

МИНИСТЕРСТВО ТРАНСПОРТА РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО МОРСКОГО И РЕЧНОГО ТРАНСПОРТА

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ



ГОСУДАРСТВЕННАЯ МОРСКАЯ АКАДЕМИЯ ИМЕНИ АДМИРАЛА С.О. МАКАРОВА
МУРМАНСКИЙ ФИЛИАЛ

КАФЕДРА ФИЗИКИ И ХИМИИ

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ К ВЫПОЛНЕНИЮ
КОНТРОЛЬНЫХ РАБОТ ПО КУРСУ**

ХИМИЯ

для студентов I курса заочного обучения всех факультетов

Мурманск 2010

ОБЩИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ

Химия - это общеобразовательная дисциплина, практические приложения которой находят самое широкое применение. В системе морского транспорта используют разделы химии, способствующие углубленному изучению специальной дисциплины "Экология". Студенты-судомеханики найдут в курсе химии толкование теоретических аспектов водоподготовки на судах морского флота. Студенты-электромеханики познакомятся с основами процессов электрохимической коррозии конструкционных металлов, а также со способами их защиты от коррозии.

Предполагается, что основной вид учебных занятий студентов-заочников - самостоятельная работа над учебным материалом. Эта самостоятельная работа по курсу химии состоит из следующих элементов:

изучение материала по учебникам и учебным пособиям; выполнение контрольных заданий; выполнение лабораторных работ; посещение лекций и консультаций; сдача зачета по лабораторным работам или экзамена по всему курсу.

Контрольные задания. В процессе изучения курса химии студент должен выполнить две контрольные работы. К выполнению контрольной работы следует приступать только тогда, когда по учебнику уже изучена соответствующая тема контрольного задания. Помимо того необходимо разобрать решение примеров по данной теме, приведенных в дополнительной литературе.

Контрольную работу следует оформить аккуратно: номера и условия задач должны быть переписаны в том порядке, в каком они указаны в задании. После формулировки условия задачи должно следовать ее подробное решение. При проведении собеседования студент должен уметь объяснять ход решения любой задачи по выбору преподавателя.

Контрольные задания выполняют в соответствии с номером варианта. Этот номер представляет собой две последние цифры шифра специальности студента.

Лабораторные работы. Для закрепления теоретического материала необходимо выполнить ряд лабораторных работ. После выполнения работ следует оформить отчеты о них в тетради - в соответствии с методическими указаниями к лабораторным работам. Работы проводятся в период лабораторно-экзаменационной сессии.

Лекции. Студенты прослушивают лекции по важнейшим разделам курса в период лабораторно-экзаменационной сессии. Консультации можно получать в течение учебного года как в устной, так и в письменной форме.

Зачет. Студенты сдают зачет после выполнения лабораторных работ, при наличии решения контрольных заданий. Для сдачи зачета необходимо уметь изложить ход работы и объяснить результаты выполненных опытов.

1. СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Для полного описания химических реакций необходимо знать закономерности их протекания во времени, то есть иметь представление о соответствующих скоростях. Одни химические реакции протекают практически мгновенно. К примеру, такова реакция нейтрализации кислот основаниями. Другие реакции могут идти в течение длительного времени.

Раздел химии, посвященный исследованию зависимости скорости протекания химической реакции от различных факторов, называют **химической кинетикой**. Изучение скоростей реакций позволяет выяснить истинный механизм протекания химических превращений, что, в свою очередь, дает возможность управлять химическим процессом, т.е. скоростью и направлением его развития.

При исследовании скорости химической реакции необходимо знать, в какой системе - гомогенной или гетерогенной - протекает данная реакция. **Гомогенные** системы состоят из одной фазы. Примером гомогенной системы может служить смесь газов (газы хорошо смешиваются один с другим) или смесь растворяющихся одна в другой жидкостей. **Гетерогенные** системы состоят из нескольких фаз. Система, содержащая две несмешивающиеся жидкости (например, воду и керосин) или состоящая из жидкой и твердой фаз, является гетерогенной. Основные закономерности химической кинетики установлены для гомогенных реакций. Они более просты и интересны как в научном, так и практическом отношении.

Скорость протекания гомогенной химической реакции оценивают, фиксируя изменение концентрации одного из исходных или образующихся в процессе реакции веществ за единицу времени:

$$V = \pm \frac{\Delta c}{\Delta t}.$$

Это выражение берут со знаком "минус", если скорость реакции измеряется по убыванию концентрации исходного вещества (так как $\Delta c < 0$), и со знаком "плюс", если скорость измеряется по возрастанию концентрации вещества, образующегося в процессе реакции ($\Delta c > 0$). Концентрации веществ выражают через число молей вещества, содержащихся в одном литре (моль/л).

Скорость реакции зависит от числа "успешных" столкновений молекул (или других частиц) реагирующих веществ, т.е. таких столкновений, в результате которых происходит химическое взаимодействие. Следовательно, чем больше концентрация взаимодействующих веществ, тем выше скорость протекания реакции. Зависимость скорости реакции от величин концентраций и природы реагирующих веществ описывается **законом действия масс**:

при постоянной температуре скорость гомогенной химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в степени, равные их стехиометрическим коэффициентам.

С учетом этой закономерности скорость реакции $aA + bB = cC$ выражают следующим уравнением:

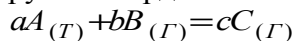
$$V = kc_A^a c_B^b, \text{ где}$$

c_A и c_B - молярные концентрации веществ А и В; a и b - стехиометрические коэффициенты (стоящие перед формулами веществ в уравнении реакции).

Коэффициент пропорциональности k называют **константой скорости химической реакции**. Его величина зависит от природы реагирующих веществ, температуры и от факта присутствия/отсутствия катализатора. Константа скорости реакции численно равна скорости реакции в том случае, когда произведение концентраций реагирующих веществ равно единице (или же - когда каждая из концентраций составляет 1 моль/л):

$$k = V \text{ при } c_A^a c_B^b = 1 \text{ (или при } c_A = c_B = 1 \text{ моль/л.)}$$

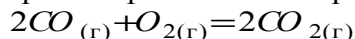
Формулируемый применительно к гетерогенным реакциям закон действия масс не учитывает концентрации веществ, находящихся в твердом состоянии (принято использовать следующие обозначения агрегатного состояния вещества: г - газообразное, ж - жидкое, т - твердое или к - кристаллическое; в очевидных ситуациях обходятся без этих обозначений). Так, если вещество А реагирует в твердом состоянии, то скорость реакции



зависит только от концентрации вещества В:

$$V = kc_B^b.$$

Скорость реакций, в которых принимают участие вещества, присутствующие в газообразной форме, зависит также от давления, поскольку изменение давления влияет на концентрацию газообразных реагентов. Например, для реакции



при первоначальном давлении p_1 уравнение, выражающее ее скорость, будет следующим:

$$V_{p_1} = kc_{CO}^2 c_{O_2}.$$

При увеличении давления в два раза ($p_2 = 2p_1$) концентрации CO и O₂ возрастут вдвое, а скорость реакции увеличится в восемь раз:

$$V_{p_2} = k(2c_{CO})^2 \cdot (2c_{O_2}) = 8kc_{CO}^2 c_{O_2} = 8V_{p_1}.$$

Большое влияние на скорость реакции оказывает изменение температуры. Зависимость скорости от изменений температуры определяется **правилом Вант-Гоффа**:

при повышении температуры на каждые 10 °С скорость реакции увеличивается в 2 - 4 раза, т.е.

$$\frac{V_{t_2}}{V_{t_1}} = \frac{k_{t_2}}{k_{t_1}} = \gamma^{(t_2 - t_1)/10^\circ}, \text{ где } V_{t_1} \text{ и } V_{t_2} - \text{ скорость реакции при начальной } (t_1) \text{ и конечной } (t_2)$$

температурах; k_{t_1} и k_{t_2} - константы скоростей реакции при температурах t_1 и t_2 ; γ - температурный коэффициент реакции, показывающий во сколько раз увеличится (или уменьшится) скорость реакции при повышении (или понижении) температуры на каждые 10°С.

Например, если при повышении температуры на 10°С скорость реакции удваивается ($\gamma = 2$), то при

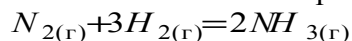
нагревании реакционной системы от 50 до 90 °С скорость реакции возрастет в 16 раз:

$$\frac{V_{90^{\circ}}}{V_{50^{\circ}}} = 2^{(90^{\circ}-50^{\circ})/10^{\circ}} = 2^4 = 16.$$

Также следует помнить о том, что скорость реакции меняется в присутствии определенных веществ, которые, оказывая влияние на протекание реакции, сами пребывают в неизменном состоянии и количестве. Вещества, которые таким образом ускоряют химическую реакцию, называют **катализаторами**, а их воздействие - **положительным катализом**. Вещества, замедляющие скорость реакции, называют **ингибиторами** и говорят в таких случаях об **отрицательном катализе**. Например, хлориды, содержащиеся в морской воде, являются катализаторами процесса коррозии металлов, а некоторые другие вещества (уротропин, нитриты, хроматы, фосфаты, силикаты) при введении их в раствор электролита значительно замедляют процесс коррозии. Действие катализаторов сводится к изменению энергии активации реакции, а следовательно и к изменению ее механизма.

Задачи

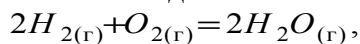
1.1. Как изменится скорость реакции



при уменьшении давления системы в 2 раза?

1.2. Температурный коэффициент некоторой реакции равен 4. Как изменится скорость этой реакции при нагревании реакционной смеси от 20 до 50°С?

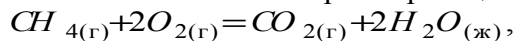
1.3. Как надо изменить концентрацию водорода в реакции



чтобы скорость реакции возросла в 5 раз?

1.4. Скорость некоторой реакции при охлаждении от 120 до 70°С уменьшилась в 32 раза. Определите температурный коэффициент данной реакции.

