случае отрицательного отклонения от закона Рауля $P_{1,э} < P_{1,т}$. Здесь $P_{1,э}$ и $P_{1,т}$ – соответственно, экспериментальные и теоретические значения давления насыщенного пара растворителя над раствором.

Закон Рауля имеет следствия, которые относятся к температурам начала замерзания (кристаллизации) и кипения раствора:

$$\Delta T_3 = T_{3,1} - T_{3,p} = K_3 i m, \quad (19.2)$$

$$\Delta T_K = T_{K,p} - T_{K,1} = E_K i m, \quad (19.3)$$

где ΔT_3 и ΔT_K – соответственно понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения раствора по сравнению с чистым растворителем;

m – моляльность раствора; $T_{3,p}$ и $T_{K,p}$ – температуры начала кристаллизации и кипения раствора; K_3 и E_K – криоскопическая и эбулиоскопическая постоянные (зависят только от природы растворителя);

i – изотонический коэффициент Вант–Гоффа, определяемый по формуле:

$$i = 1 + \alpha (v-1), \quad (19.4)$$

где v – количество ионов, образующихся при диссоциации одной молекулы растворённого вещества, α – степень диссоциации растворённого вещества.

Задания по расчету ΔT_K и ΔT_3 приводятся в следующем разделе.

Задания 19.01 ... 19.30

Вычислить по закону Рауля давление насыщенного пара растворителя над раствором указанной концентрации (см. табл.). Сравнить с экспериментальными данными, приведёнными в той же таблице. Рассчитать активность и коэффициент активности растворителя.

Номер задания	Состав раствора	$T, ^\circ\text{C}$	P_0 , кПа	m , моль/кг H_2O	$P_{1,\text{э}}$, кПа
19.01	$\text{NaI} - \text{H}_2\text{O}$	25	3,1672	0,500	3,1179
19.02	$\text{Co}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$	25	3,1672	1,600	3,0818
19.03	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} - \text{H}_2\text{O}$	0	0,6104	1,651	0,5893
19.04	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} - \text{H}_2\text{O}$	10	1,2276	0,899	1,2052
19.05	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} - \text{H}_2\text{O}$	40	7,3742	0,700	7,2506
19.06	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} - \text{H}_2\text{O}$	50	12,333	0,402	12,252
19.07	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} - \text{H}_2\text{O}$	60	19,915	0,852	19,701
19.08	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} - \text{H}_2\text{O}$	70	31,152	0,800	30,752
19.09	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} - \text{H}_2\text{O}$	80	47,335	0,600	47,042

Продолжение задания 19.01 ... 19.30

19.10	$\text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$	25	3,1672	0,500	3,1146
19.11	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} - \text{H}_2\text{O}$	80	47,335	0,400	47,128
19.12	$\text{NaI} - \text{H}_2\text{O}$	25	3,1672	0,600	3,1086
19.13	$\text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$	25	3,1672	0,400	3,1245
19.14	$\text{NaI} - \text{H}_2\text{O}$	25	3,1672	1,100	3,0566
19.15	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$	25	3,1672	2,00	3,0619
19.16	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} - \text{H}_2\text{O}$	0	0,6104	2,751	0,5723
19.17	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} - \text{H}_2\text{O}$	10	1,2276	1,100	1,1996
19.18	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} - \text{H}_2\text{O}$	40	7,3742	1,800	7,1198
19.19	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} - \text{H}_2\text{O}$	50	12,333	0,850	12,160
19.20	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} - \text{H}_2\text{O}$	60	19,915	1,573	19,528
19.21	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} - \text{H}_2\text{O}$	70	31,152	1,101	30,619
19.22	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} - \text{H}_2\text{O}$	80	47,335	1,100	46,747
19.23	$\text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$	25	3,1672	0,900	3,0755
19.24	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} - \text{H}_2\text{O}$	80	47,335	1,100	46,667
19.25	$\text{NaI} - \text{H}_2\text{O}$	25	3,1672	0,900	3,0790
19.26	$\text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$	25	3,1672	0,800	3,0852
19.27	$\text{NaI} - \text{H}_2\text{O}$	25	3,1672	0,500	3,1179
19.28	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$	25	3,1672	1,600	3,0818
19.29	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} - \text{H}_2\text{O}$	0	0,6104	1,651	0,5893
19.30	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} - \text{H}_2\text{O}$	10	1,2276	0,899	1,2052

Здесь P_0 – давление насыщенного пара чистого растворителя;

m – моляльная концентрация растворённого вещества;

$P_{1,э}$ – экспериментально полученное значение давления насыщенного пара растворителя над раствором заданной концентрации.

Порядок выполнения задания. Вычисляем мольную долю растворителя: $N_1 = 1 - m / (m + m_B)$, где m_B – число молей воды, содержащихся в 1 кг воды (см. предыдущий раздел). Затем, вычисляем теоретическое давление насыщенного пара растворителя над раствором заданной концентрации: $P_{1,т} = N_1 P_0$. Далее, находим коэффициент активности (γ) и активность (a) растворителя: $\gamma = P_{1,э} / P_{1,т}$, $a = \gamma N_1$

20. ОСМОТИЧЕСКОЕ ДАВЛЕНИЕ

Осмоз – самопроизвольный переход молекул растворителя через мембрану («полупроницаемую» перегородку). Такая мембрана пропускает молекулы растворителя (например, воды) и не пропускает молекулы и ионы растворённого вещества. Если такую мембрану установить между двумя растворами с различной концентрацией растворённого вещества, то через неё происходит переход молекул растворителя из одного раствора в другой. При этом уровень раствора, в котором концентрация была больше, повысится, а уровень другого раствора понизится. Это связано с тем, что скорость перехода молекул растворителя из раствора с меньшей концентрацией выше. Разность уровней между водным раствором какого-либо вещества и чистой водой характеризует осмотическое давление. Уравнение Вант–Гоффа показывает связь между осмотическим давлением ($P_{осм}$), молярной концентрацией растворённого вещества (C_m) и температурой (T):

$$P_{осм} = i C_m R T, \quad (20.1)$$

где $R=8.31$ (Дж/мольК) – универсальная газовая постоянная.

Задания 20.01 ... 20.30

Вычислить осмотическое давление, а также повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания по отношению к чистому растворителю для раствора вещества А заданной процентной массовой концентрации.

Номер задания	Вещ-во А	С, %	Номер задания	Вещ-во А	С, %	Номер задания	Вещ-во А	С, %
20.01	CH ₃ COOH	0.1	20.11	NaCl	0.1	20.21	NH ₄ OH	0.1
20.02	CH ₃ COOH	0.2	20.12	NaCl	0.2	20.22	NH ₄ OH	0.2
20.03	CH ₃ COOH	0.3	20.13	NaCl	0.3	20.23	NH ₄ OH	0.3
20.04	CH ₃ COOH	0.4	20.14	NaCl	0.4	20.24	NH ₄ OH	0.4
20.05	CH ₃ COOH	0.5	20.15	NaCl	0.5	20.25	NH ₄ OH	0.5
20.06	CH ₃ COOH	0.6	20.16	NaCl	0.6	20.26	NH ₄ OH	0.6
20.07	CH ₃ COOH	0.7	20.17	NaCl	0.7	20.27	NH ₄ OH	0.7
20.08	CH ₃ COOH	0.8	20.18	NaCl	0.8	20.28	NH ₄ OH	0.8
20.09	CH ₃ COOH	0.9	20.19	NaCl	0.9	20.29	NH ₄ OH	0.9
20.10	CH ₃ COOH	1.0	20.20	NaCl	1.0	20.30	NH ₄ OH	1.0

Для анализируемых водных растворов принять плотность 1000 г/л, $K_3=1.86$, $E_K=0.52$. Константы диссоциации уксусной кислоты и гидроксида аммония $K_D=1.8 \times 10^{-5}$ М.

Порядок выполнения задания

Концентрации определяются в соответствии с разделом 18.

Изотонический коэффициент вычисляется по уравнению (19.4), где степень диссоциации слабого электролита определяется по уравнению (14.6). Осмотическое давление ($P_{осм}$) вычисляется по уравнению (20.1).

Повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания определяются по формулам (19.2) и (19.3), соответственно.

21. МАТЕМАТИКО–СТАТИСТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ХИМИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

Любые количественные измерения делаются с некоторой ошибкой, которая подразделяется на инструментальную и статистическую составляющие. При этом инструментальная составляющая ошибки зависит от технических характеристик приборов и особенностей метода измерения. А статистическая составляющая может быть оценена, в общем случае, следующим образом.

Сначала в одинаковых условиях проводим N измерений оцениваемой величины. Затем проверяем гипотезу о том, насколько распределение значений в полученной выборке данных близко к нормальному. И если она справедлива (что в большинстве случаев и имеет место), то доверительный интервал (т.е. диапазон значений, в который «гарантированно» с вероятностью P попадает истинное значение оцениваемой величины) для измеряемого параметра X определяется как:

$$X_{cp} \pm \Delta X_{cp}, \quad (21.1)$$

где $X_{cp} = N^{-1} \sum X_i$ – среднее значение измеряемой величины; $\Delta X_{cp} = \sigma_{X_{cp}} t_{P,N}$ – абсолютная ошибка X_{cp} ; $\varepsilon = 100 \Delta X_{cp} / X_{cp}$ – относительная ошибка X_{cp} (%); $t_{P,N}$ – коэффициент Стьюдента для доверительной вероятности P и числа степеней свободы N (см. табл. 23.1); $\sigma_{X_{cp}} = \sigma_{X_i} / N^{1/2}$ – дисперсия X_{cp} ; $\sigma_{X_i} = [\sum (X_i - X_{cp})^2 / (N-1)]^{1/2}$ – дисперсия любого единичного измерения X (которая для $N > 4$ может быть вычислена также по более простой приближенной формуле $\sigma_{X_i} = 1,25 \sum |X_i - X_{cp}| / (N^2 - N)^{1/2}$).

Таблица 21.1. Коэффициенты Стьюдента

P, %	N											
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	15	30	100
90	6.3	2.9	2.4	2.1	2.0	1.9	1.9	1.9	1.8	1.8	1.7	1.6
95	12.7	4.3	3.2	2.8	2.6	2.4	2.4	2.3	2.3	2.1	2.0	2.0
98	31.8	7.0	4.6	3.8	3.4	3.2	3.0	2.9	2.8	2.6	2.5	2.3
99	63.7	9.9	5.8	4.6	4.0	3.7	3.5	3.4	3.3	3.0	2.8	2.6

Достоверность любого, вызывающего сомнение значения X_j из анализируемой выборки данных (см. задания 21.1...21.30), определяется по тому, попадает ли проверяемое значение X_j в доверительный интервал

$$[X_{cp} \pm \sigma_{X_j} t_{p,N-1}] , \quad (21.2)$$

где $\sigma_{X_j} = [(\sigma_{X_i}^2(N-1) - (X_j - X_{cp})^2)/(N-2)]^{1/2}$.

Отличаются ли $X_{cp,1}$ и $X_{cp,2}$ значения одной и той же величины, полученные в двух (или более) разных сериях измерений, определяется по тому, пересекаются ли доверительные интервалы, вычисленные для каждой из этих серий измерений по формуле (21.1). Так например, если получено:

$$X_{cp,1} = 10.5 \pm 0.4 , \quad X_{cp,2} = 11.3 \pm 0.5 , \quad X_{cp,3} = 12.5 \pm 0.6 ,$$

то можно утверждать, что в 1-й и 2-й сериях измерений истинное значение параметра X одно и то же (и для более точного определения последнего, следует объединить все значения, полученные в 1-й и 2-й сериях измерений, в одну выборку и уже для неё рассчитать новое X_{cp} и его доверительный интервал); а значение параметра X , полученное в 3-й серии измерений, отличается от значений того же параметра, полученных в 1-й и 2-й сериях измерений.