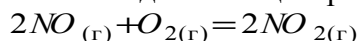
1.5. Как изменится скорость реакции



если концентрацию метана CH_4 уменьшить в 4 раза, а концентрацию кислорода увеличить в 4 раза?

1.6. В сосуде емкостью 2 л находится 0,2 моля кислорода. Вычислите константу скорости реакции $3O_{2(г)} = 2O_{3(г)}$, если ее скорость при данных условиях равна $3 \cdot 10^{-4}$ моль/(л·с).

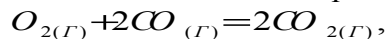
1.7. Исходные концентрации оксида азота и кислорода в реакции



равны 0,2 моль/л и 0,5 моль/л соответственно. Как изменится скорость реакции, если концентрацию оксида азота увеличить до 0,5 моль/л, а концентрацию кислорода - до 0,8 моль/л.

1.8. При 20° С некоторая реакция заканчивается через 2 часа 40 минут. При какой температуре следует вести этот процесс, чтобы реакция закончилась через 20 минут? Температурный коэффициент этой реакции равен 2.

1.9. Как изменится скорость реакции

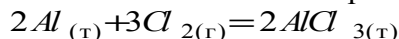


если концентрацию кислорода увеличить в 4 раза, а концентрацию окиси углерода - в 5 раз?

1.10. Как следует изменить давление в системе $2SO_{3(г)} = 2SO_{2(г)} + O_{2(г)}$, чтобы скорость реакции увеличилась в 64 раза?

1.11. Как изменится константа скорости реакции при охлаждении реакционной смеси на 40°С? Температурный коэффициент равен 3.

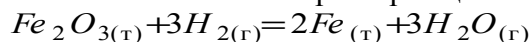
1.12. Как изменится скорость реакции



при уменьшении объема системы в 4 раза?

1.13. Как следует изменить концентрацию паров йода в реакции $CH_{4(г)} + 2I_{2(г)} = CH_2I_{2(ж)} + 2HI_{(г)}$, чтобы при увеличении концентрации метана в 16 раз скорость реакции осталась прежней?

1.14. Как изменится скорость реакции



при повышении давления системы в 2 раза?

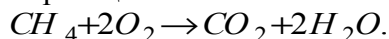
1.15. Константа скорости реакции

$$2A + B = C$$

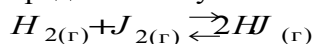
равна $1,5 \cdot 10^{-4}$ л/(моль·с). Вычислите скорость реакции при концентрациях веществ А и В, равных 0,2 моль/л и 0,5 моль/л соответственно.

2. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Реакции, которые протекают только в одном направлении и идут до конца, называют **необратимыми**. Примером такой реакции может служить процесс горения органического вещества. В уравнениях необратимых реакций знак равенства заменяют стрелкой, ориентированной в направлении прямой реакции:

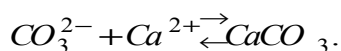
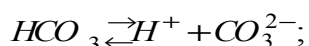
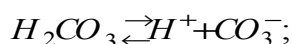
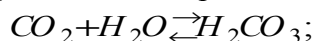


Существуют также **обратимые** реакции, которые не идут до конца и могут протекать одновременно как в прямом, так и в обратном направлении. В уравнениях обратимых реакций вместо знака равенства используют знак $\rightleftharpoons$, т.е. стрелки в обоих направлениях протекания реакции. Например, при определенных условиях (356 °С) в реакции



происходят одновременно образование йодоводорода (прямая реакция) и разложение его на йод и водород (обратная реакция).

В качестве примера обратимого природного процесса можно привести карбонатную систему в морской (океанской) воде. В подобной системе принимают участие углекислый газ, поступающий из атмосферы и образующийся в процессах фотосинтеза и биохимического окисления, и карбонаты, содержащиеся в морской воде:



Как известно, величина скорости гомогенной химической реакции при постоянной температуре прямо пропорциональна произведению значений концентраций реагирующих веществ. Потому скорость протекания прямой реакции уменьшается по мере убывания концентраций исходных веществ. Одновременно с этим происходит образование продуктов реакции, что ведет к возрастанию скорости обратной реакции. В некоторый момент скорости прямой и обратной реакций становятся одинаковыми, и в системе устанавливается **состояние химического равновесия**. При неизменных внешних условиях в этом состоянии уже не происходит изменения концентраций исходных и образующихся веществ.

Величины концентраций реагирующих веществ, которые устанавливаются при наступлении химического равновесия, называют **равновесными** и обозначают их, используя квадратные скобки, например: $[H_2]$, $[J_2]$, $[HI]$ (в отличие от неравновесных концентраций, обозначаемых c_{H_2} , c_{J_2} , c_{HI}).

Для обратимой реакции, выраженной в общем виде уравнением

$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$, скорости прямой и обратной реакций будут таковы:

$$V_{np} = k_{np} [A]^a [B]^b;$$

$$V_{обр} = k_{обр} [C]^c [D]^d,$$

При химическом равновесии справедливо равенство $V_{np} = V_{обр}$ откуда следует:

$$k_{np} [A]^a [B]^b = k_{обр} [C]^c [D]^d \quad \text{или} \quad K_p = \frac{k_{np}}{k_{обр}} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}, \quad \text{где}$$

K_p - константа химического равновесия. Эта величина, конкретная для каждой конкретной реакции, не зависит от величин концентраций, но зависит от природы участвующих в реакции веществ, а также от температуры. При оценке величины константы равновесия гетерогенной химической реакции концентрации твердых веществ не учитывают, так же как их не учитывают в случае расчетов скорости гетерогенной реакции.

Константа равновесия представляет собой отношение констант скоростей прямой и обратной

реакций. Следовательно, ее физический смысл заключается в определении, во сколько раз скорость прямой реакции превышает скорость обратной при данной температуре и равновесных концентрациях реагентов, равных 1 моль/л.

Величина константы равновесия связана с изменениями изобарно-изотермического потенциала ΔG° химической реакции следующим уравнением:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p \quad \text{или} \quad \Delta G^\circ = -2,3 RT \lg K_p$$

Очевидно, что при отрицательных значениях ΔG° , когда равновесие смещено в сторону прямой реакции и в равновесной смеси преобладают продукты реакции, $\lg K_p > 0$, т.е. $K_p > 1$. И наоборот, при положительных значениях ΔG° , когда равновесие смещено в сторону обратной реакции и в равновесной смеси преобладают исходные продукты, $\lg K_p < 0$, т.е. $K_p < 1$. Таким образом, можно вычислить значение константы равновесия или равновесные концентрации реагентов, используя соответствующие значения ΔG° .

При неизменных внешних условиях состояние химического равновесия может сохраняться в течение длительного времени. Однако при изменении хотя бы одного из условий существующее равновесие нарушается, поскольку скорости прямой и обратной реакций изменяются при этом неодинаково. Через определенное время после того, как произошли изменения внешних условий, в системе установится новое химическое равновесие.

Направление смещения равновесия при изменении условий его существования определяется **принципом Ле-Шателье**:

если на систему, находящуюся в состоянии устойчивого химического равновесия, воздействовать извне, изменяя условия, определяющие состояние равновесия, то равновесие смещается в направлении той из реакций (прямой или обратной), которая уменьшает оказанное воздействие.

Состояние химического равновесия определяют следующие условия:

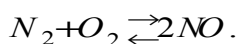
- 1) концентрация;
- 2) температура;
- 3) давление (для случая реакций с участием газообразных веществ).

При увеличении концентрации одного из веществ равновесие смещается в направлении той реакции, при которой концентрация этого вещества уменьшается. Очевидно, что при увеличении концентраций исходных веществ происходит сдвиг равновесия в сторону прямой реакции, а при увеличении концентраций конечных продуктов - в сторону обратной реакции.

При уменьшении концентрации одного из веществ равновесие смещается в сторону той реакции, в которой это вещество образуется. Поэтому при уменьшении концентраций исходных веществ происходит сдвиг равновесия в сторону обратной реакции, а при уменьшении концентраций конечных продуктов - в сторону прямой реакции.

Согласно принципу Ле-Шателье повышение температуры сдвигает равновесие в сторону той реакции, которая сопровождается поглощением тепла, т.е. в сторону эндотермической реакции ($\Delta H > 0$). Понижение температуры напротив, приводит к смещению равновесия в сторону экзотермической реакции ($\Delta H < 0$), т. е. реакции, протекающей с выделением тепла.

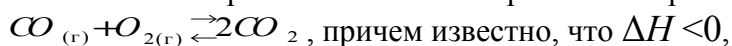
Повышение давления сдвигает равновесие в сторону реакции, протекающей с уменьшением давления, т. е. реакции, сопровождающейся уменьшением числа молей газообразных веществ. Если в ходе реакции число молей газообразных веществ остается неизменным (или же такие вещества не принимают участия в реакции вообще), то изменение давления не оказывает влияния на химическое равновесие. В качестве примера можно привести следующую реакцию:



Присутствие катализаторов только ускоряет или замедляет наступление равновесия. Оно не вызывает его смещения и не меняет значения константы равновесия.

Задачи

2.1. В каком направлении сместится равновесие реакции



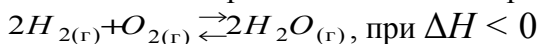
а) при понижении давления, б) при повышении температуры, в) при увеличении концентрации CO_2 ? Напишите уравнение константы равновесия данной реакции.

2.2. При каких изменениях температуры, давления и концентраций начальных и конечных продуктов можно увеличить выход оксида азота в реакции



Напишите уравнение константы равновесия данной реакции.

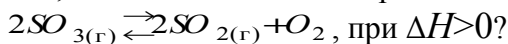
2.3. В каком направлении сместится равновесие реакции



а) при понижении температуры, б) понижении давления, в) увеличении концентрации водорода?

Напишите уравнение константы равновесия данной реакции.

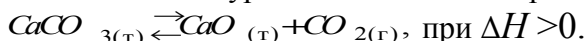
2.4. Как следует изменить концентрации начальных и конечных продуктов, температуру и давление, чтобы сместить влево равновесие реакции



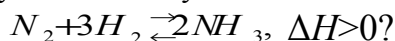
Напишите уравнение константы равновесия данной реакции.