Задания 21.01 ... 21.30

По результатам титрования получено 5 достоверных значений концентраций анализируемого раствора (X_i , мМ), для которых предполагается выполнение гипотезы о нормальном законе распределения погрешностей. Определить 95%-й доверительный интервал истинного значения концентрации анализируемого раствора и достоверность 6-го результата титрования того же раствора (X_j , мМ).

№	X_i					X_j	№	X_i					X_j
21.01	1.21	1.32	1.43	1.24	1.36	1.85	21.16	8.15	8.42	8.56	8.27	8.35	8.01
21.02	2.23	2.33	2.43	2.27	2.39	1.45	21.17	9.17	9.05	9.21	9.64	9.42	8.75
21.03	3.15	3.25	2.64	2.95	3.05	2.05	21.18	2.43	2.92	2.31	2.64	3.18	2.11
21.04	4.21	4.55	4.26	4.72	5.08	5.31	21.19	4.15	4.27	4.43	4.21	4.37	4.47
21.05	5.15	4.85	5.46	4.92	5.19	4.15	21.20	5.47	4.92	3.43	5.18	4.86	3.13
21.06	6.27	5.92	4.17	5.85	6.03	4.15	21.21	6.41	6.22	6.54	6.33	6.18	6.92
21.07	7.91	7.83	7.56	6.95	8.12	6.27	21.22	7.51	7.85	7.64	7.75	7.61	7.19
21.08	8.15	8.42	8.56	8.27	8.35	8.01	21.23	8.21	8.64	8.52	8.43	8.37	8.89
21.09	9.17	9.05	9.21	9.64	9.42	8.75	21.24	1.21	1.32	1.43	1.24	1.36	1.85
21.10	2.43	2.92	2.31	2.64	3.18	2.11	21.25	2.23	2.33	2.43	2.27	2.39	1.45
21.11	4.15	4.27	4.43	4.21	4.37	4.47	21.26	3.15	3.25	2.64	2.95	3.05	2.05
21.12	5.47	4.92	3.43	5.18	4.86	3.13	21.27	4.21	4.55	4.26	4.72	5.08	5.31
21.13	6.41	6.22	6.54	6.33	6.18	6.92	21.28	5.15	4.85	5.46	4.92	5.19	4.15
21.14	7.51	7.85	7.64	7.75	7.61	7.19	21.29	6.27	5.92	4.17	5.85	6.03	4.15
21.15	8.21	8.64	8.52	8.43	8.37	8.89	21.30	7.91	7.83	7.56	6.95	8.12	6.27

РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ОФОРМЛЕНИЮ ВЫПОЛНЕННЫХ ЗАДАНИЙ

Для оформления выполненных заданий используется четыре полных тетрадных листа ф[А4] (16 страниц). Первая страница используется в качестве ти-

тульного листа. В её верхней части указывается: «Санкт–Петербургский политехнический университет». В средней части титульного листа указывается: Работа по химии, фамилия и инициалы студента, номер группы, номер специальности, номер варианта, номера всех выполненных заданий. В нижней части титульного листа указывается год выполнения работы.

Начиная со следующей страницы, в отчете последовательно записывается сначала номер и текст 1-го задания, затем его решение (выполнение), потом номер и текст 2-го задания и т.д.

После проверки заданий преподавателем и обнаружения ошибок и неточностей, студент записывает исправленные решения на оставшихся чистых страницах.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Коровин Н.В. Химия. -М.: Высш. шк., 2006.
2. Блинов Л.Н., Гутенев М.С., Перфилова И.Л., Соколов И.А., Соколова Т.В., Юмашева Л.В. Химия. -СПб.: Лань, 2012.
3. Ахумов Е.И., Дмитриев Г.А. и др. Курс химии. Ч.1. Общетеоретическая. -М.: Высш. шк., 1971.
4. Лучинский Г.П., Романцева Л.М., Семишин В.И., Фролов В.В. Курс химии. Ч.2. Специальная для машиностроительных и транспортных вузов. -М.: Высш. шк., 1972.
5. Романцева Л.Н., Лещинская Э.Л., Суханова В.А. Сборник задач и упражнений по общей химии. -М.: Высш. шк., 1991.
6. Краткий справочник физико–химических величин / под ред. А.А.Равделя и А.М.Пономаревой. -СПб.: Иван Федоров, 2002.
7. Гельфман М.И., Юстратов В.П. Химия. -СПб.: Лань, 2003.

Табалица вариантов

Вар.	Номера заданий
01	1.01, 2.01, 3.01, 4.01, 5.01, 6.01, 7.01, 8.01, 9.01, 10.01, 11.01, 12.01, 13.01, 14.01, 15.01, 16.01, 17.01, 18.01, 19.01, 20.01, 21.01
02	1.02, 2.02, 3.02, 4.02, 5.02, 6.02, 7.02, 8.02, 9.02, 10.02, 11.02, 12.02, 13.02, 14.02, 15.02, 16.02, 17.02, 18.02, 19.02, 20.02, 21.02
03	1.03, 2.03, 3.03, 4.03, 5.03, 6.03, 7.03, 8.03, 9.03, 10.03, 11.03, 12.03, 13.03, 14.03, 15.03, 16.03, 17.03, 18.03, 19.03, 20.03, 21.03
04	1.04, 2.04, 3.04, 4.04, 5.04, 6.04, 7.04, 8.04, 9.04, 10.04, 11.04, 12.04, 13.04, 14.04, 15.04, 16.04, 17.04, 18.04, 19.04, 20.04, 21.04
05	1.05, 2.05, 3.05, 4.05, 5.05, 6.05, 7.05, 8.05, 9.05, 10.05, 11.05, 12.05, 13.05, 14.05, 15.05, 16.05, 17.05, 18.05, 19.05, 20.05, 21.05
06	1.06, 2.06, 3.06, 4.06, 5.06, 6.06, 7.06, 8.06, 9.06, 10.06, 11.06, 12.06, 13.06, 14.06, 15.06, 16.06, 17.06, 18.06, 19.06, 20.06, 21.06
07	1.07, 2.07, 3.07, 4.07, 5.07, 6.07, 7.07, 8.07, 9.07, 10.07, 11.07, 12.07, 13.07, 14.07, 15.07, 16.07, 17.07, 18.07, 19.07, 20.07, 21.07
08	1.08, 2.08, 3.08, 4.08, 5.08, 6.08, 7.08, 8.08, 9.08, 10.08, 11.08, 12.08, 13.08, 14.08, 15.08, 16.08, 17.08, 18.08, 19.08, 20.08, 21.08
09	1.09, 2.09, 3.09, 4.09, 5.09, 6.09, 7.09, 8.09, 9.09, 10.09, 11.09, 12.09, 13.09, 14.09, 15.09, 16.09, 17.09, 18.09, 19.09, 20.09, 21.09
10	1.10, 2.10, 3.10, 4.10, 5.10, 6.10, 7.10, 8.10, 9.10, 10.10, 11.10, 12.10, 13.10, 14.10, 15.10, 16.10, 17.10, 18.10, 19.10, 20.10, 21.10
11	1.11, 2.11, 3.11, 4.11, 5.11, 6.11, 7.11, 8.11, 9.11, 10.11, 11.11, 12.11, 13.11, 14.11, 15.11, 16.11, 17.11, 18.11, 19.11, 20.11, 21.11
12	1.12, 2.12, 3.12, 4.12, 5.12, 6.12, 7.12, 8.12, 9.12, 10.12, 11.12, 12.12, 13.12, 14.12, 15.12, 16.12, 17.12, 18.12, 19.12, 20.12, 21.12
13	1.13, 2.13, 3.13, 4.13, 5.13, 6.13, 7.13, 8.13, 9.13, 10.13, 11.13, 12.13, 13.13, 14.13, 15.13, 16.13, 17.13, 18.13, 19.13, 20.13, 21.13
14	1.14, 2.14, 3.14, 4.14, 5.14, 6.14, 7.14, 8.14, 9.14, 10.14, 11.14, 12.14, 13.14, 14.14, 15.14, 16.14, 17.14, 18.14, 19.14, 20.14, 21.14
15	1.15, 2.15, 3.15, 4.15, 5.15, 6.15, 7.15, 8.15, 9.15, 10.15, 11.15, 12.15, 13.15, 14.15, 15.15, 16.15, 17.15, 18.15, 19.15, 20.15, 21.15
16	1.16, 2.16, 3.16, 4.16, 5.16, 6.16, 7.16, 8.16, 9.16, 10.16, 11.16, 12.16, 13.16, 14.16, 15.16, 16.16, 17.16, 18.16, 19.16, 20.16, 21.16
17	1.17, 2.17, 3.17, 4.17, 5.17, 6.17, 7.17, 8.17, 9.17, 10.17, 11.17, 12.17, 13.17, 14.17, 15.17, 16.17, 17.17, 18.17, 19.17, 20.17, 21.17
18	1.18, 2.18, 3.18, 4.18, 5.18, 6.18, 7.18, 8.18, 9.18, 10.18, 11.18, 12.18, 13.18, 14.18, 15.18, 16.18, 17.18, 18.18, 19.18, 20.18, 21.18
19	1.19, 2.19, 3.19, 4.19, 5.19, 6.19, 7.19, 8.19, 9.19, 10.19, 11.19, 12.19, 13.19, 14.19, 15.19, 16.19, 17.19, 18.19, 19.19, 20.19, 21.19
20	1.20, 2.20, 3.20, 4.20, 5.20, 6.20, 7.20, 8.20, 9.20, 10.20, 11.20, 12.20, 13.20, 14.20, 15.20, 16.20, 17.20, 18.20, 19.20, 20.20, 21.20
21	1.21, 2.21, 3.21, 4.21, 5.21, 6.21, 7.21, 8.21, 9.21, 10.21, 11.21, 12.21, 13.21, 14.21, 15.21, 16.21, 17.21, 18.21, 19.21, 20.21, 21.21
22	1.22, 2.22, 3.22, 4.22, 5.22, 6.22, 7.22, 8.22, 9.22, 10.22, 11.22, 12.22, 13.22, 14.22, 15.22, 16.22, 17.22, 18.22, 19.22, 20.22, 21.22
23	1.23, 2.23, 3.23, 4.23, 5.23, 6.23, 7.23, 8.23, 9.23, 10.23, 11.23, 12.23, 13.23, 14.23, 15.23, 16.23, 17.23, 18.23, 19.23, 20.23, 21.23
24	1.24, 2.24, 3.24, 4.24, 5.24, 6.24, 7.24, 8.24, 9.24, 10.24, 11.24, 12.24, 13.24, 14.24, 15.24, 16.24, 17.24, 18.24, 19.24, 20.24, 21.24
25	1.25, 2.25, 3.25, 4.25, 5.25, 6.25, 7.25, 8.25, 9.25, 10.25, 11.25, 12.25, 13.25, 14.25, 15.25, 16.25, 17.25, 18.25, 19.25, 20.25, 21.25
26	1.26, 2.26, 3.26, 4.26, 5.26, 6.26, 7.26, 8.26, 9.26, 10.26, 11.26, 12.26, 13.26, 14.26, 15.26, 16.26, 17.26, 18.26, 19.26, 20.26, 21.26
27	1.27, 2.27, 3.27, 4.27, 5.27, 6.27, 7.27, 8.27, 9.27, 10.27, 11.27, 12.27, 13.27, 14.27, 15.27, 16.27, 17.27, 18.27, 19.27, 20.27, 21.27
28	1.28, 2.28, 3.28, 4.28, 5.28, 6.28, 7.28, 8.28, 9.28, 10.28, 11.28, 12.28, 13.28, 14.28, 15.28, 16.28, 17.28, 18.28, 19.28, 20.28, 21.28
29	1.29, 2.29, 3.29, 4.29, 5.29, 6.29, 7.29, 8.29, 9.29, 10.29, 11.29, 12.29, 13.29, 14.29, 15.29, 16.29, 17.29, 18.29, 19.29, 20.29, 21.29
30	1.30, 2.30, 3.30, 4.30, 5.30, 6.30, 7.30, 8.30, 9.30, 10.30, 11.30, 12.30, 13.30, 14.30, 15.30, 16.30, 17.30, 18.30, 19.30, 20.30, 21.30
31	1.01, 2.02, 3.03, 4.04, 5.05, 6.06, 7.07, 8.08, 9.09, 10.10, 11.01, 12.02, 13.03, 14.04, 15.05, 16.06, 17.07, 18.08, 19.09, 20.10, 21.11
32	1.02, 2.03, 3.04, 4.05, 5.06, 6.07, 7.08, 8.09, 9.10, 10.11, 11.02, 12.03, 13.04, 14.05, 15.06, 16.07, 17.08, 18.09, 19.10, 20.11, 21.12

33	1.03, 2.04, 3.05, 4.06, 5.07, 6.08, 7.09, 8.10, 9.11, 10.12, 11.03, 12.04, 13.05, 14.06, 15.07, 16.08, 17.09, 18.10, 19.11, 20.12, 21.13
34	1.04, 2.05, 3.06, 4.07, 5.08, 6.09, 7.10, 8.11, 9.12, 10.13, 11.04, 12.05, 13.06, 14.07, 15.08, 16.09, 17.10, 18.11, 19.12, 20.13, 21.14
35	1.05, 2.06, 3.07, 4.08, 5.09, 6.10, 7.11, 8.12, 9.13, 10.14, 11.05, 12.06, 13.07, 14.08, 15.09, 16.10, 17.11, 18.12, 19.13, 20.14, 21.15
36	1.06, 2.07, 3.08, 4.09, 5.10, 6.11, 7.12, 8.13, 9.14, 10.15, 11.06, 12.07, 13.08, 14.09, 15.10, 16.11, 17.12, 18.13, 19.14, 20.15, 21.16
37	1.07, 2.08, 3.09, 4.10, 5.11, 6.12, 7.13, 8.14, 9.15, 10.16, 11.07, 12.08, 13.09, 14.10, 15.11, 16.12, 17.13, 18.14, 19.15, 20.16, 21.17
38	1.08, 2.09, 3.10, 4.11, 5.12, 6.13, 7.14, 8.15, 9.16, 10.17, 11.08, 12.09, 13.10, 14.11, 15.12, 16.13, 17.14, 18.15, 19.16, 20.17, 21.18
39	1.09, 2.10, 3.11, 4.12, 5.13, 6.14, 7.15, 8.16, 9.17, 10.18, 11.09, 12.10, 13.11, 14.12, 15.13, 16.14, 17.15, 18.16, 19.17, 20.18, 21.19
40	1.10, 2.11, 3.12, 4.13, 5.14, 6.15, 7.16, 8.17, 9.18, 10.19, 11.10, 12.11, 13.12, 14.13, 15.14, 16.15, 17.16, 18.17, 19.18, 20.19, 21.20
41	1.11, 2.12, 3.13, 4.14, 5.15, 6.16, 7.17, 8.18, 9.19, 10.20, 11.11, 12.12, 13.13, 14.14, 15.15, 16.16, 17.17, 18.18, 19.19, 20.20, 21.21
42	1.12, 2.13, 3.14, 4.15, 5.16, 6.17, 7.18, 8.19, 9.20, 10.21, 11.12, 12.13, 13.14, 14.15, 15.16, 16.17, 17.18, 18.19, 19.20, 20.21, 21.22
43	1.13, 2.14, 3.15, 4.16, 5.17, 6.18, 7.19, 8.20, 9.21, 10.22, 11.13, 12.14, 13.15, 14.16, 15.17, 16.18, 17.19, 18.20, 19.21, 20.22, 21.23
44	1.14, 2.15, 3.16, 4.17, 5.18, 6.19, 7.20, 8.21, 9.22, 10.23, 11.14, 12.15, 13.16, 14.17, 15.18, 16.19, 17.20, 18.21, 19.22, 20.23, 21.24
45	1.15, 2.16, 3.17, 4.18, 5.19, 6.20, 7.21, 8.22, 9.23, 10.24, 11.15, 12.16, 13.17, 14.18, 15.19, 16.20, 17.21, 18.22, 19.23, 20.24, 21.25
46	1.16, 2.17, 3.18, 4.19, 5.20, 6.21, 7.22, 8.23, 9.24, 10.25, 11.16, 12.17, 13.18, 14.19, 15.20, 16.21, 17.22, 18.23, 19.24, 20.25, 21.26
47	1.17, 2.18, 3.19, 4.20, 5.21, 6.22, 7.23, 8.24, 9.25, 10.26, 11.17, 12.18, 13.19, 14.20, 15.21, 16.22, 17.23, 18.24, 19.25, 20.26, 21.27
48	1.18, 2.19, 3.20, 4.21, 5.22, 6.23, 7.24, 8.25, 9.26, 10.27, 11.18, 12.19, 13.20, 14.21, 15.22, 16.23, 17.24, 18.25, 19.26, 20.27, 21.28
49	1.19, 2.20, 3.21, 4.22, 5.23, 6.24, 7.25, 8.26, 9.27, 10.28, 11.19, 12.20, 13.21, 14.22, 15.23, 16.24, 17.25, 18.26, 19.27, 20.28, 21.29
50	1.20, 2.21, 3.22, 4.23, 5.24, 6.25, 7.26, 8.27, 9.28, 10.29, 11.20, 12.21, 13.22, 14.23, 15.24, 16.25, 17.26, 18.27, 19.28, 20.29, 21.30
51	1.30, 2.29, 3.28, 4.27, 5.26, 6.25, 7.24, 8.23, 9.22, 10.21, 11.30, 12.29, 13.28, 14.27, 15.26, 16.25, 17.24, 18.23, 19.22, 20.21, 21.20
52	1.29, 2.28, 3.27, 4.26, 5.25, 6.24, 7.23, 8.22, 9.21, 10.20, 11.29, 12.28, 13.27, 14.26, 15.25, 16.24, 17.23, 18.22, 19.21, 20.20, 21.19
53	1.28, 2.27, 3.26, 4.25, 5.24, 6.23, 7.22, 8.21, 9.20, 10.19, 11.28, 12.27, 13.26, 14.25, 15.24, 16.23, 17.22, 18.21, 19.20, 20.19, 21.18
54	1.27, 2.26, 3.25, 4.24, 5.23, 6.22, 7.21, 8.20, 9.19, 10.18, 11.27, 12.26, 13.25, 14.24, 15.23, 16.22, 17.21, 18.20, 19.19, 20.18, 21.17
55	1.26, 2.25, 3.24, 4.23, 5.22, 6.21, 7.20, 8.19, 9.18, 10.17, 11.26, 12.25, 13.24, 14.23, 15.22, 16.21, 17.20, 18.19, 19.18, 20.17, 21.16
56	1.25, 2.24, 3.23, 4.22, 5.21, 6.20, 7.19, 8.18, 9.17, 10.16, 11.25, 12.24, 13.23, 14.22, 15.21, 16.20, 17.19, 18.18, 19.17, 20.16, 21.15
57	1.24, 2.23, 3.22, 4.21, 5.20, 6.19, 7.18, 8.17, 9.16, 10.15, 11.24, 12.23, 13.22, 14.21, 15.20, 16.19, 17.18, 18.17, 19.16, 20.15, 21.14
58	1.23, 2.22, 3.21, 4.20, 5.19, 6.18, 7.17, 8.16, 9.15, 10.14, 11.23, 12.22, 13.21, 14.20, 15.19, 16.18, 17.17, 18.16, 19.15, 20.14, 21.13
59	1.22, 2.21, 3.20, 4.19, 5.18, 6.17, 7.16, 8.15, 9.14, 10.13, 11.22, 12.21, 13.20, 14.19, 15.18, 16.17, 17.16, 18.15, 19.14, 20.13, 21.12
60	1.21, 2.20, 3.19, 4.18, 5.17, 6.16, 7.15, 8.16, 9.13, 10.12, 11.21, 12.20, 13.19, 14.18, 15.17, 16.16, 17.15, 18.16, 19.13, 20.12, 21.11
61	1.20, 2.19, 3.18, 4.17, 5.16, 6.15, 7.14, 8.13, 9.12, 10.11, 11.20, 12.19, 13.18, 14.17, 15.16, 16.15, 17.14, 18.13, 19.12, 20.11, 21.10
62	1.19, 2.18, 3.17, 4.16, 5.15, 6.14, 7.13, 8.12, 9.11, 10.10, 11.19, 12.18, 13.17, 14.16, 15.15, 16.14, 17.13, 18.12, 19.11, 20.10, 21.09
63	1.18, 2.17, 3.16, 4.15, 5.14, 6.13, 7.12, 8.11, 9.10, 10.09, 11.18, 12.17, 13.16, 14.15, 15.14, 16.13, 17.12, 18.11, 19.10, 20.09, 21.08
64	1.17, 2.16, 3.15, 4.14, 5.13, 6.12, 7.11, 8.10, 9.09, 10.08, 11.17, 12.16, 13.15, 14.14, 15.13, 16.12, 17.11, 18.10, 19.09, 20.08, 21.07
65	1.16, 2.15, 3.14, 4.13, 5.12, 6.11, 7.10, 8.09, 9.08, 10.07, 11.16, 12.15, 13.14, 14.13, 15.12, 16.11, 17.10, 18.09, 19.08, 20.07, 21.06
66	1.15, 2.14, 3.13, 4.12, 5.11, 6.10, 7.09, 8.08, 9.07, 10.06, 11.15, 12.14, 13.13, 14.12, 15.11, 16.10, 17.09, 18.08, 19.07, 20.06, 21.05