2.5. Как повлияет на смещение равновесия реакции

а) уменьшение концентрации углекислого газа, б) повышение температуры, в) понижение давления? Напишите уравнение константы равновесия данной реакции.

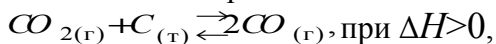


2.6. При каких изменениях температуры, давления и концентраций начальных и конечных продуктов можно увеличить выход аммиака в реакции



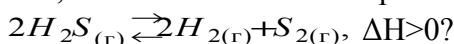
Напишите уравнение константы равновесия этой реакции.

2.7. В каком направлении сместится равновесие реакции



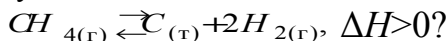
а) при повышении давления, б) повышении температуры, в) повышении концентрации оксида углерода CO? Напишите уравнение константы равновесия этой реакции.

2.8. Как следует изменить: а) концентрации начальных и конечных продуктов, б) температуру, в) давление, чтобы сместить влево равновесие реакции



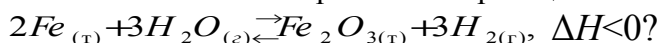
Напишите уравнение константы равновесия этой реакции.

2.9. При каких изменениях температуры, давления и концентраций начальных и конечных продуктов можно повысить выход водорода в реакции



Напишите уравнение константы равновесия этой реакции.

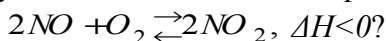
2.10. Как повлияют на равновесие реакции



а) повышение давления, б) увеличение концентрации водорода, в) понижение температуры?

Напишите уравнение константы равновесия данной реакции.

2.11. Какими изменениями а) температуры, б) давления и в) концентраций начальных и конечных продуктов можно сместить вправо равновесие реакции:



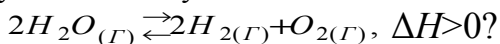
Напишите уравнение константы равновесия этой реакции.

2.12. В каком направлении сместится направление реакции



а) при понижении давления, б) при увеличении концентрации хлора, в) при повышении температуры? Напишите уравнение константы данной реакции.

2.13. При каких изменениях а) давления, б) температуры, в) концентраций начальных и конечных продуктов можно увеличить выход кислорода в реакции



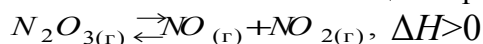
Напишите уравнение константы равновесия этой реакции.

2.14. Какими изменениями а) температуры, б) давления, в) концентраций начальных и конечных продуктов можно сместить влево равновесие реакции



Напишите уравнение константы равновесия данной реакции.

2.15. Как повлияют на смещение равновесия реакции



а) понижение температуры, б) понижение давления, в) увеличение концентрации NO_2 , г) уменьшение концентрации NO ? Напишите уравнение константы равновесия этой реакции.

3. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРОВ

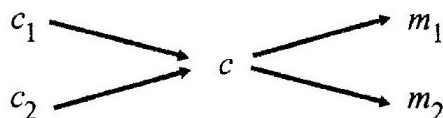
Многие химические процессы протекают в растворах. Наибольший практический интерес представляют химические реакции, протекающие в жидких растворах.

Важной характеристикой раствора является его количественный состав, выражаемый посредством *концентрации*. Концентрация – это количество растворенного вещества в определенном количестве раствора или растворителя.

Существует несколько способов выражения концентрации раствора.

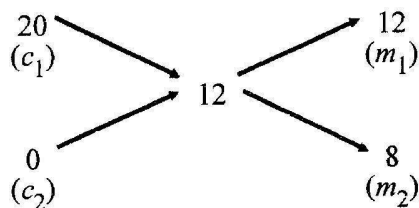
1. *Весовая процентная концентрация (с%) или массовая доля растворенного вещества(w)*— определяет массу растворенного вещества в 100 единицах массы (мг, г, кг и т.д.) раствора. Например, в 20%-м водном растворе сахара присутствуют 20 г сахара в 100 г раствора (или в 80 г воды).

На практике часто возникает необходимость в приготовлении растворов определенной концентрации путем разбавления более концентрированных растворов или путем смешивания двух растворов — более концентрированного и менее концентрированного. В таких случаях для расчета соотношений масс (или объемов) исходных растворов удобно пользоваться "правилом креста":



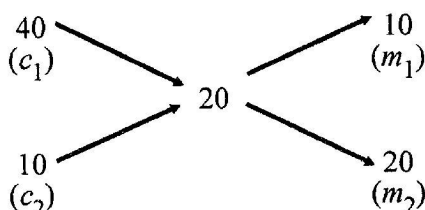
где c - процентная концентрация приготовляемого раствора; c_1 и c_2 - процентные концентрации исходных растворов (c_1 - концентрация более концентрированного раствора; c_2 - концентрация менее концентрированного раствора; для растворителя $c_2 = 0$); m_1 и m_2 - весовые части (мг, г, кг и т.д.) более концентрированного (m_1) и менее концентрированного (m_2) растворов, причем $m_1 = c - c_2$, а $m_2 = c_1 - c$. Для того, чтобы перевести массу исходного раствора в соответствующий объем, необходимо разделить значение массы на значение плотности раствора.

Например, нужно приготовить 12%-й (c) водный раствор серной кислоты из 20%-го раствора, путем разбавления последнего водой. Соотношение компонентов находим по схеме, приведенной ниже.



То есть для приготовления 12%-го водного раствора серной кислоты необходимо добавить 8 г (m_2) воды к 12 г (m_1) 20%-го раствора серной кислоты (или 11 мл 20%-го раствора H_2SO_4 с плотностью 1,08 г/мл следует разбавить 8 мл воды).

Для того, чтобы приготовить 20%-й (c) водный раствор гидроксида калия из 40%-го (c_1) и 10%-го (c_2) растворов КОН, воспользуемся следующей схемой:



В результате получим, что на 10 г (m_1) 40%-го раствора КОН необходимо взять 20 г (m_2) 10%-го

раствора КОН (или же к 7 мл 40%-го раствора КОН с плотностью 1,40 г/мл потребуется добавить приблизительно 17 мл 20%-го раствора КОН с плотностью 1,19 г/мл).

$$\omega_{\text{в}} = \frac{m_{\text{в}}}{m_{\text{р-ра}}} = \frac{m_{\text{в}}}{m_{\text{в}} + m_{\text{р-ля}}}$$

2. Моляльная концентрация (c_m - определяет число молей растворенного вещества в 1 кг растворителя. Например, двумоляльный (2т) водный раствор соды Na_2CO_3 содержит 2 моля соды (212 г) в 1 кг воды. Если в 1 кг растворителя содержится 1 моль растворенного вещества, то такой раствор называется моляльным (1т), 0,1 моля - децимоляльным (0,1 т), 0,01 моля - сантимольным (0,01т), 0,001 моля - миллимоляльным (0,001 т) раствором. Размерность моляльной концентрации: моль/кг.

$$C_m = \frac{m_{\text{в}}}{M_{\text{в}} \cdot m_{\text{р-ля (кг)}}} \text{ (моль / кг)}$$

3. Молярная концентрация (c_M) - это число молей растворенного вещества в 1 л раствора. Если в 1 л раствора содержится 1 моль растворенного вещества, то такой раствор называется молярным (1М), 0,1 моля - децимолярным (0,1М), 0,01 моля - сантимольным (0,01М), 0,001 моля - миллимолярным (0,001М) раствором. Размерность молярной концентрации: моль/л. Например, 0,5-молярный (0,5М) водный раствор серной кислоты содержит в 1 л раствора 0,5 моля (49 г) H_2SO_4 .

$$C_M = \frac{m_{\text{в}}}{M_{\text{в}} (л)} \text{ (моль / л)}$$

4. Нормальная концентрация (c_n или **N**) - это число грамм-эквивалентов вещества, растворенного в 1 л раствора. Например, двунормальный (2н) раствор сульфата магния MgSO_4 содержит 2 грамм-эквивалента этого вещества в 1 л раствора (что составляет 120 г MgSO_4 , поскольку $m_{\text{эк}} \text{MgSO}_4 = 60$ г/моль).

$$C_n = \frac{m_{\text{в}} + B}{M_{\text{в}} V (л)}$$

Раствор, содержащий в 1 л 1 грамм-эквивалент растворенного вещества, называется нормальным (1 н), 0,1 г-экв. - децинормальным (0,1 н), 0,01 г-экв. - санинормальным (0,01н), 0,001 г-экв. - миллинормальным (0,001н) раствором. Размерность нормальной концентрации: г-экв./л.

Так как вещества реагируют одно с другим в эквивалентных количествах, то при одинаковой нормальной концентрации взаимодействующих растворов их объемы равны. Если же нормальные концентрации реагирующих растворов неодинаковы, то соответствующие объемы ($V_1; V_2$) будут обратно пропорциональны нормальным концентрациям (H_1, H_2):

$$\frac{H_1}{H_2} = \frac{V_2}{V_1}$$

Понятие нормальной концентрации широко используют в объемном химическом анализе, например, при определении по методу Винклера количества кислорода, растворенного в морской воде, а также при определении щелочности и окисляемости морской воды.

5. Титр раствора (Т) - масса растворенного вещества (в граммах), содержащаяся в 1 мл раствора. Размерность титра раствора: г/мл.

Зная нормальную концентрацию (Н) раствора и эквивалентную массу растворенного вещества ($m_{\text{э}}$), можно вычислить титр раствора:

$$T = \frac{H m_{\text{э}}}{1000}$$

где $H m_{\text{э}}$ - масса растворенного вещества в 1000 мл раствора.

Растворы с известным титром (титрованные) широко применяют в гидрохимическом анализе. Например, при определении по методу Мора солености морской воды применяют раствор нитрата серебра AgNO_3 с титром 0,0371 г/мл.