67	1.14, 2.13, 3.12, 4.11, 5.10, 6.09, 7.08, 8.07, 9.06, 10.05, 11.14, 12.13, 13.12, 14.11, 15.10, 16.09, 17.08, 18.07, 19.06, 20.05, 21.04
68	1.13, 2.12, 3.11, 4.10, 5.09, 6.08, 7.07, 8.06, 9.05, 10.04, 11.13, 12.12, 13.11, 14.10, 15.09, 16.08, 17.07, 18.06, 19.05, 20.04, 21.03
69	1.12, 2.11, 3.10, 4.09, 5.08, 6.07, 7.06, 8.05, 9.04, 10.03, 11.12, 12.11, 13.10, 14.09, 15.08, 16.07, 17.06, 18.05, 19.04, 20.03, 21.02
70	1.11, 2.10, 3.09, 4.08, 5.07, 6.06, 7.05, 8.04, 9.03, 10.02, 11.11, 12.10, 13.09, 14.08, 15.07, 16.06, 17.05, 18.04, 19.03, 20.02, 21.01
71	1.01, 2.03, 3.05, 4.07, 5.09, 6.11, 7.13, 8.15, 9.17, 10.19, 11.01, 12.03, 13.05, 14.07, 15.09, 16.11, 17.13, 18.15, 19.17, 20.19, 21.17
72	1.02, 2.04, 3.06, 4.08, 5.10, 6.12, 7.14, 8.16, 9.18, 10.20, 11.02, 12.04, 13.06, 14.08, 15.10, 16.12, 17.14, 18.16, 19.18, 20.20, 21.18
73	1.03, 2.05, 3.07, 4.09, 5.11, 6.13, 7.15, 8.17, 9.19, 10.21, 11.03, 12.05, 13.07, 14.09, 15.11, 16.13, 17.15, 18.17, 19.19, 20.21, 21.19
74	1.04, 2.06, 3.08, 4.10, 5.12, 6.14, 7.16, 8.18, 9.20, 10.22, 11.04, 12.06, 13.08, 14.10, 15.12, 16.14, 17.16, 18.18, 19.20, 20.22, 21.20
75	1.05, 2.07, 3.09, 4.11, 5.13, 6.15, 7.17, 8.19, 9.21, 10.23, 11.05, 12.07, 13.09, 14.11, 15.13, 16.15, 17.17, 18.19, 19.21, 20.23, 21.21
76	1.06, 2.08, 3.10, 4.12, 5.14, 6.16, 7.18, 8.20, 9.22, 10.24, 11.06, 12.08, 13.10, 14.12, 15.14, 16.16, 17.18, 18.20, 19.22, 20.24, 21.22
77	1.07, 2.09, 3.11, 4.13, 5.15, 6.17, 7.19, 8.21, 9.23, 10.25, 11.07, 12.09, 13.11, 14.13, 15.15, 16.17, 17.19, 18.21, 19.23, 20.25, 21.23
78	1.08, 2.10, 3.12, 4.14, 5.16, 6.18, 7.20, 8.22, 9.24, 10.26, 11.08, 12.10, 13.12, 14.14, 15.16, 16.18, 17.20, 18.22, 19.24, 20.26, 21.24
79	1.09, 2.11, 3.13, 4.15, 5.17, 6.19, 7.21, 8.23, 9.25, 10.27, 11.09, 12.11, 13.13, 14.15, 15.17, 16.19, 17.21, 18.23, 19.25, 20.27, 21.25
80	1.10, 2.12, 3.14, 4.16, 5.18, 6.20, 7.22, 8.24, 9.26, 10.28, 11.10, 12.12, 13.14, 14.16, 15.18, 16.20, 17.22, 18.24, 19.26, 20.28, 21.26
81	1.11, 2.13, 3.15, 4.17, 5.19, 6.21, 7.23, 8.25, 9.27, 10.29, 11.11, 12.13, 13.15, 14.17, 15.19, 16.21, 17.23, 18.25, 19.27, 20.29, 21.27
82	1.12, 2.14, 3.16, 4.18, 5.20, 6.22, 7.24, 8.26, 9.28, 10.30, 11.12, 12.14, 13.16, 14.18, 15.20, 16.22, 17.24, 18.26, 19.28, 20.30, 21.28
83	1.30, 2.28, 3.26, 4.24, 5.22, 6.20, 7.18, 8.16, 9.14, 10.12, 11.30, 12.28, 13.26, 14.24, 15.22, 16.20, 17.18, 18.16, 19.14, 20.12, 21.14
84	1.29, 2.27, 3.25, 4.23, 5.21, 6.19, 7.17, 8.15, 9.13, 10.11, 11.29, 12.27, 13.25, 14.23, 15.21, 16.19, 17.17, 18.15, 19.13, 20.11, 21.13
85	1.28, 2.26, 3.24, 4.22, 5.20, 6.18, 7.16, 8.14, 9.12, 10.10, 11.28, 12.26, 13.24, 14.22, 15.20, 16.18, 17.16, 18.14, 19.12, 20.10, 21.12
86	1.27, 2.25, 3.23, 4.21, 5.19, 6.17, 7.15, 8.13, 9.11, 10.09, 11.27, 12.25, 13.23, 14.21, 15.19, 16.17, 17.15, 18.13, 19.11, 20.09, 21.11
87	1.26, 2.24, 3.22, 4.20, 5.18, 6.16, 7.14, 8.12, 9.10, 10.08, 11.26, 12.24, 13.22, 14.20, 15.18, 16.16, 17.14, 18.12, 19.10, 20.08, 21.10
88	1.25, 2.23, 3.21, 4.19, 5.17, 6.15, 7.13, 8.11, 9.09, 10.07, 11.25, 12.23, 13.21, 14.19, 15.17, 16.15, 17.13, 18.11, 19.09, 20.07, 21.09
89	1.24, 2.22, 3.20, 4.18, 5.16, 6.14, 7.12, 8.10, 9.08, 10.06, 11.24, 12.22, 13.20, 14.18, 15.16, 16.14, 17.12, 18.10, 19.08, 20.06, 21.08
90	1.23, 2.21, 3.19, 4.17, 5.15, 6.13, 7.11, 8.09, 9.07, 10.05, 11.23, 12.21, 13.19, 14.17, 15.15, 16.13, 17.11, 18.09, 19.07, 20.05, 21.07
91	1.22, 2.20, 3.18, 4.16, 5.14, 6.12, 7.10, 8.08, 9.06, 10.04, 11.22, 12.20, 13.18, 14.16, 15.14, 16.12, 17.10, 18.08, 19.06, 20.04, 21.06
92	1.21, 2.19, 3.17, 4.15, 5.13, 6.11, 7.09, 8.07, 9.05, 10.03, 11.21, 12.19, 13.17, 14.15, 15.13, 16.11, 17.09, 18.07, 19.05, 20.03, 21.05
93	1.20, 2.18, 3.16, 4.14, 5.12, 6.10, 7.08, 8.06, 9.04, 10.02, 11.20, 12.18, 13.16, 14.14, 15.12, 16.10, 17.08, 18.06, 19.04, 20.02, 21.04
94	1.19, 2.17, 3.15, 4.13, 5.11, 6.09, 7.07, 8.05, 9.03, 10.01, 11.19, 12.17, 13.15, 14.13, 15.11, 16.09, 17.07, 18.05, 19.03, 20.01, 21.03
95	1.13, 2.15, 3.17, 4.19, 5.21, 6.30, 7.28, 8.26, 9.24, 10.22, 11.13, 12.15, 13.17, 14.19, 15.21, 16.30, 17.28, 18.26, 19.24, 20.22, 21.20
96	1.14, 2.16, 3.18, 4.20, 5.22, 6.29, 7.27, 8.25, 9.23, 10.21, 11.14, 12.16, 13.18, 14.20, 15.22, 16.29, 17.27, 18.25, 19.23, 20.21, 21.19
97	1.15, 2.17, 3.19, 4.21, 5.23, 6.28, 7.26, 8.24, 9.22, 10.20, 11.15, 12.17, 13.19, 14.21, 15.23, 16.28, 17.26, 18.24, 19.22, 20.20, 21.18
98	1.16, 2.18, 3.20, 4.22, 5.24, 6.27, 7.25, 8.23, 9.21, 10.19, 11.16, 12.18, 13.20, 14.22, 15.24, 16.27, 17.25, 18.23, 19.21, 20.19, 21.17
99	1.17, 2.19, 3.21, 4.23, 5.25, 6.26, 7.24, 8.22, 9.20, 10.18, 11.17, 12.19, 13.21, 14.23, 15.25, 16.26, 17.24, 18.22, 19.20, 20.18, 21.16
00	1.18, 2.20, 3.22, 4.24, 5.26, 6.25, 7.23, 8.21, 9.19, 10.17, 11.18, 12.20, 13.22, 14.24, 15.26, 16.25, 17.23, 18.21, 19.19, 20.17, 21.15

Приложение 3.

РЯД АКТИВНОСТИ МЕТАЛЛОВ / ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЯД НАПРЯЖЕНИЙ

Li Rb K Cs Ba Sr Ca Na Mg Be Al Mn Zn Cr Fe Cd Co Ni Sn Pb (H) Cu Hg Ag Pt Au

АКТИВНОСТЬ МЕТАЛЛОВ УМЕНЬШАЕТСЯ

РАСТВОРИМОСТЬ КИСЛОТ, СОЛЕЙ И ОСНОВАНИЙ В ВОДЕ

ИОНЫ	H ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Na ⁺	Ag ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Ni ²⁺	Sn ²⁺	Pb ²⁺	Cu ²⁺	Hg ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺
ОН ⁻		Р	Р	Р	-	Р	М	М	Н	Н	Н	Н	Н	Н	-	Н	Н	Н	Н
NO ₃ ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
F ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	М	Н	М	Р	М	Р	Р	М	Р	-	М	Н	М	М
Cl ⁻	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	Р	Р	Р	Р	Р
Br ⁻	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	М	Р	Р	Р	Р
I ⁻	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	-	Н	Н	Р	Р	Р
S ²⁻	Р	Р	Р	Р	Н	-	-	-	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	-	-
SO ₃ ²⁻	Р	Р	Р	Р	М	М	М	М	Н	М	И	-	Н	-	-	М	-	-	-
SO ₄ ²⁻	Р	Р	Р	Р	М	Н	М	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Р	М	Р	Р	Р	Р
CO ₃ ²⁻	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	-	-	Н	-	Н	Н	-	-	-
SiO ₃ ²⁻	Н	-	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	-	Н	-	-	Н	-	-	-
PO ₄ ³⁻	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
CH ₃ COO ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р

Р - растворимое (больше 10г на 1000г воды) М - малорастворимое (от 10г до 0,01г на 1000г воды)

Н - нерастворимое (меньше 0,01г на 1000г воды) - - вещество разлагается водой или не существует

НОМЕНКЛАТУРА КИСЛОТ И ИХ СОЛЕЙ

№	Формула кислоты	Название кислоты	Название солей
1.	H_3BO_3	Борная кислота	Бораты
2.	H_2CO_3	Угольная кислота	Карбонаты
3.	CH_3COOH	Уксусная кислота	Ацетаты
4.	HNO_3	Азотная кислота	Нитраты
5.	HNO_2	Азотистая кислота	Нитриты
6.	HF	Фтороводородная кислота (плавиковая)	Фториды
7.	H_2SiO_3	Кремниевая кислота	Силикаты
8.	H_3PO_4	Фосфорная кислота (ортофосфорная)	Фосфаты
9.	HPO_3	Метафосфорная кислота	Метафосфаты
10.	H_2SO_4	Серная кислота	Сульфаты
11.	H_2SO_3	Сернистая кислота	Сульфиты
12.	H_2S	Сероводородная кислота	Сульфиды
13.	$HClO_4$	Хлорная кислота	Перхлораты
14.	HCl	Соляная кислота (хлороводородная)	Хлориды
15.	HBr	Бромоводородная кислота	Бромиды
16.	HI	Иодоводородная кислота	Иодиды
17.	H_2CrO_4	Хромовая кислота	Хроматы
18.	$H_2Cr_2O_7$	Дихромовая кислота	Дихроматы
19.	$HMnO_4$	Марганцевая кислота	Перманганаты
20.	HCN	Цианистоводородная кислота (синильная)	Цианиды
21.	$HCNS$	Роданистоводородная кислота	Роданиды

ПРИМЕРЫ НАЗВАНИЙ СОЕДИНЕНИЙ

Нормальные (средние) соли:

$Al_2(SO_4)_3$ – сульфат алюминия,

$Fe(PO_3)_2$ – метафосфат железа (II)

Кислые соли:

$Al_2(HPO_4)_3$ – гидрофосфат алюминия,

$Al(H_2PO_4)_3$ – дигидрофосфат алюминия.

Основные соли:

$AlOHSO_4$ – сульфат гидроксиалюминия,

$(Al(OH)_2)_2SO_4$ – сульфат дигидроксиалюминия.

Основания:

NH_4OH – гидроксид аммония,

$Zn(OH)_2$ – гидроксид цинка,

$Fe(OH)_3$ – гидроксид железа (III),

Катионы:

Fe^{3+} – ион железа (III),

$ZnOH^+$ – ион гидроксицинка,

NH_4^+ – ион аммония,

$Al(OH)_2^+$ – ион дигидроксиалюминия.