6. Мольная доля (N) - отношение числа молей растворенного вещества (n_2) к общему числу молей растворителя (n_1) и растворенного вещества:

$$N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}.$$

7. Промилле (‰)- выраженная в граммах масса растворенных веществ, содержащихся в 1 кг раствора. Обычно эту концентрацию используют при определении солености морской воды, иначе говоря содержание растворенных веществ относят к 1 кг морской воды.

Задачи

3.1. В 200 г воды растворили 50 г сахара $C_{12}H_{22}O_{11}$. Вычислите весовую процентную и моляльную концентрации полученного раствора.

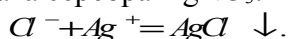
3.2. Для умягчения жесткой воды используют фосфат натрия Na_3PO_4 . Какова нормальная концентрация водного раствора, содержащего в 200 мл 11 г фосфата натрия?

3.3. Вычислите весовую процентную концентрацию 0,5-моляльного раствора соляной кислоты.

3.4. Какое количество гидроксида калия KOH и воды надо взять для приготовления 23%-го водного раствора KOH, используемого в качестве электролита в щелочных аккумуляторах? Каковы молярная и моляльная концентрации полученного раствора (плотность раствора составляет 1,21 г/мл)?

3.5. Как приготовить из 96%-го водного раствора серной кислоты (плотность 1,84 г/мл) 2 литра 25%-го раствора серной кислоты (плотность 1,17 г/мл), используемого в свинцовых аккумуляторах?

3.6. Соленость морской воды определяют по содержанию хлорид-ионов, осаждаая их раствором нитрата серебра $AgNO_3$:



Какое количество хлорида натрия содержится в 1 л морской воды, если на осаждение хлорид-ионов, присутствующих в 20 мл этой воды, были израсходованы 10 мл раствора $AgNO_3$, нормальная концентрация которого равна 0,2н?

3.7. Каковы молярная и нормальная концентрации водного раствора серной кислоты, если в 500 г раствора содержатся 49 г H_2SO_4 (плотность этого раствора составляет 1,1 г/мл)?

3.8. Какова весовая процентная концентрация раствора, полученного при растворении 40 г хлорида натрия NaCl в 160 г воды? Вычислите моляльную концентрацию полученного раствора.

3.9. Вычислите нормальную концентрацию 0,5-молярного раствора сульфата магния $MgSO_4$. Какое количество сульфата магния полагается взять для приготовления 100 мл 0,5-молярного раствора?

3.10. При устранении жесткости воды, содержащей в 5 л 0,272 г сульфата кальция $CaSO_4$, добавили 200 мл водного раствора соды Na_2CO_3 . Какова нормальная концентрация раствора соды?

3.11. В 300 мл воды растворили 68 г хлорида цинка $ZnCl_2$. Каковы весовая процентная и моляльная концентрации полученного раствора?

3.12. Вычислите нормальную концентрацию 20%-го водного раствора серной кислоты (плотность 1,10 г/мл).

3.13. На осаждение хлорид-ионов из раствора, содержащего 0,117 г NaCl, были израсходованы 20 мл раствора $AgNO_3$. Вычислите нормальную концентрацию и титр раствора нитрата серебра.

3.14. Какое количество хлорида алюминия $AlCl_3$ необходимо взять для приготовления 50 мл 0,2-нормального раствора?

3.15. Вычислите моляльную концентрацию 20%-го водного раствора глюкозы $C_6H_{12}O_6$.

4. КИПЕНИЕ И ЗАМЕРЗАНИЕ РАСТВОРОВ

Когда давление насыщенного пара жидкости становится равным давлению насыщенного пара соответствующей твердой фазы, жидкость замерзает (кристаллизуется). Например, величины давления насыщенных паров льда и жидкой воды становятся одинаковыми, равными 4,6 мм рт. ст., при 0°C. Над водным раствором нелетучего вещества при 0°C давление пара меньше, чем надо льдом, поэтому раствор замерзает не при 0°C, а при более низкой температуре.

Таким образом, можно сделать вывод, что растворенное вещество повышает температуру кипения и понижает температуру замерзания раствора по сравнению с чистым растворителем. Разность между температурами кипения раствора и растворителя ($\Delta_{\text{кип}}$) называют *повышением температуры кипения*:

$$\Delta_{\text{кип}} = t_{\text{кип.раствора}} - t_{\text{кип.растворителя}}$$

Разность между температурами замерзания (кристаллизации) растворителя и раствора ($\Delta_{\text{зам}}$) называют *понижением температуры замерзания (кристаллизации)*:

$$\Delta_{\text{зам}} = t_{\text{зам.растворителя}} - t_{\text{зам.раствора}}$$

Зависимость изменения температуры от концентрации растворенного вещества описывает **второй закон Рауля**:

повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания раствора по сравнению с чистым растворителем прямо пропорционально моляльной концентрации растворенного вещества:

$$\Delta t_{\text{кип}} = E c; \quad \Delta t_{\text{зам}} = K c,$$

где E и K — коэффициенты пропорциональности, носящие названия эбуллиоскопической и криоскопической константами соответственно; c — моляльная концентрация растворенного вещества.

При замене моляльной концентрации растворенного вещества (c) отношением массы растворенного вещества (m) в 1000 г растворителя к молярной массе растворенного вещества (M) получим следующие выражения:

$$\Delta t_{\text{кип}} = E \frac{m}{M}; \quad \Delta t_{\text{зам}} = K \frac{m}{M}.$$

Если известна масса растворенного вещества m_1 не в 1000 г растворителя, а в m_2 г растворителя, то предыдущие уравнения примут такой вид:

$$\Delta t_{\text{кип}} = E \frac{m_1 1000}{M m_2}; \quad \Delta t_{\text{зам}} = K \frac{m_1 1000}{M m_2}$$

Эбуллиоскопическая константа численно равна повышению температуры кипения одномоляльного раствора, а криоскопическая константа — понижению температуры замерзания одномоляльного раствора. Значение Δt не зависит от природы растворенного вещества, но зависит от природы растворителя. В таблице, представляемой здесь, приведены эбуллиоскопические и криоскопические константы для некоторых растворителей.

Растворитель	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	E	$t_{\text{зам}}, ^\circ\text{C}$	K
Вода	100	0,52	0	1,86
Бензол	80,2	2,57	5,53	5,07
Этиловый спирт	78,39	1,20	-	-
Этиловый эфир	34,48	2,12	-116,3	1,73
Уксусная кислота	118,4	3,10	16,55	3,90
Хлороформ	61,15	3,80	-63,55	4,90
Диоксан	-	-	11,80	4,81
Четыреххлористый углерод	76,7	5,3	-23,0	29,8

Используя уравнения Рауля, можно определить молярную массу растворенного вещества. На практике чаще применяют криоскопический метод.

Способность растворов замерзать при более низкой температуре, чем температура замерзания чистого растворителя, широко используют в технике для получения незамерзающих жидкостей — антифризов. Для охлаждения двигателей обычно в качестве антифризов применяют водные растворы этиленгликоля, глицерина и некоторых других органических соединений. Например, 40%-й водный раствор этиленгликоля замерзает при — 20 °С.

Задачи

4.1. Водный раствор этилового спирта $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, используемый в судовых компасах, замерзает при температуре — 40 °С. Вычислите весовую процентную концентрацию этилового спирта в таком растворе.

4.2. При какой температуре замерзает раствор, полученный при растворении 9,2 г глицерина $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ в 100 г воды?

4.3. Вычислите эбуллиоскопическую константу бензола, если известно, что температура кипения раствора, содержащего 1,52 г камфоры $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ в 100 г бензола, составляет 80,46 °С.

4.4. В системе охлаждения двигателей внутреннего сгорания в качестве антифриза используют водный раствор этиленгликоля $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$. Вычислите весовое количество этиленгликоля, которое необходимо взять на 20 л воды, чтобы приготовить раствор с температурой замерзания — 15 °С.

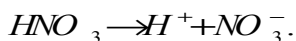
- 4.5. Вычислите температуру замерзания 20%-го водного раствора сахара $C_{12}H_{22}O_{11}$.
- 4.6. Вычислите молярную массу мочевины, если водный раствор в 125 г которого содержатся 5 г мочевины, замерзает при $-1,29^{\circ}C$.
- 4.7. Какое количество пропилового спирта C_3H_7OH следует растворить в 200 г воды, чтобы полученный раствор замерзал при $-6,2^{\circ}C$?
- 4.8. При какой температуре кипит раствор, состоящий из 0,488 г бензойной кислоты $C_7H_6O_2$ в 50 г хлороформа?
- 4.9. В 250 г водного раствора присутствует 50 г некоторого неэлектролита. Температура замерзания раствора составляет $-7,75^{\circ}C$. Вычислите молярную массу растворенного вещества.
- 4.10. При какой температуре кипит 30%-й раствор антрацена $C_{14}H_{10}$ в уксусной кислоте?
- 4.11. В каком количестве воды надо растворить 100 г глюкозы $C_6H_{12}O_6$, чтобы температура замерзания раствора была $-5^{\circ}C$?
- 4.12. Вычислите весовую процентную концентрацию нафталина $C_{10}H_8$ в бензоле, если температура замерзания раствора составляет $5,03^{\circ}C$.
- 4.13. Вычислите криоскопическую константу воды, если водный раствор, содержащий 5 г этиленгликоля $C_2H_6O_2$ в 55 г раствора, замерзает при $-3^{\circ}C$.
- 4.14. Вычислите весовую процентную концентрацию водного раствора сахара $C_{12}H_{22}O_{11}$ с температурой кипения $100,15^{\circ}C$.
- 4.15. Раствор, состоящий из 120 г этилового эфира и 20 г анилина $C_6H_5NH_2$, кипит при $39,04^{\circ}C$. Вычислите эбуллиоскопическую константу этилового эфира.

5. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

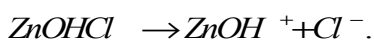
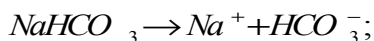
Электролитом называют вещество, которое в растворе (расплаве) частично или полностью находится в виде ионов. Положительно заряженные ионы называются катионами, отрицательно заряженные — анионами. В современной теории растворов распад молекул на катионы и анионы носит название электролитической диссоциации.

В растворах электролитов все изменения, связанные с диссоциацией, вызывающие отклонения от законов для идеальных растворов, характеризуются степенью электролитической диссоциации (α). **Степень диссоциации** — это отношение числа молекул электролита, распавшихся на ионы, к первоначальному числу молекул электролита в данном объеме раствора.

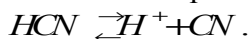
Понятно, что степень диссоциации может изменяться в пределах от нуля (диссоциация отсутствует) до 1 (полная диссоциация). Большинство электролитов имеют степень диссоциации либо весьма малую, либо близкую к единице (или к 100%), т.е. тот или иной электролит можно отнести к категории слабых или сильных. В число сильных электролитов входят большинство солей, гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов, некоторые минеральные кислоты. Сильные электролиты практически полностью диссоциируют в водных растворах, например:



Диссоциация средних (нормальных), кислых и основных солей протекает согласно следующим уравнениям:

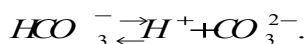


Слабые электролиты в растворе присутствуют в ионной и молекулярной форме, например:

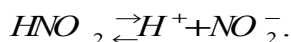


Так как при разбавлении раствора степень диссоциации увеличивается, то сравнивать электролиты по значению α следует в тех случаях, когда их растворы имеют одинаковую концентрацию. Электролит считают сильным, если значение α в его 0,1н растворе больше 0,4 (или 40%), и слабым, если α меньше 0,4 (или 40%).

Морская вода — это многокомпонентный раствор электролитов различной силы. Она содержит большое количество почти полностью диссоциированных солей типа $NaCl$, $MgCl_2$, K_2SO_4 , $MgSO_4$. Кроме того, в ней присутствует сложная система равновесий между производными слабых кислот H_2CO_3 , H_3PO_4 , H_2S . Например, в морской воде одновременно присутствуют все формы угольной кислоты, причем соотношение между ними меняется в зависимости от условий:



При оценке способности слабых электролитов к диссоциации целесообразно оперировать не степенью диссоциации, но **константой диссоциации** электролитов K_d , которая от концентрации не зависит. Например, для диссоциации азотистой кислоты HNO_2 , протекающей в соответствии с уравнением



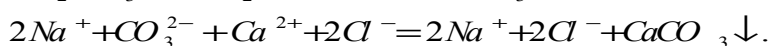
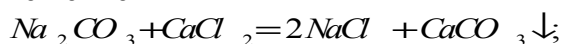
константа диссоциации (при температуре 25 °C) будет следующей:

$$K_d = \frac{[H^+] \cdot [NO_2^-]}{[HNO_2]} = 4 \cdot 10^{-4}.$$

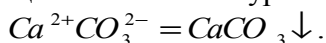
Пользуясь терминами теории электролитической диссоциации, можно сказать, что реакции в растворах протекают практически необратимо в сторону образования **труднорастворимых, легколетучих и слабодиссоциирующих веществ**. Сущность процессов будет выражена наиболее полно, если представлять их в форме ионно-молекулярных (ионных) уравнений. В таких уравнениях труднорастворимые и легколетучие вещества, а также слабые электролиты представляют в молекулярной форме (независимо от того, являются ли они исходными или конечными), в то время как сильные электролиты представляют в виде ионов. При составлении ионно-молекулярных уравнений следует пользоваться таблицей растворимости солей в воде, а также таблицей, в которой представлены степени диссоциации водных растворов электролитов.

Пример 1. Запишите в молекулярной и ионной форме реакцию взаимодействия водных растворов карбоната натрия и хлорида кальция.

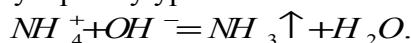
Решение



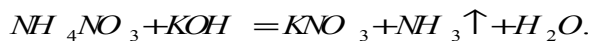
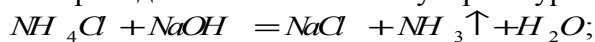
Концентрации ионов хлора и натрия в процессе реакции остаются неизменными, поэтому из уравнения реакции их можно исключить. В связи с этим суть протекающей реакции можно выразить сокращенным ионным уравнением:



Пример 2. Составьте молекулярные уравнения реакций, которые отвечают следующему ионно-молекулярному уравнению:



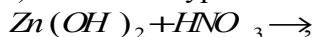
Решение. В левой части уравнения указаны ионы NH_4^+ и OH^- . Эти ионы могут появляться при диссоциации сильных электролитов. В силу этого молекулярными уравнениями реакций, которым отвечает приведенное ионно-молекулярное уравнение, могут быть, например, следующие:



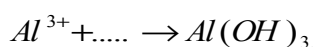
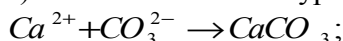
Задачи

5.1. Запишите уравнения:

а) Закончите уравнения реакций в молекулярном виде, напишите ионные уравнения:



б) Закончите ионные уравнения решений и составьте на их основе молекулярные:

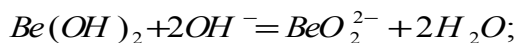
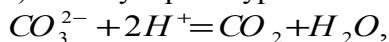


5.2. Раствор серной кислоты прибавляли к каждому из следующих веществ: $NiCl_2$, $Ba(OH)_2$, CH_3COONa , $NaHCO_3$. В каких случаях произошла реакция? Выразите состоявшиеся реакции молекулярными и ионными уравнениями.

5.3. Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций, протекающих между веществами: $Pb(NO_3)_2$ и K_2SO_4 ; KCN и HCl ; $KHCO_3$ и H_2SO_4 .

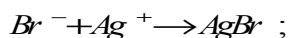
5.4. Составьте уравнения:

а) молекулярные уравнения реакций, которые соответствуют следующим ионным уравнениям:



б) молекулярные и ионные уравнения реакций взаимодействия между веществами: $ZnCl_2$ и H_2S ; $(NH_4)_2SO_4$ и KOH .

5.5. Запишите уравнения: а) закончите ионные уравнения и на их основе составьте молекулярные:



б) молекулярные и ионные уравнения реакций, происходящих при взаимодействии растворов следующих веществ: $KCN + H_2SO_4$; $FeCl_3 + H_3PO_4$.

5.6. Составьте ионные и молекулярные уравнения реакций взаимодействия веществ: Na_2S и $FeSO_4$; Na_2S и HCl ; NH_4Cl и $Ca(OH)_2$.

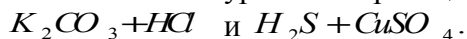
5.7. Можно ли приготовить раствор, в котором будут одновременно присутствовать следующие пары веществ: $NaOH$ и $Ca(OH)_2$; $Sn(OH)_2$ и HNO_3 ; $HCOONa$ и H_2SO_4 ? Напишите молекулярные и ионные уравнения реакций.

5.8. Запишите уравнения, проанализируйте реакции:

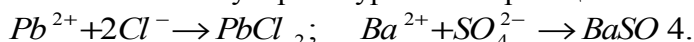
а) составьте молекулярные и ионные уравнения реакций, протекающих между $NiSO_4$ и $(NH_4)_2S$; Na_3PO_4 и $CaCl_2$; б) "смешайте" попарно растворы KNO_3 и $NaCl$; Na_2S и HCl . Сделайте вывод о возможности протекания реакций. Составьте уравнения реакций.

5.9. Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций взаимодействия: а) нитрата бария и сульфата натрия; б) гидроксида хрома (III) и борной кислоты; в) фосфорной кислоты и нитрата кальция.

5.10. Закончите уравнения реакций в молекулярном виде, напишите ионные уравнения:



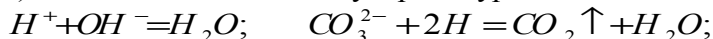
Составьте молекулярные уравнения реакций:



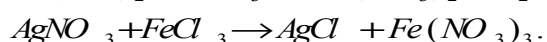
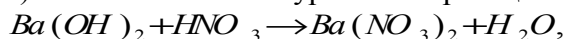
5.11. Раствор гидроксида калия KOH прибавили к каждому из следующих веществ: NH_4Cl , $Al(OH)_3$, $Ca(OH)_2$, HCl . В каких случаях произошла реакция? Напишите молекулярные и ионные уравнения состоявшихся реакций.

5.12. Напишите уравнения:

а) составьте по два молекулярных уравнения к ионным реакциям:

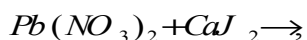
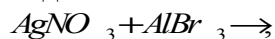


б) напишите ионные уравнения реакций:



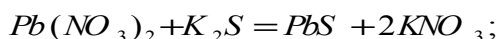
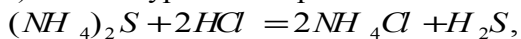
5.13. Составьте молекулярные и ионные уравнения реакций, протекающих между следующими веществами: $BaCl_2$ и K_2SO_4 ; $AgNO_3$ и $NaCl$; Na_2SiO_3 и H_2SO_4 .

5.14. Закончите уравнения реакций в молекулярном виде. Напишите уравнения этих реакций в ионном виде:

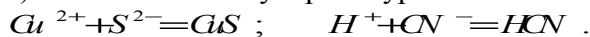


5.15. Напишите уравнения:

а) ионные уравнения реакций:



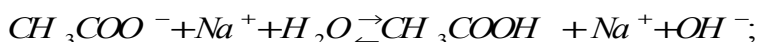
б) составьте молекулярные уравнения к следующим ионным уравнениям:



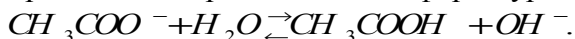
6. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

Гидролиз солей — это процесс обменного взаимодействия солей с водой, в результате которого происходит образование слабых электролитов. Гидролизу подвергаются соли следующих типов:

1. Соли, образованные сильными основаниями и слабыми кислотами. Например, процесс гидролиза уксуснокислого натрия CH_3COONa можно описать следующими уравнениями:

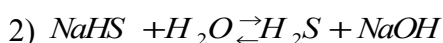
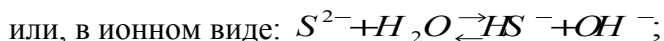
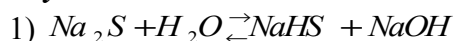


При записи в краткой ионной форме уравнение будет иметь такой вид:



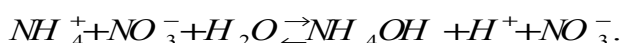
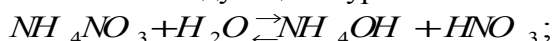
В этом случае гидролиз идет **по аниону**, т.е. при взаимодействии аниона с водой происходит образование слабого электролита (CH_3COOH). Катионы соли (Na^+) с водой не связываются, поскольку NaOH представляет собой сильное основание. В растворе наблюдается повышение концентрации OH^- — ионов, поэтому раствор приобретает щелочную реакцию ($\text{pH} > 7$).