Анионы:

Cl^- – хлорид-ион,

SO_4^{2-} – сульфат-ион,

HCO_3^- – гидрокарбонат-ион,

$H_2PO_4^-$ – дигидрофосфат-ион,

Оксиды:

Al_2O_3 – оксид алюминия,

FeO – оксид железа (II),

P_2O_5 – оксид фосфора (V).

Термодинамические величины некоторых веществ
при стандартных условиях (298К, 1 атм)

Вещество	$\Delta H_f^\circ, 298,$ кДж/моль	$\Delta G_f^\circ, 298,$ кДж/моль	$S_{298},$ Дж/(моль·К)
$Al_2O_3(к)$	-1675,0	-1576,4	50,9
$Al(OH)_3(к)$	-1275,7	-1139,7	71,1
$BaO(к)$	-556,6	-528,4	70,3
$BaCO_3(к)$	-1202,0	-1138,8	112,1
$C(графит)$	0	0	5,74
$CO(г)$	-110,5	-137,3	137,4
$CO_2(г)$	-393,5	-394,4	213,6
$C_2H_2(г)$	226,8	209,2	200,8
$C_2H_4(г)$	52,3	68,1	219,4
$CH_4(г)$	-74,9	-50,8	186,2
$C_2H_6(г)$	-84,7	-32,9	229,5
$n-C_4H_{10}(г)$	-124,7		310,0
$CaO(к)$	-635,1	-604,2	39,7
$CaCO_3(к)$	-1206,0	-1128,8	92,9
$Ca_3(PO_4)_2(к)$	-4125,0	-3339,5	240,9
$CoSiO_3(к)$	-1579,0	-1435,4	87,5
$CaSO_4(к)$	-1424,0	-1320,3	103,7
$CuO(к)$	-165,3	-127,2	42,4
$CuCO_3(к)$	-595,0	-518,0	87,9
$Fe(к)$	0	0	27,2
$FeO(к)$	-263,7	-244,4	58,8
$Fe_2O_3(к)$	-821,3	-741,0	90,0
$Fe(OH)_3(к)$	-824,3	-694,6	96,2
$P_2O_5(к)$	-1548,0	—	140,0

Вещество	$\Delta H_f^\circ, 298,$ кДж/моль	$\Delta G_f^\circ, 298,$ кДж/моль	$S_{298}^\circ,$ Дж/(моль · К)
$FeCO_3(к)$	-744,8	-637,9	92,9
$FeCl_3(к)$	-405,0	-336,4	130,1
$FeSO_4(к)$	-922,6	-829,7	107,5
$FeCl_2(к)$	-341,0	-302,1	119,7
$Cl_2(г)$	0	0	223,0
$H_2(г)$	0	0	130,6
$H_2O(г)$	-241,8	-228,8	188,7
$H_2O(ж)$	-285,8	-237,5	70,0
$H_2S(г)$	-20,2	-33,0	205,6
$K_2O(к)$	-361,5	-193,3	87,0
$K_2SO_4(к)$	-1433,4	-1316,4	175,7
$MgO(к)$	-601,2	-569,6	26,9
$Mg(OH)_2(к)$	-924,7	-833,7	63,1
$MgCO_3(к)$	-1096,2	-1029,3	65,7
$NH_3(г)$	-46,2	-16,6	192,5
$NH_4OH(ж)$	-366,7	-263,8	179,9
$Na_2O(к)$	-430,6	-376,6	71,1
$Na_2CO_3(к)$	-1129,0	-1047,7	136,0
$Na_2SO_4(к)$	-1384,0	-1266,8	149,4
$S(ромб)$	0	0	31,9
$SO_2(г)$	-296,9	-300,4	248,1
$SO_3(г)$	-395,2	-370,4	256,2
$SiO_2(к)$	-859,3	-803,8	42,1
$ZnO(к)$	-349,0	-318,2	43,5
$ZnSO_4(к)$	-978,2	-871,6	124,6

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Определение равновесного состава системы

Пусть в закрытой изотермической системе с объёмом 3 литра и $T=500\text{K}$ исходно находились избыток твердого вещества **A** и 4,5 моля газообразного **B**, между которыми протекает реакция $2\text{A}_{(к)} + \text{B} = 2\text{E} + 2\text{F}$ с константой равновесия $K_c = 100 \text{ (моль/л)}^3 = 1 \times 10^{11} \text{ (моль/м}^3\text{)}^3$. Определить K_p и равновесный состав системы.

Решение. Исходная концентрация **B** равна $4,5/3 = 1,5 \text{ (моль/л)}$.

		$2\text{A}_{(к)} + \text{B} = 2\text{E} + 2\text{F}$			
концентрации	исходные	изб.	1,5	0	0
в моль/л	равновесные	изб.	$1,5-x$	$2x$	$2x$

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta\nu} = 1 \times 10^{11} \cdot (8,31 \cdot 500)^3 = 4,15 \times 10^{20} \text{ (Па)}^3$$

где $\Delta\nu = 2+2-1 = 3$ – изменение общего количества молей газообразных веществ в ходе реакции (*вычисляемое как разность их стехиометрических коэффициентов*), $R = 8.31 \text{ Дж/(мольК)}$ – универсальная газовая постоянная.

$$K_c = 100 \text{ (моль/л)}^3 = C_E^2 C_F^2 / C_B = (2x)^2 (2x)^2 / (1,5-x) = 16x^4 / (1,5-x),$$

где x – изменение концентрации вещества **B** в ходе реакции,

C_E, C_F, C_B – равновесные концентрации веществ **E, F, B**, соответственно.

Отсюда можно получить уравнение:

$$16x^4 + 100x - 150 = 0 \quad \text{или} \quad 8x^4 + 50x - 75 = 0$$

Если это уравнение трудно решить математически строго, удовлетворяющее ему значение x может быть найдено приблизительно, с заданной точностью, простым подбором значений x . Для этого, в частности, может быть применен метод дихотомии (*деления отрезка пополам*). Этот метод заключается в том, что берут крайние границы, в которых может реально существовать x (*в нашем случае, при $K_c=100$ в качестве нижней границы можно взять $x_H=0$, а верхняя граница должна удовлетворять условию $x < 1,5$, то есть $0 < x < 1,5$*), а также середину задаваемого ими отрезка (*в нашем случае, 0,75*).

Затем, при всех этих трёх значениях вычисляется значение последнего уравнения.

Отбрасывается x , при котором получилось максимальное значение модуля минимизируемой функции (*в нашем случае, $8x^4 + 50x - 75$*).

Получившийся в два раза меньший отрезок снова делится пополам.
 При новом x вычисляется новое значение минимизируемой функции.
 Из трёх значений x опять отбрасывается то,
 которое даёт максимальное значение модуля минимизируемой функции.
 И вычисления повторяются в той же последовательности до тех пор
 пока длина отрезка существования x , полученного в ходе этих
 вычислений, не станет меньше необходимой точности определения x
 (в случае, если требуются две точные значащие цифры, они на верхней
 и нижней границах отрезка существования x должны совпадать).

В нашем случае $x = 1,185$ моль/л ; $C_B = 1,5 - 1,185 = 0,315$ моль/л;

$C_E = C_F = 2 \cdot 1,185 = 2,370$ моль/л.

Проверка: $8 \cdot 1,185^4 + 50 \cdot 1,185 - 75 = 15,768 + 59,25 - 75 = 0,018$,
 что с требуемой точностью близко к нулю.

Задания 7.01(2) ... 7.30(2)

Записать выражение для константы равновесия (K_c) заданной реакции (см. таблицу) через молярные концентрации реагентов (агрегатное состояние у тех веществ, для которых оно не указано, газообразное). После этого вычислить (до двух точных значащих цифр) равновесные молярные концентрации всех газообразных веществ в закрытой изотермической системе с общим объемом $V=2$ л и $T=300$ К; $K_c = 100$ (моль/л) $^{\Delta v}$ (условная величина, принятая одинаковой для всех реакций 7.01 ... 7.30). Перед началом реакции в системе по 1,5 моля каждого из исходных газообразных веществ, продукты реакции отсутствовали. Конденсированные вещества взяты в избытке.

номер задания	уравнение реакции
7.01	$SO_2 + 2H_2 = H_2S + H_2O_2(ж.)$
7.02	$2C(тв.) + 2HNO_3 = 2CO_2 + N_2O + H_2O(ж.)$
7.03	$C_2H_4 + 3O_2 = 2CO_2 + 2H_2O(ж.)$
7.04	$2PbO(тв.) + 2SO_2 = 3O_2 + 2PbS(тв.)$
7.05	$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O(ж.)$
7.06	$2CuCl(тв.) + H_2 = 2HCl + 2Cu(тв.)$
7.07	$3H_2 + CO_2 = CH_3OH + H_2O(ж.)$
7.08	$S(тв.) + 2CO_2 = SO_2 + 2CO$
7.09	$CH_4 + H_2O(ж.) = CO + 3H_2$
7.10	$2F_2 + 2H_2O(ж.) = 4HF + O_2$
7.11	$S_2 + 4H_2O(ж.) = 2SO_2 + 4H_2$
7.12	$2N_2 + 6H_2O(ж.) = 4NH_3 + 3O_2$
7.13	$PbCl_2(тв.) + H_2 = 2HCl + Pb(тв.)$

7.14	$4\text{HCl} + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж.}) + 2\text{Cl}_2$
7.15	$2\text{CO} + \text{SO}_2 = \text{S}(\text{тв.}) + 2\text{CO}_2$
7.16	$2\text{NO} + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3 + \text{O}_2$
7.17	$\text{SnS}(\text{тв.}) + 3\text{O}_2 = 2\text{SO}_2 + 2\text{SnO}$
7.18	$\text{CH}_4 + 4\text{S}(\text{тв.}) = \text{CS}_2 + 2\text{H}_2\text{S}$
7.19	$\text{CCl}_4(\text{ж.}) + 4\text{H}_2 = \text{CH}_4 + 4\text{HCl}$
7.20	$3\text{H}_2 + \text{CO} = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}(\text{ж.})$
7.21	$2\text{CO} + \text{S}_2 = 2\text{COS}$
7.22	$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$
7.23	$\text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{H}_2 = \text{C}_6\text{H}_{12}$
7.24	$2\text{H}_2 + \text{S}_2 = 2\text{H}_2\text{S}$
7.25	$\text{O}_2 + 2\text{CO} = 2\text{CO}_2$
7.26	$2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$
7.27	$\text{N}_2 + \text{O}_2 = 2\text{NO}$
7.28	$2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$
7.29	$2\text{N}_2\text{O} = 2\text{N}_2 + \text{O}_2$
7.30	$2\text{CH}_4 = \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$

Приложение 8.

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

П 8.1. Практический интерес в сложных реакциях нередко представляют вещества, образующиеся на промежуточных стадиях, а не при достижении конечного равновесия (см. рис.8.1). И в этом случае, особенно важным является расчёт и поддержание строго определённого времени протекания реакции. Для чего, при организации непрерывного технологического процесса, используются реакторы вытеснения и смешения (см. рис.8.2).

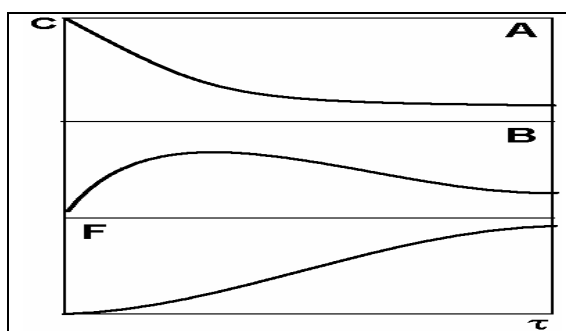


Рис.8.1. Зависимости концентраций реагентов (C) от времени протекания (τ) сложной реакции вида: $\text{A} \rightarrow \text{B} \rightarrow \text{F}$.

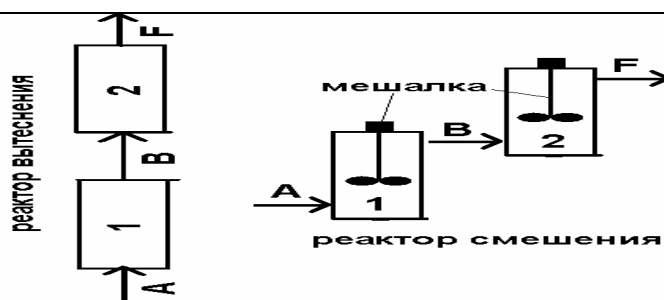


Рис.8.2. Схема получения промежуточного и конечного продуктов сложной реакции вида $\text{A} \rightarrow \text{B} \rightarrow \text{F}$ с помощью системы из двух реакторов вытеснения или смешения.

П 8.2. В случае, когда скорость реакции зависит от концентраций более чем одного реагента, для такой например элементарной реакции как $A + 2B = C$

(скорость которой по исходным веществам можно определить как $V = k \cdot C_A C_B^2$) необходимо составить общее интегральное уравнение зависимости глубины превращения (x) от времени протекания данной реакции (τ).

Тем, кто захочет получить дополнительную информацию по химической кинетике, можно порекомендовать книги:

Еремин Е.Н. Основы химической кинетики. Учебное пособие для университетов и химико–технологических вузов. -М.: «Высш. школа», 1976. -375с;

Практические работы по физической химии. Учебное пособие для вузов / Под ред. К.П.Мищенко, А.А.Равделя и А.М.Пономаревой. -Л.: «Химия», 1982. -400с.

Приложение 9.

ВИДЫ ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ

Любая ковалентная связь характеризуется образованием двух электронной орбитали, общей для двух атомов – либо за счёт перекрывания одноэлектронных неспаренных орбиталей каждого из атомов (*обменный механизм*), либо за счёт объединения двухэлектронной орбитали (неподелённой электронной пары) одного атома с незаполненной орбиталью другого атома (*Донорно–акцепторный механизм, приводящий к образованию так называемой координационной связи. По остальным своим свойствам, впрочем, этот тип связей полностью равноценен ковалентным связям, образующимся по обменному механизму. Как например, в ионе NH_4^+*). Ковалентная связь характеризуется своей направленностью, насыщенностью, полярностью (*в случае, если в ней участвуют атомы химических элементов с разной электроотрицательностью*).

За счёт гибридизации орбиталей, одинарные ковалентные σ -связи, образуемые s- и p-электронами, энергетически равноценны. В то же время, образующиеся в молекуле кратные по отношению к ним π -связи менее прочны (и соответственно, более реакционноспособны).

Ионная связь образуется за счёт сил электростатического притяжения между разноимённо заряженными частицами (*ионами*). Такая связь возникает лишь в случае большой разности электроотрицательности атомов. В отличие от ковалентной связи, она ненаправленна, ненасыщаема и почти не встречается в природе «в чистом виде», если вещество не находится в состоянии плазмы.

Металлическая связь, как и ионная, по своей энергоёмкости сходна с ковалентной, но обобществляет всё множество участвующих в ней электронов между всеми атомами кристалла. Этот тип взаимодействия наблюдается между атомами металлов и их сплавов, находящихся в кристаллическом состоянии. Он может быть осуществлён потому, что атомы типичных металлов на внешнем энергетическом уровне имеют от одного до четырёх электронов, которые непрочны соединены с ядром. Вследствие тепловой энергии часть электронов покидают атомы и переходят в межатомное пространство. Относительное количество электронов невелико и зависит от природы металла.

Кристаллическая решётка металла представляет собой определённое расположение атомов в пространстве. Вместо некоторых атомов в узлах решётки находятся ионы. А между атомами и ионами хаотически движутся электроны, которые называются «электронным газом». Наличие «электронного газа» и приводит к возникновению у металлов общих физико-химических свойств, к которым относятся электропроводность, теплопроводность, металлический блеск, ковкость и пластичность.

Водородная связь является аналогом ковалентной связи (*хотя и в 10–20 раз более слабым*), но образуется между не двумя, а тремя атомами, центральным из которых является атом водорода (Единственный электрон этого атома водорода по обменному механизму взаимодействует со вторым атомом, участвующим в образовании водородной связи. А свободные орбитали по донорно-акцепторному механизму взаимодействуют с неподелёнными электронными парами третьего атома. При этом, в качестве второго и третьего атомов выступают, чаще всего, элементы с большой электроотрицательностью, такие как фтор, кислород, азот, фосфор, сера). Этот тип связи может быть как внутри-, так и межмолекулярным. Вещества, между молекулами которых возможно возникновение водородной связи, имеют более высокие температуры плавления и кипения, чем следовало бы ожидать на основании их положения в Периодической системы.

Кроме того, между молекулами веществ, находящихся в конденсированном (*жидком или твердом*) состоянии, как правило, существуют ещё более слабые, чем водородные, неспецифичные взаимодействия, вызываемые так называемыми силами Ван-дер-Ваальса. Энергия этого взаимодействия весьма незначительна по сравнению даже с энергией водородных связей и убывает обратно пропорционально шестой степени расстояния между частицами. Однако

она играет большую роль при образовании конденсированного состояния вещества. При этом, по способу возникновения выделяют три разновидности Ван-дер-Ваальсовых сил: дисперсионные, ориентационные и индукционные.

Дисперсионные силы действуют всегда и между любыми типами частиц. Их возникновение обусловлено движением электронов в атомах. При этом, хотя в среднем дипольный момент атома равен нулю, мгновенные диполи постоянно меняются по величине и направлению. В результате, возникают силы, сближающие частицы.

Ориентационные силы возникают между молекулами, имеющими постоянный дипольный момент. При этом становится возможной только одна, преимущественная пространственная ориентация молекул (*при которой положительные и отрицательные концы диполей максимально сближены в пространстве*).

Индукционные силы возникают между полярными и неполярными молекулами. При сближении в пространстве таких частиц постоянный диполь полярной молекулы индуцирует появление диполя в неполярной молекуле.

Тип кристаллической решетки значительно влияет на свойства веществ. Так вещества, молекулы которых состоят только из ковалентных связей, имеют в твёрдом состоянии молекулярную кристаллическую решётку. При этом, они, как правило, имеют низкие температуры плавления и кипения. К таким веществам относится большинство органических соединений и многие неорганические соединения (*например, соединения галогенов с металлами большой валентности: $TiCl_4$, WCl_6*).

Вещества, с ионной кристаллической решёткой имеют очень высокие температуры плавления и кипения. Это, в своём большинстве, нелетучие, твёрдые и хрупкие соединения, не имеющие запаха. К ним относятся соединения типичных металлов и типичных неметаллов, а также соли неорганических кислотсодержащих и карбоновых кислот.

Вещества, имеющие металлическую кристаллическую решётку, обладают металлическим блеском, ковкие и пластичны, хорошо проводят электрический ток и обладают высокой теплопроводностью. К ним относятся металлы и сплавы.

Некоторые неметаллы (*такие, как углерод, кремний, красная модификация фосфора и др.*), в твердом состоянии имеют атомную кристаллическую решётку. В узлах такой решётки находятся атомы, которые образуют ковалентные неполярные связи с соседними атомами. Это приводит к тому, что такие вещества имеют высокие температуры плавления и кипения.

Степени окисления элементов на фоне Периодической системы Д.И.Менделеева (ПСМ)

Периоды	Группы Периодической системы																
	I _A	II _A	III _B	IV _B	V _B	VI _B	VII _B	VIII _B			I _B	II _B	III _A	IV _A	V _A	VI _A	VII _A
1	H <u>+1</u> -1																
2	Li +1	Be +2											B C <u>+4</u> +2 -4	N <u>+5</u> -3	O <u>+2</u> -2	F <u>+1</u> -1	
3	Na +1	Mg +2											Al <u>+3</u> +1	Si <u>+4</u> +2	P <u>+5</u> -3	S <u>+6</u> -2	Cl <u>+7</u> -1
4	K +1	Ca +2	Sc +3	Ti <u>+4</u> +3 +2	V <u>+5</u> <u>+4</u> +3 +2	Cr <u>+3</u> +6 +2	Mn <u>+4</u> +7 +6 +2	Fe <u>+3</u> +6 +2	Co +3 +2	Ni <u>+2</u> +3	Cu <u>+2</u> +1	Zn +2	Ga <u>+3</u> +1	Ge <u>+4</u> +2	As <u>+5</u> +3	Se <u>+6</u> -2	Br <u>+7</u> -1
5	Rb +1	Sr +2	Y +3	Zr <u>+4</u> +3,+2	Nb <u>+5</u> +4 +3 +2	Mo <u>+6</u> +4	Tc <u>+6</u> +7+4	Ru +4	Rh +3	Pd +2	Ag +1	Cd +2	In <u>+3</u> +1	Sn <u>+4</u> <u>+2</u>	Sb <u>+5</u> <u>+3</u>	Te <u>+6</u> -2	I <u>+7</u> -1
6	Cs +1	Ba +2	La +3	Hf <u>+4</u> +3,+2	Ta <u>+5</u> +4 +3 +2	W <u>+6</u> +4	Re <u>+7</u> +6 +4 +2	Os +6	Ir +4	Pt +4+2	Au <u>+3</u> +1	Hg +2	Tl <u>+1</u> +3	Pb <u>+2</u> +4	Bi <u>+3</u> +5	Po <u>+6</u> -2	At <u>+7</u> -1

Приложение 10

КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ФИЗИКО–ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕТАЛЛОВ

Z	Г	сим- вол	название	Mr, о.е.	R	I₁, В	ρ	T_п, °С	T_к, °С	СТ	нуст
3	IA	Li	литий	7.0	1.57	5.39	0.53	179	1370	+1	+1
11	IA	Na	натрий	23.0	1.86	5.14	0.97	98	883	+1	+1
19	IA	K	калий	39.0	2.36	4.34	0.86	64	760	+1	+1
37	IA	Rb	рубидий	85.5	2.43	4.18	1.52	39	696	+1	+1
55	IA	Cs	цезий	133.0	2.62	3.89	1.87	29	685	+1	+1
4	IIA	Be	бериллий	9.0	1.13	9.32	1.86	1284	2474	+2	+2
12	IIA	Mg	магний	24.3	1.60	7.64	1.74	651	1107	+2	+2
20	IIA	Ca	кальций	40.0	1.97	6.11	1.54	851	1492	+2	+2
38	IIA	Sr	стронций	87.6	2.13	5.69	2.60	757	1380	+2	+2
56	IIA	Ba	барий	137.3	2.21	5.19	3.76	710	1637	+2	+2
13	IIIA	Al	алюминий	27.0	1.43	5.99	2.70	660	2348	+3 +1	+3
31	IIIA	Ga	галлий	69.7	1.39	6.00	5.90	30	2160	+3 +1	+3
49	IIIA	In	индий	114.8	1.66	5.79	7.31	156	2025	+3 +1	+3
81	IIIA	Tl	таллий	204.4	1.71	6.11	11.7	304	1466	+3 +1	+1
32	IVA	Ge	германий	72.6	—	7.88	5.32	958	2780	+4 +2	+4
50	IVA	Sn	олово	118.7	—	7.34	7.30	232	2362	+4 +2	+4 +2
82	IVA	Pb	свинец	207.2	—	7.41	11.3	328	1750	+4 +2	+2
51	VA	Sb	сурьма	121.8	—	8.64	6.62	631	1635	+5 +3	+5 +3
83	VA	Bi	висмут	209.0	—	7.29	9.80	271	1525	+5 +3	+3
29	IB	Cu	медь	63.6	1.28	7.72	8.96	1083	2740	+2 +1	+2
47	IB	Ag	серебро	108.0	1.44	7.57	10.5	961	2212	+1	+1
79	IB	Au	золото	197.0	1.44	9.22	19.3	1063	2947	+3 +1	+3
30	IIB	Zn	цинк	65.4	1.37	9.39	7.13	420	906	+2	+2
48	IIB	Cd	кадмий	112.4	1.49	8.99	8.64	321	767	+2	+2
80	IIB	Hg	ртуть	200.6	1.50	10.4	13.6	–37	357	+2	+2