Гидролиз солей, образованных сильными основаниями и слабыми многоосновными кислотами, идет **ступенчато**:

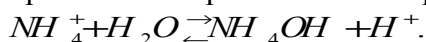


Таким образом, в результате процесса гидролиза солей, образованных сильными основаниями и слабыми кислотами, получаются кислые соли или слабые кислоты и сильные основания. При обычных условиях происходит лишь первая ступень гидролиза.

2. Соли, образованные слабыми основаниями и сильными кислотами. Гидролиз солей этого типа можно проследить на примере гидролиза нитрата аммония NH_4NO_3 . Процесс протекает в соответствии со следующими уравнениями:

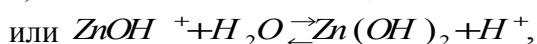
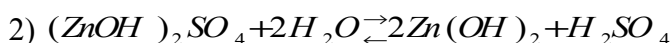
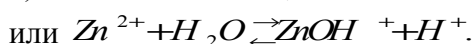
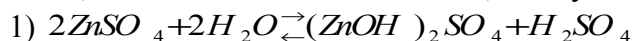


При записи в краткой ионной форме уравнение будет иметь такой вид:



При гидролизе этой соли происходит образование слабодиссоциирующего основания NH_4OH . При этом в растворе наблюдается повышение концентрации H^+ -ионов, и раствор приобретает кислую реакцию ($\text{pH} < 7$).

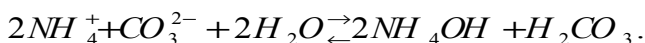
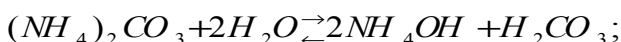
Процесс гидролиза солей, образованных слабыми многоатомными основаниями и сильными кислотами, также идет последовательно, по ступеням:



и при обычных условиях имеет место лишь первая ступень гидролиза.

При гидролизе солей, образованных слабыми основаниями и сильными кислотами, происходит образование основных солей или слабых оснований (т.е. гидролиз идет **по катиону**), а также сильных кислот. Растворы солей такого типа имеют кислую реакцию ($\text{pH} < 7$).

3. Соли, образованные слабыми основаниями и слабыми кислотами. При гидролизе солей этого типа происходит образование слабого основания и слабой кислоты, т. е. процесс гидролиза идет полностью:

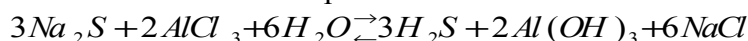


По этой причине соли, образованные слабым основанием и слабой кислотой (Cr_2S_3 , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ и т.п.), практически не существуют в водном растворе, так как при их растворении в воде получаются соответствующие слабое основание и слабая кислота.

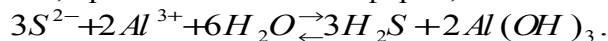
При гидролизе такого рода солей концентрация ионов H^+ и OH^- не изменяется, поскольку вода связывает их в слабодиссоциирующие кислоты и основания. Поэтому реакция раствора остается нейтральной или близкой к нейтральной ($\text{pH} = 7$).

Соли, образованные сильными основаниями и сильными кислотами (NaCl , KNO_3 , CaCl_2 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и т.п.), гидролизу не подвергаются, так как полученные в результате гидролиза продукты также являются сильными электролитами. Другими словами, связывание ионов соли водой в данном случае не происходит. По этой причине реакция раствора остается нейтральной ($\text{pH} = 7$).

Если в растворе одновременно присутствуют соли 1-го (например, Na_2S) и 2-го типа (например, AlCl_3), которые обычно гидролизуются по первой ступени, их гидролиз взаимно усиливается и идет практически полностью с образованием слабого основания и слабой кислоты:



или, при записи в ионной форме,



Реакция раствора в этом случае остается нейтральной или близкой к нейтральной ($\text{pH} = 7$).

Гидролиз солей представляет собой обратимый процесс, который можно охарактеризовать константой равновесия. Константа равновесия гидролиза солей, образованных сильными основаниями и слабыми кислотами, например, CH_3COONa , имеет следующий вид:

$$K_p = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_2\text{O}]}.$$

Величину $K_p \cdot [\text{H}_2\text{O}]$ называют **константой гидролиза**:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}.$$

Для гидролиза солей, образованных сильными основаниями и слабыми кислотами, выражение для константы гидролиза таково:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{кисл}}},$$

где $K_{\text{H}_2\text{O}}$ — ионное произведение воды; $K_{\text{кисл}}$ — константа кислотности (или константа диссоциации слабой кислоты). Из последнего выражения следует, что чем слабее образующаяся в процессе гидролиза кислота (чем меньше значение $K_{\text{кисл}}$), тем больше величина константы гидролиза, и тем сильнее соль подвержена гидролизу.

Для гидролиза солей, образованных слабыми основаниями и сильными кислотами, характерно следующее: величина константы гидролиза обратно пропорциональна константе основности $K_{\text{осн}}$ (или константе диссоциации слабого основания):

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{осн}}}.$$

Значит, чем слабее основание, получаемое в процессе гидролиза, тем больше величина константы гидролиза.

Для гидролиза солей, образованных слабыми основаниями и слабыми кислотами, характерно: величина константы гидролиза обратно пропорциональна произведению констант основности и кислотности:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{осн}} K_{\text{кисл}}}.$$

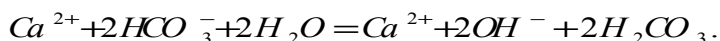
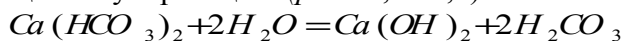
Как видно из приведенных уравнений, константа гидролиза прямо пропорциональна ионному произведению воды $K_{\text{H}_2\text{O}}$. Следовательно, при повышении температуры значение константы гидролиза будет увеличиваться, поскольку при этом возрастает ионное произведение воды. Поэтому при повышении температуры гидролиз солей 1-го и 2-го типов усиливается и идет практически до конца.

Количественно охарактеризовать гидролиз можно, используя понятие степени гидролиза. **Степень гидролиза h** — это отношение числа молекул соли, подвергшихся гидролизу, к общему числу растворенных молекул соли.

$$\text{Степень гидролиза и константа гидролиза связаны соотношением: } h = \sqrt{\frac{K_{\text{гидр}}}{c}}$$

из которого следует, что степень гидролиза соли возрастает при разбавлении раствора.

Морская вода содержит, главным образом, хлориды, сульфаты и гидрокарбонаты — натрия, кальция и магния. Гидролизу подвержены гидрокарбонаты этих металлов, вследствие чего морская вода имеет слабощелочную реакцию ($pH = 7,7 \dots 8,4$):



В водах материкового стока преобладают гидрокарбонаты, гидролиз которых увеличивает pH морской воды в приустьевых районах морей и океанов. Поэтому на основании данных по значениям pH и щелочности можно судить о степени проникновения в море речных струй.

Задачи

6.1. Какие из солей — $CrCl_3$, K_2S , $NaNO_3$ — подвержены гидролизу? Составьте ионные и молекулярные уравнения гидролиза по первой ступени. Как усилить гидролиз соли K_2S ?

6.2. Какие из солей: а) Na_2S или Na_2CO_3 ; б) $SiCl_2$ или $MgCl_2$ в большей степени подвержены гидролизу? Ответ обоснуйте с применением соответствующих ионных и молекулярных уравнений гидролиза по первой ступени. Укажите реакцию растворов этих солей.

6.3. Опишите гидролиз солей $AlCl_3$ и Na_2CO_3 по первой ступени соответствующими ионными и молекулярными уравнениями, укажите реакцию их растворов. При сливании растворов этих солей образуется осадок и выделяется газ. Объясните происходящее явление, приведя соответствующие молекулярные и ионные уравнения. Укажите реакцию полученного раствора.

6.4. Какие из солей — $ZnCl_2$, K_3PO_4 , $Ca(NO_3)_2$ — подвержены гидролизу? Составьте молекулярные и ионные уравнения гидролиза по первой ступени, укажите реакцию растворов этих солей. Почему при приготовлении водного раствора хлорида цинка его подкисляют соляной кислотой?

6.5. Какое значение pH имеют растворы солей $NiSO_4$, $LiNO_3$ и K_3PO_4 ? Для солей, подверженных гидролизу, приведите ионные и молекулярные уравнения гидролиза по первой ступени. В какую сторону будет смещено равновесие гидролиза соли $NiSO_4$ при добавлении серной кислоты?

6.6. Укажите реакцию растворов солей $Cu(NO_3)_2$, $CaCl_2$ и BaS . Для солей, подверженных гидролизу, приведите ионные и молекулярные уравнения гидролиза по первой ступени. Как усилить гидролиз соли $Cu(NO_3)_2$?

6.7. Растворы каких солей — KJ , $Cr_2(SO_4)_3$ или Na_2S — имеют большее значение pH и почему? Ответ мотивируйте соответствующими ионными и молекулярными уравнениями гидролиза по первой ступени. Как уменьшить гидролиз соли $Cr_2(SO_4)_3$?