Приложение 11

21	IIIB	Sc	скандий	45.0	1.64	6.54	3.04	1423	2450	+3	+3
94	IIIB	Pu	плутоний	244.0	1.56	—	—	640	—	+3	+3
22	IVB	Ti	титан	48.0	1.46	6.82	4.52	1668	3210	+4 +3 +2	+4
40	IVB	Zr	цирконий	91.2	1.58	6.84	6.51	1855	4700	+4 +3 +2	+4
72	IVB	Hf	гафний	178.5	1.57	7.30	13.1	2222	5400	+4 +3 +2	+4
23	VB	V	ванадий	51.0	1.32	6.74	5.98	1826	3396	+5 +4 +3 +2	+5
41	VB	Nb	ниобий	93.0	1.43	6.88	8.98	2468	4300	+5 +4 +3 +2	+5
73	VB	Ta	тантал	181.0	1.43	7.88	16.7	2998	5296	+5 +4 +3 +2	+5
24	VIB	Cr	хром	52.0	1.25	6.76	7.20	1850	2530	+6 +3 +2	+3
42	VIB	Mo	молибден	96.0	1.36	7.10	10.2	2621	4810	+6 +4	+6
74	VIB	W	вольфрам	184.0	1.37	7.98	19.1	3390	5650	+6 +4	+6
25	VIIIB	Mn	марганец	55.0	1.30	7.43	7.21	1247	2146	+7 +6 +4 +2	+4
26	VIIIB	Fe	железо	56.0	1.24	7.83	7.86	1539	2756	+6 +3 +2	+3
27	VIIIB	Co	кобальт	59.0	1.26	7.80	8.33	1495	2580	+3 +2	+3 +2
28	VIIIB	Ni	никель	58.7	1.24	7.60	8.90	1453	2436	+3 +2	+2
46	VIIIB	Pd	палладий	106.4	1.37	8.30	12.0	1555	3170	+2	+2
76	VIIIB	Os	осмий	190.2	1.33	8.70	22.7	2700	4600	+6	+6
78	VIIIB	Pt	платина	195.1	1.38	8.80	21.5	1774	3800	+4 +2	+4 +2

Здесь **Z** – порядковый номер элемента; **Г** – группа в ПСМ; **Mr** – масса атома элемента; **R** (10^{-10} м) – радиус атома; **I₁** – потенциал ионизации (необходимый для отрыва от атома элемента 1-го электрона); **ρ** (г/см³) – плотность; **T_п** – температура плавления; **T_к** – температура кипения; **СТ** – все возможные степени окисления элемента; **НУСТ** – степень окисления в наиболее устойчивом состоянии элемента.

КОЭФФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТИ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

С учетом активностей буфера pH буферного раствора рассчитывается как:

$$K_D = (a_{H^+} \cdot a_{CH_3COO^-}) / a_{CH_3COOH} = (a_{H^+} \cdot \gamma \cdot c_{соли}) / c_{к-ты} ,$$

где γ – средний ионный коэффициент активности соли. Откуда:

$$a_{H^+} = (K_D \cdot c_{к-ты}) / (\gamma \cdot c_{соли}) ; \quad pH = -lg(a_{H^+}) .$$

Средний ионный коэффициент активности электролита

(равный $\gamma = [\gamma^{n_1} \gamma^{n_2}]^{n_1+n_2}$, где n_1 и n_2 – количества соответствующих ионов, приходящихся на одну недиссоциированную молекулу вещества) здесь используют потому, что экспериментально определить коэффициенты активностей отдельных ионов невозможно.

Однако для разбавленных растворов электролитов коэффициенты активностей отдельных ионов можно рассчитать по формуле Дебая–Хюккеля:

$$lg \gamma = B I - 0,511 Z^2 [I]^{0,5} / (1 + [I]^{0,5}) ,$$

где $I = 0,5 \sum C_i Z_i^2$ – ионная сила раствора; C_i и Z_i – концентрация и заряд i -го иона; B – эмпирический (т.е. экспериментально определяемый) коэффициент (причем, для достаточно разбавленных растворов можно считать $B \approx 0$) [1].

Ионы	Коэффициент активности для ионной силы					
	0,001	0,01	0,02	0,05	0,07	0,1
Однозарядные	0,98	0,92	0,89	0,85	0,83	0,80
Двухзарядные	0,77	0,58	0,50	0,40	0,36	0,30
Трехзарядные	0,73	0,47	0,37	0,28	0,25	0,21

СТАНДАРТНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ ЭЛЕКТРОДОВ 1-ГО РОДА

Элемент	Электродная реакция	E° , В	Элемент	Электродная реакция	E° , В
Цезий	$\text{Cs}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Cs}$	-3,08	Хром	$\text{Cr}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Cr}$	-0,71
Литий	$\text{Li}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Li}$	-3,05	Железо	$\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,44
Рубидий	$\text{Rb}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Rb}$	-2,99	Кадмий	$\text{Cd}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0,40
Калий	$\text{K}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{K}$	-2,92	Кобальт	$\text{Co}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Co}$	-0,28
Барий	$\text{Ba}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ba}$	-2,90	Никель	$\text{Ni}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0,25
Стронций	$\text{Sr}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sr}$	-2,89	Олово	$\text{Sn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0,14
Кальций	$\text{Ca}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ca}$	-2,87	Свинец	$\text{Pb}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0,13
Натрий	$\text{Na}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Na}$	-2,71	Водород	$2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	0,00
Лантан	$\text{La}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{La}$	-2,37	Медь	$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0,34
Магний	$\text{Mg}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2,34	Серебро	$\text{Ag}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	+0,80
Бериллий	$\text{Be}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Be}$	-1,70	Палладий	$\text{Pd}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pd}$	+0,83
Алюминий	$\text{Al}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Al}$	-1,67	Ртуть	$\text{Hg}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Hg}$	+0,85
Марганец	$\text{Mn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Mn}$	-1,05	Платина	$\text{Pt}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pt}$	+1,20
Цинк	$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0,76	Золото	$\text{Au}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Au}$	+1,68

СТАНДАРТНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ НЕКОТОРЫХ РЕДОКС-ЭЛЕКТРОДОВ

$\text{SO}_3^{2-}, \text{S}_2\text{O}_4^{2-}, \text{OH}^- (\text{Pt})$	$2\text{SO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{S}_2\text{O}_4^{2-} + 4\text{OH}^-$	-1,12
$\text{SO}_4^{2-}, \text{SO}_3^{2-}, \text{OH}^- (\text{Pt})$	$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,93
$\text{U}^{4+}, \text{U}^{3+} (\text{Pt})$	$\text{U}^{4+} + e^- \rightarrow \text{U}^{3+}$	-0,607
$\text{SO}_3^{2-}, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{OH}^- (\text{Pt})$	$2\text{SO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightarrow \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{OH}^-$	-0,58
$\text{Cr}^{3+}, \text{Cr}^{2+} (\text{Pt})$	$\text{Cr}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Cr}^{2+}$	-0,408
$\text{H}^+, \text{H}_3\text{PO}_4, \text{H}_3\text{PO}_3 (\text{Pt})$	$\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-0,276
$\text{V}^{3+}, \text{V}^{2+} (\text{Pt})$	$\text{V}^{3+} + e^- \rightarrow \text{V}^{2+}$	-0,255
$\text{H}^+, \text{SO}_4^{2-}, \text{S}_2\text{O}_6^{2-} (\text{Pt})$	$2\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{S}_2\text{O}_6^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,22
$\text{NO}_3^-, \text{NO}_2^-, \text{OH}^- (\text{Pt})$	$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	+0,01
$\text{UO}_2^{2+}, \text{UO}_2^+ (\text{Pt})$	$\text{UO}_2^{2+} + e^- \rightarrow \text{UO}_2^+$	+0,05
$\text{H}^+, \text{HCOOH}, \text{HCOH} (\text{Pt})$	$\text{HCOOH} + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{HCOH} + \text{H}_2\text{O}$	+0,056
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}, \text{S}_2\text{O}_3^{2-} (\text{Pt})$	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2e^- \rightarrow 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+0,08
$\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+} (\text{Pt})$	$\text{Sn}^{4+} + 2e^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}$	+0,15
$\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^+ (\text{Pt})$	$\text{Cu}^{2+} + e^- \rightarrow \text{Cu}^+$	+0,153
$\text{H}^+, \text{H}_2\text{SO}_3, \text{SO}_4^{2-} (\text{Pt})$	$4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2e^- \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+0,172
$\text{ClO}_3^-, \text{ClO}_2^-, \text{OH}^- (\text{Pt})$	$\text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + e^- \rightarrow \text{ClO}_2^- + 2\text{OH}^-$	+0,33
$\text{H}^+, \text{UO}_2^{2+}, \text{U}^{4+} (\text{Pt})$	$\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,33
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}, \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} (\text{Pt})$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e^- \rightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	+0,36
$\text{ClO}_4^-, \text{ClO}_3^-, \text{OH}^- (\text{Pt})$	$\text{ClO}_4^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{ClO}_3^- + 2\text{OH}^-$	+0,36
$\text{H}^+, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{H}_2\text{SO}_3 (\text{Pt})$	$2\text{H}_2\text{SO}_3 + 2\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,400
$\text{H}^+, \text{S}_4\text{O}_6^{2-}, \text{H}_2\text{SO}_3 (\text{Pt})$	$4\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^+ + 6e^- \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 6\text{H}_2\text{O}$	+0,51

СТАНДАРТНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ НЕКОТОРЫХ РЕДОКС-ЭЛЕКТРОДОВ

$\text{I}_3^-, \text{I}^-(\text{Pt})$	$\text{I}_3^- + 2e \rightarrow 3\text{I}^-$	+ 0,536
$\text{H}^+, \text{H}_3\text{AsO}_4, \text{HAsO}_2(\text{Pt})$	$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 0,560
$\text{H}^+, \text{S}_2\text{O}_6^{2-}, \text{H}_2\text{SO}_3(\text{Pt})$	$\text{S}_2\text{O}_6^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e \rightarrow 2\text{H}_2\text{SO}_3$	+ 0,57
$\text{MnO}_4^-, \text{OH}^-, \text{MnO}_2(\text{Pt})$	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+ 0,588
$\text{H}^+, \text{UO}_2^+, \text{U}^{4+}(\text{Pt})$	$\text{UO}_2^+ + 4\text{H}^+ + e \rightarrow \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 0,62
$\text{ClO}_2^-, \text{ClO}^-, \text{OH}^-(\text{Pt})$	$\text{ClO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow \text{ClO}^- + 2\text{OH}^-$	+ 0,66
$\text{PtCl}_6^{2-}, \text{PtCl}_4^{2-}, \text{Cl}^-(\text{Pt})$	$\text{PtCl}_6^{2-} + 2e \rightarrow \text{PtCl}_4^{2-} + 2\text{Cl}^-$	+ 0,68
$\text{H}^+, \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2, \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2(\text{Pt})$	$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	+ 0,699
$\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}(\text{Pt})$	$\text{Fe}^{3+} + e \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	+ 0,771
$\text{ClO}^-, \text{Cl}^-, \text{OH}^-(\text{Pt})$	$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	+ 0,89
$\text{H}^+, \text{NO}_3^-, \text{HNO}_2(\text{Pt})$	$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+ 0,94
$\text{Pu}^{4+}, \text{Pu}^{3+}(\text{Pt})$	$\text{Pu}^{4+} + e \rightarrow \text{Pu}^{3+}$	+ 0,97
$\text{H}^+, \text{N}_2\text{O}_4, \text{HNO}_2(\text{Pt})$	$\text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{H}^+ + 2e \rightarrow 2\text{HNO}_2$	+ 1,07
$\text{H}^+, \text{ClO}_4^-, \text{ClO}_3^-(\text{Pt})$	$\text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	+ 1,19
$\text{H}^+, \text{IO}_3^-, \text{I}_2(\text{Pt})$	$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5e \rightarrow \frac{1}{2}\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	+ 1,195
$\text{H}^+, \text{ClO}_3^-, \text{HClO}_2(\text{Pt})$	$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{HClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+ 1,21
$\text{H}^+, \text{Mn}^{2+}, \text{MnO}_2(\text{Pt})$	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1,23
$\text{Tl}^{3+}, \text{Tl}^+(\text{Pt})$	$\text{Tl}^{3+} + 2e \rightarrow \text{Tl}^+$	+ 1,25
$\text{H}^+, \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{Cr}^{3+}(\text{Pt})$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e \rightarrow \text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+ 1,33
$\text{H}^+, \text{PbO}_2, \text{Pb}^{2+}(\text{Pt})$	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1,455
$\text{H}^+, \text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+}(\text{Pt})$	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+ 1,51
$\text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+}(\text{Pt})$	$\text{Ce}^{4+} + e \rightarrow \text{Ce}^{3+}$	+ 1,61
$\text{H}^+, \text{HClO}_2, \text{HClO}(\text{Pt})$	$\text{HClO}_2 + \text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{HClO} + \text{H}_2\text{O}$	+ 1,64
$\text{PbO}_2, \text{H}^+, \text{SO}_4^{2-}, \text{PbSO}_4(\text{Pt})$	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2e \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1,685
$\text{H}^+, \text{MnO}_4^-, \text{MnO}_2(\text{Pt})$	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e \rightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1,695
$\text{H}^+, \text{H}_2\text{O}_2(\text{Pt})$	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1,776
$\text{Co}^{3+}, \text{Co}^{2+}(\text{Pt})$	$\text{Co}^{3+} + e \rightarrow \text{Co}^{2+}$	+ 1,81
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}, \text{SO}_4^{2-}(\text{Pt})$	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-}$	+ 2,010
$\text{OH}, \text{OH}^-(\text{Pt})$	$\text{OH} + e \rightarrow \text{OH}^-$	+ 2,02

ПРИМЕНЕНИЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

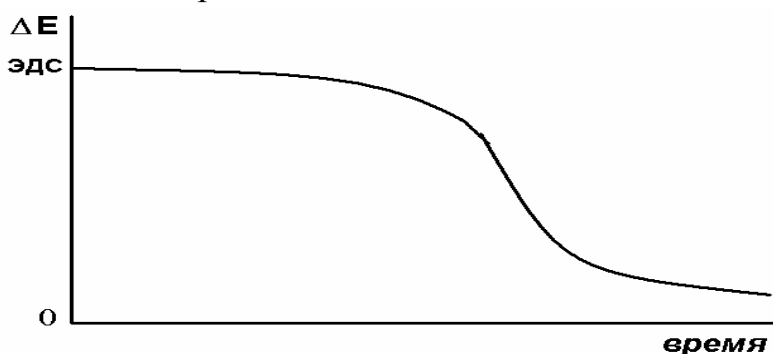
С термодинамической точки зрения, ЭДС гальванического элемента (ΔE) связана с изменением энергии Гиббса соотношением:

$$\Delta E = -\Delta G / zF = RT \ln K / nF, \quad (15.1)$$

где ΔG – изменение энергии Гиббса в ходе электрохимической реакции, протекающей в ГЭ (в качестве которой, теоретически, может выступать любая самопроизвольно протекающая окислительно–восстановительная реакция), рассчитываемое при заданных температуре и концентрациях реагентов так, как рассматривалось ранее в разделе 6; $R=8,31$; $F=96485$; T – температура (в Кельвинах); z – количество электронов, переходящих от восстановителя к окислителю в реакции, протекающей в ГЭ и уравненной так, как рассматривалось в разделе 4; K – константа равновесия реакции, протекающей в ГЭ (см. раздел 7).

При этом, и ΔG и K достаточно значительно зависят от температуры. Причем, поскольку большинство самопроизвольно протекающих реакций являются экзотермическими, то с уменьшением температуры константа равновесия таких реакций увеличивается. И в соответствии с уравнением (15.1), подобным же образом увеличивается с уменьшением температуры и ЭДС большинства ГЭ. Но в то же время, как правило, достаточно резко уменьшается с уменьшением температуры ёмкость ГЭ (особенно, в случае электролитических расплавов и растворов с большой вязкостью). Вследствие чего, «тепловая стабильность» также является одной из важнейших практических характеристик ГЭ.

Также практически важны:



1) Динамика процесса разрядки ГЭ. А именно, до какой доли от своей максимальной ёмкости рассматриваемый ГЭ способен сохранять между своими электродами

разность потенциалов близкую к ЭДС (После чего она начинает резко идти на убыль, как показано на рисунке. Причем, минимальная величина ΔE определяется характеристиками уже не столько ГЭ, сколько подключенных к нему внешних устройств).

2) Динамика процесса саморазряда ГЭ (т.е. какой заряд и в течении какого времени рассматриваемый ГЭ способен удерживать без подключения к нему внешних устройств).

3) Максимальное количество циклов заряда–разряда, которое может быть осуществлено на одном аккумуляторе без потери его работоспособности.

4) Оптимальные характеристики режима заряда аккумулятора.

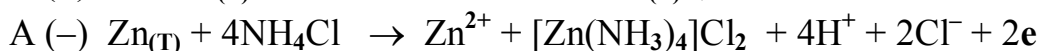
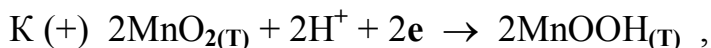
5) Себестоимость и материалоемкость изготовления ГЭ.

6) Весовые и объёмные характеристики ГЭ.

7) Возможность утилизации ГЭ после его использования и т.п.

Помимо вышеописанных ГЭ с жидкой фазой, работающих при «нормальных» температурах, в промышленности часто используют так называемые «сухие» и «топливные» элементы.

При этом, в качестве примера «сухого элемента», можно привести обычную цинк–марганцевую батарейку: анодом которой служит цинковая оболочка (1); катодом – графитовый стержень (2), погруженный в смесь MnO_2 и угольной крошки (3); а электролитом – пастообразная смесь хлоридов аммония и цинка (4) (см. рисунок). В результате чего, происходят следующие процессы:



В качестве примера «топливного элемента», можно привести водородно–кислородный элемент, в котором газообразные водород и кислород при высокой температуре через пористые угольные электроды (6) (покрытые, дополнительно, специальными катализаторами) пропускают в раствор щелочи (5) (см. рисунок), в результате чего в рассматриваемом ГЭ с весьма высоким коэффициентом полезного действия протекают электрохимические процессы:

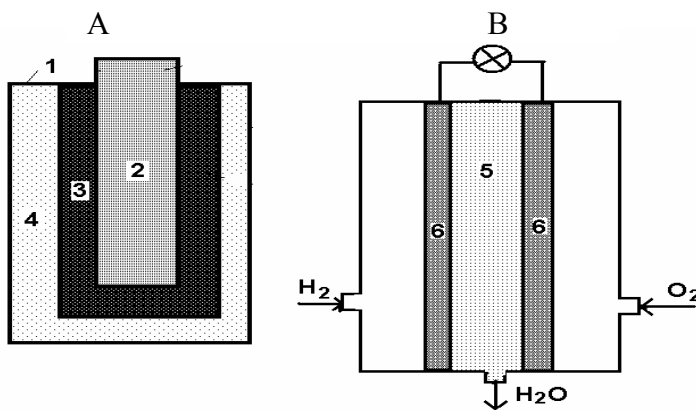
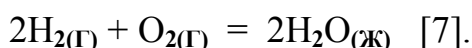
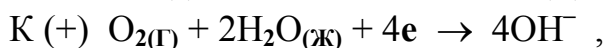


Рис. 14.1 Схема сухого (А)
и топливного (В) элементов



СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
Общие указания	3
1. Комплексные соединения	4
2. Ионообменные реакции	7
3. Гидролиз солей	13
4. Окислительно–восстановительные реакции	16
5. Термохимия	21
6. Химическая термодинамика	24
7. Химическое равновесие	28
8. Химическая кинетика	33
9. Строение атома. Распределение электронов по уровням и подуровням	41
10. Строение молекул	45
11. Общая характеристика металлов	51
11.1. Валентность и степени окисления	52
11.2. Краткая характеристика физических свойств металлов	52
11.3. Общая характеристика восстановительной активности металлов	55
12. Химические свойства металлов	57
12.1. Взаимодействие с простыми веществами	57
12.2. Взаимодействие с соединениями	58
13. Химические свойства соединений металлов	60
13.1. Кислотно–основные свойства оксидов и гидроксидов	60
13.2. Отношение соединений к воде. Растворимость и гидролиз	63
13.3. Окислительно–восстановительные свойства соединений металлов	63
13.4. Комплексные соединения металлов	65
14. Равновесия в растворах электролитов	67
14.1. Диссоциация слабых электролитов.....	67
14.2. Ионное произведение воды. Водородный показатель.....	70
14.3. Константа и степень гидролиза.....	71
14.4. Диссоциация комплексных ионов.....	72
14.5. Произведение растворимости малорастворимых солей.....	73
14.6. Буферные растворы.....	74
15. Гальванические элементы	78
16. Электролиз расплавов и растворов	86
17. Электро–химическая коррозия металлов	90
18. Концентрационные пересчеты	97

19. Свойства растворов	103
20. Осмотическое давление	107
21. Математико–статистическая обработка результатов химических измерений	108
Рекомендации по оформлению заданий	110
Рекомендуемая литература	110
Приложение 1. Таблица вариантов	111
Приложение 2. Таблица Менделеева.	114
Приложение 3. Таблица растворимости.	115
Приложение 4. Номенклатура кислот и их солей.	116
Приложение 5. Примеры названий соединений.	117
Приложение 6. Термодинамические величины некоторых веществ.	118
Приложение 7. Химическое равновесие.	120
Приложение 8. Химическая кинетика.	122
Приложение 9. Виды химических связей.	123
Приложение 10. Степени окисления элементов.	126
Приложение 11. Количественные физико–химические характеристики металлов.	127
Приложение 12. Коэффициенты активности сильных электролитов.	129
Приложение 13. Стандартные потенциалы электродов.	130
Приложение 14. Применение гальванических элементов.	132

**ЧАХАЛЬЯН ОЛЕГ ХАЧЕРЕСОВИЧ
СИБИРЦЕВ ВЛАДИМИР СТАНИСЛАВОВИЧ**

ХИМИЯ

Теоретические разделы и типовые упражнения

Учебное пособие

Редактор: *Г.Л. Чубарова*

Налоговая льгота - Общероссийский классификатор продукции
ОК 005-93, т. 2; 95 3005 - учебная литература

Подписано в печать 19.03.2013. Формат 60X90/16.
Усл. печ. л. 8,63. Тираж 100 экз. Заказ 1С.

Отпечатано с готового оригинал-макета, предоставленного авторами,
в типографии Издательства Политехнического университета.
195251, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29.