6.8. Какие из солей — $Fe_2(SO_4)_3$, $BaCl_2$, $CaCO_3$ — подвержены гидролизу? Составьте ионные и молекулярные уравнения гидролиза соответствующих солей по первой ступени. Укажите реакцию их растворов. Как усилить гидролиз соли $Fe_2(SO_4)_3$?

6.9. Какую реакцию имеют растворы следующих солей: K_2CO_3 , $NaCl$, $Pb(NO_3)_2$? Для солей, подверженных гидролизу, составьте ионные и молекулярные уравнения гидролиза по первой ступени. Как усилить гидролиз соли $Pb(NO_3)_2$?

6.10. Какие из солей: а) Na_2CO_3 или $(NH_4)_2CO_3$; б) $Mg(NO_3)_2$ или $Ni(NO_3)_2$ больше подвержены гидролизу? Ответ мотивируйте соответствующими ионными и молекулярными уравнениями гидролиза по первой ступени. Укажите реакцию растворов этих солей.

6.11. Какую реакцию имеют растворы солей K_2S и $CuSO_4$? Приведите ионные и молекулярные уравнения гидролиза этих солей по первой ступени. Какой газ выделяется при смешивании растворов этих солей? Составьте ионное и молекулярное уравнения происходящего процесса. Укажите реакцию полученного раствора.

6.12. Для растворов солей $NaBr$, $CdCl_2$ и Li_2CO_3 укажите реакцию растворов. Составьте ионные и молекулярные уравнения гидролиза по первой ступени для тех солей, которые подвержены гидролизу. Как усилить гидролиз соли $CdCl_2$?

6.13. Какое значение pH имеют растворы солей Na_3PO_4 , $CrCl_2$, $Ca(NO_3)_2$? Составьте ионные и молекулярные уравнения гидролиза по первой ступени для солей, подверженных гидролизу. Как уменьшить гидролиз соли $CrCl_2$?

6.14. Какую реакцию имеют растворы солей $Mn(NO_3)_2$, NaJ , Li_3PO_4 ?

6.15. Действием каких факторов можно усилить гидролиз солей Li_2S и $Bi(NO_3)_3$? Приведите ионные и молекулярные уравнения гидролиза указанных солей по первой ступени. Какова реакция их растворов?

7. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

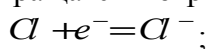
Реакции, в ходе которых происходит изменение степени окисления элементов, входящих в состав реагирующих веществ, называют *окислительно-восстановительными*.

Вещества, элементы которых в реакции понижают свою степень окисления благодаря присоединению электронов, называются *окислителями*. При этом окислители всегда восстанавливаются. Вещества, атомы которых повышают свою степень окисления, отдавая электроны, называют *восстановителями*. Восстановители окисляются. Другими словами, при восстановлении элемент присоединяет электроны, а при окислении отдает их. Окисление-восстановление это единый взаимосвязанный процесс, поэтому общее число электронов, отданных восстановителем, должно быть равно общему числу электронов, принятых окислителем.

Окислительно-восстановительные функции атомов различных элементов определяются их положением в периодической системе элементов Д.И. Менделеева. Роль окислителей и восстановителей могут выполнять как простые, так и сложные вещества.

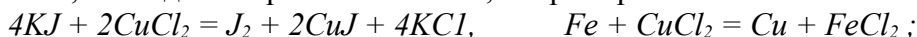
Важнейшие окислители:

а) типичные неметаллы — фтор, хлор, кислород и т.д. Они могут принимать электроны, превращаясь в отрицательные ионы, например:

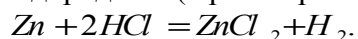


б) кислоты и их соли, содержащие атомы металлов и неметаллов в высшей степени окисления: KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, HNO_3 , HClO_3 , концентрированная H_2SO_4 и т.п.;

в) ионы металлов, которые находятся в высшей степени окисления: Sn^{+4} , Fe^{+3} , Cu^{+2} . В зависимости от условий реакции они могут восстанавливаться как до ионов в низшей степени окисления, так и до нейтральных атомов, например:



г) ион водорода H^+ (в растворах кислот, щелочах и воде), например:



Важнейшие восстановители:

а) металлы (Li, Na, K, Ca, Zn, Al, Fe и т. д.), а также некоторые неметаллы (H_2 , C, P, Si);

б) отрицательно заряженные ионы неметаллов (S^{-2} , J^- , Br^- , Cl^-);

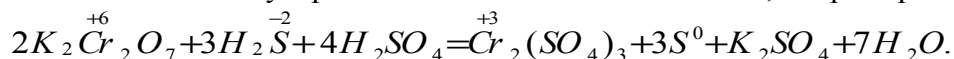
в) ионы металлов в низшей степени окисления (Sn^{+2} , Cu^+ , Hg^{+2} , Fe^{+2} и т.д.).

Вещества, в которых присутствуют элементы в промежуточной степени окисления, могут выступать в качестве и окислителя, и восстановителя: например, KNO_3 , H_2SO_4 , H_3AsO_3 .

Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций

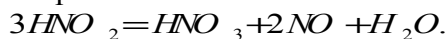
Окислительно-восстановительные реакции можно разделить на три группы:

1. Реакции межмолекулярного окисления-восстановления, например:

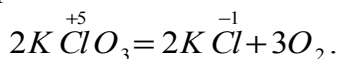


2. Реакции диспропорционирования (самоокисления-самовосстановления). В реакциях этого типа молекулы одного и того же вещества реагируют одна с другой и в качестве окислителя и в качестве восстановителя. Происходит это потому, что в них присутствуют атомы элементов в промежуточной степени окисления, которые способны как отдавать, так и принимать электроны.

Например:



3. Реакции внутримолекулярного окисления-восстановления. В число таких реакций входят те, в которых окислитель и восстановитель находятся в составе одной и той же молекулы. Например:



Для того чтобы правильно составить уравнение окислительно-восстановительной реакции, прежде всего необходимо определить восстановитель и окислитель, а также число отдаваемых и принимаемых ими электронов. В основном для этой цели применяют два метода составления уравнений: **метод электронного баланса** и **ионно-электронный метод**.

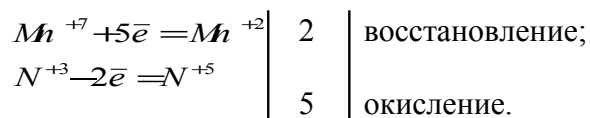
Пример 1. На основании электронных уравнений расставьте коэффициенты реакции, укажите окислитель и восстановитель:



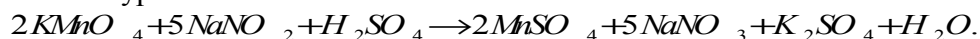
Решение. Устанавливая степени окисления атомов элементов реагирующих веществ можно заметить, что степень окисления марганца понизилась от +7 до +2, а степень окисления азота повысилась от +3 до +5. Следовательно, $KMnO_4$ — окислитель, а $NaNO_2$ — восстановитель.

Метод электронного баланса основан на определении общего количества электронов, переходящих от восстановителя к окислителю.

1. Составим схему электронного баланса реакции:

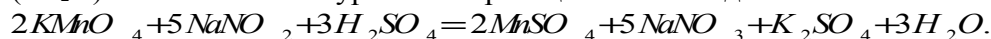


Учитывая, что электронный обмен является эквивалентным, по правилу нахождения наименьшего общего кратного определяем общее число переходящих электронов: 10. Найденные множители 2 и 5 представляют собой коэффициенты, стоящие перед формулами окислителя и восстановителя в левой части уравнения, они же — коэффициенты перед формулами их окисленной и восстановленной форм в правой части уравнения:



2. Число ионов калия в левой и правой частях уравнения одинаково, поэтому по количеству кислотных остатков SO_4^{2-} в правой части уравнения можно подсчитать значение коэффициента для кислоты. Получаем: для того чтобы уравнивать число ионов SO_4^{2-} в правой и левой частях уравнения необходимо участие в реакции трех молекул H_2SO_4 .

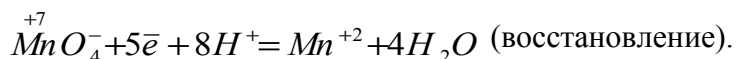
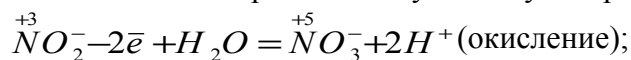
3. По числу ионов водорода ($6H^+$) в левой части уравнения находим значение коэффициента для воды ($3H_2O$). Окончательное уравнение реакции имеет вид:



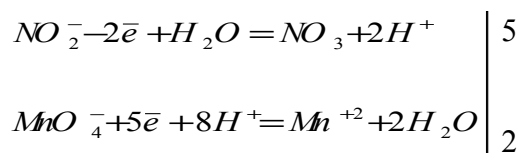
Правильность подбора коэффициентов реакции можно проверить, подсчитав количество атомов каждого элемента в левой и правой частях уравнения. Эти числа должны быть одинаковыми. При нахождении коэффициентов по этой схеме необходимо иметь в виду, что в действительности в растворе присутствуют ионы NO_2^- и MnO_4^- .

Ионно-электронный метод предусматривает составление электронно-ионных уравнений отдельно для процесса окисления и процесса восстановления. Далее эти отдельные уравнения складывают в общее ионное уравнение. Помимо частиц, изменивших в процессе реакции степень окисления-восстановления, в электронно-ионную схему реакции включают молекулы и ионы, которые характеризуют среду. Кислую среду характеризует ион H^+ , щелочную — ион OH^- , нейтральную — молекулы воды H_2O .

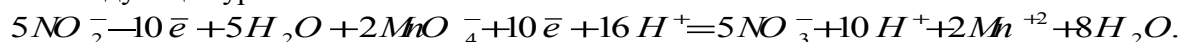
1. Составим электронно-ионную схему для рассмотренной выше реакции:



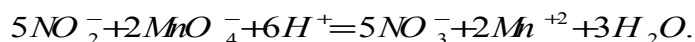
Учитывая равенство числа отданных и принятых электронов, определим основные коэффициенты уравнения:



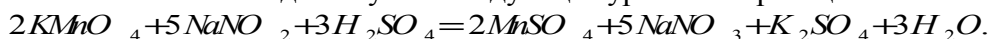
2. Суммируя электронно-ионные уравнения почленно, с учетом расставления коэффициентов, получим следующее уравнение:



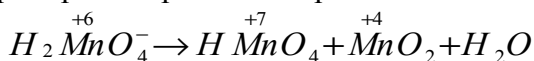
3. Сократив подобные члены в правой и левой частях этого уравнения, приходим к ионному уравнению:



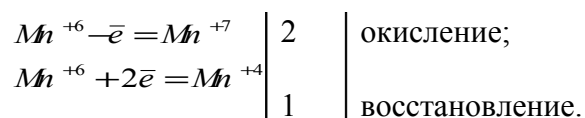
В окончательном виде получим следующее уравнение реакции:



Пример 2. Подберите коэффициенты, составьте ионные уравнения реакции диспропорционирования марганцовой кислоты:



Решение. Составим схему электронного баланса реакции:



Из составленной схемы видно, что в реакции принимают участие три молекулы H_2MnO_4 , причем в двух из них Mn^{+6} проявляет свойства восстановителя, а в одной — окислителя:



По числу атомов водорода в левой части уравнения находим коэффициент для молекул воды. В окончательном виде уравнение реакции будет таким:

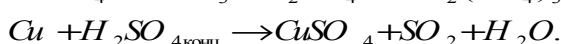
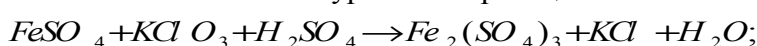


Задачи

7.1. Укажите, какие из перечисленных ионов (Au^{+} ; Cu^{+2} ; Br^{-} ; Mn^{+4} ; S^{-2}) могут выполнять в окислительно-восстановительных реакциях роль окислителей, а какие не могут и почему? Подберите коэффициенты реакции, укажите окислитель и восстановитель, составьте электронные уравнения:

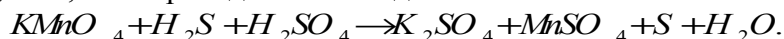


7.2. Составьте полные уравнения реакций:



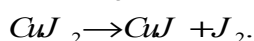
На основании электронных уравнений укажите, какое вещество представляет собой окислитель, какое — восстановитель.

7.3. Могут ли выступать в качестве восстановителей ионы: Pb^{2+} , F^{-} , Mn^{+2} , Zn^{2+} , S^{+4} , Mn^{+2} , Zn^{2+} , S^{+4} ? Приведите необходимые объяснения. Расставьте коэффициенты в реакции:

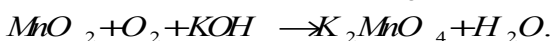
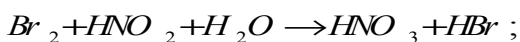


Укажите окислитель и восстановитель, составьте электронные уравнения.

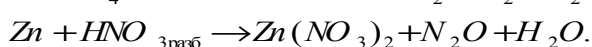
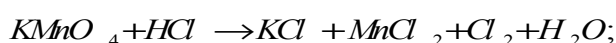
7.4. На основании электронных уравнений расставьте коэффициенты в уравнениях внутримолекулярного окисления — восстановления, найдите окислитель и восстановитель:



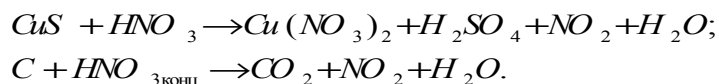
7.5. Подберите коэффициенты к следующим реакциям, составьте электронные уравнения, укажите, какое из веществ окисляется, и какое восстанавливается:



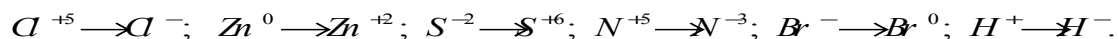
7.6. Укажите элемент-окислитель и элемент-восстановитель в следующих уравнениях реакций, расставьте коэффициенты на основании электронных уравнений:



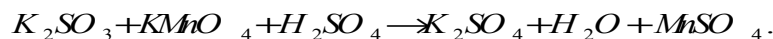
7.7. Составьте электронные уравнения, расставьте коэффициенты, найдите окислитель и восстановитель в реакциях:



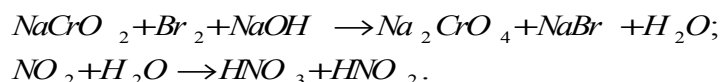
7.8. Укажите, в каких случаях происходит приобретение или потеря электронов элементом:



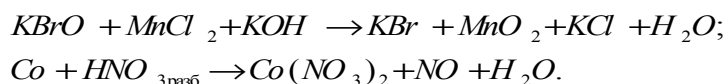
Составьте электронные уравнения, укажите окислитель и восстановитель в реакции:



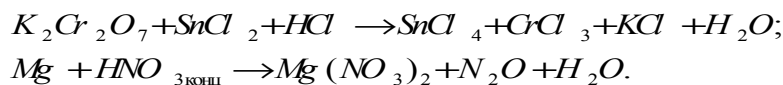
7.9. Подберите коэффициенты, составьте электронные уравнения, укажите окислитель и восстановитель в следующих реакциях:



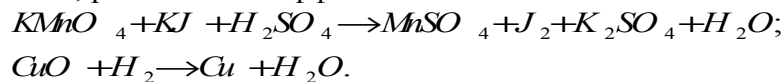
7.10. На основании электронных уравнений расставьте коэффициенты, укажите окислитель и восстановитель в реакциях:



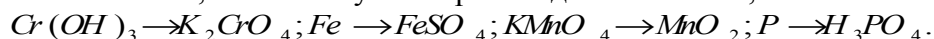
7.11. Составьте электронные уравнения, подберите коэффициенты и укажите окислитель и восстановитель в реакциях:



7.12. Укажите элемент-окислитель и элемент-восстановитель в реакциях, составьте электронные уравнения, расставьте коэффициенты:



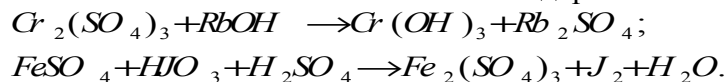
7.13. Укажите, в каких случаях происходит окисление, в каких — восстановление:



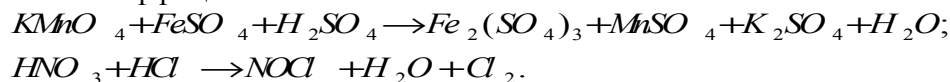
Приведите необходимые объяснения. На основании электронных уравнений расставьте коэффициенты, укажите окислитель и восстановитель в реакции



7.14. Подберите коэффициенты и укажите, какие из приведенных реакций относятся к окислительно-восстановительным. Ответ подкрепите составлением электронных уравнений:



7.15. Составьте электронные уравнения, найдите окислитель и восстановитель в реакциях, расставьте коэффициенты:



8. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

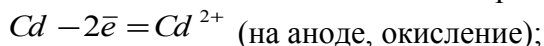
Гальваническим элементом называют прибор, в котором химическая энергия окислительно-восстановительных процессов превращается в электрическую. Примером простейшего гальванического элемента может служить элемент, составленный из двух металлических пластин (электродов), погруженных в растворы своих солей и соединенных проводником электричества.

Электрод, на котором происходит процесс окисления, называют *анодом*; он заряжен отрицательно. Электрод, на котором происходит процесс восстановления, называют *катодом* и заряжен он положительно. Процессы окисления и восстановления пространственно разделены, контакт между растворами осуществлен с помощью электролитического ключа.

В гальванической паре анодом является металл, имеющий меньшее значение стандартного электродного потенциала (φ°). Для схематического изображения гальванического элемента часто используют запись, упрощающую его описание, например:



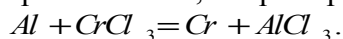
В таком гальваническом элементе происходят следующие процессы:



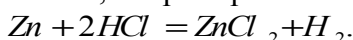
Важной количественной характеристикой гальванического элемента является его электродвижущая сила E , которая представляет собой максимальное напряжение гальванического элемента, отвечающее обратимому процессу протекания происходящей в нем реакции. Стандартная электродвижущая сила гальванического элемента (ЭДС) равна разности стандартных электродных потенциалов катода и анода:

$$ЭДС = \varphi_{\text{катод}} - \varphi_{\text{анод}} \quad (\text{В}).$$

В таблице 1 приведены значения стандартных электродных потенциалов металлов, измеренных по отношению к стандартному водородному электроду. Из таблицы видно, что стандартные потенциалы металлов, расположенных в ряду до водорода, являются величинами отрицательными, а после водорода - положительными. Чем больше отрицательное значение параметра φ° , тем больше восстановительная способность металла. Каждый металл вытесняет (восстанавливает) все последующие за ним металлы из растворов их солей, например:



В свою очередь, сам этот металл может быть восстановлен любым из металлов, стоящим "до" него. Водород из разбавленных кислот вытесняют только активные металлы, стоящие в начале ряда напряжений, например:



Электродный потенциал металла зависит не только от его природы, но также от температуры и концентрации ионов этого металла в растворе. Для температуры 298 К эта зависимость количественно выражена *уравнением Нернста*:

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

где φ° — стандартный электродный потенциал металла, В; n — число электронов, принимающих участие в электродном процессе; c — концентрация иона металла, выраженная в молях на литр.

Таблица 1. Стандартные электродные потенциалы φ° некоторых металлов (ряд напряжений)
T = 298 К

Уравнение электронного процесса	φ° , В	Уравнение электронного процесса	φ° , В
$Li - \bar{e} = Li^+$	-3.045	$Co - 2\bar{e} = Co^{2+}$	-0.277
$Rb - \bar{e} = Rb^+$	-2.925	$Ni - 2\bar{e} = Ni^{2+}$	-0.250
$K - \bar{e} = K^+$	-2.924	$Sn - 2\bar{e} = Sn^{2+}$	-0.136
$Cs - \bar{e} = Cs^+$	2.923	$Pb - 2\bar{e} = Pb^{2+}$	-0.126
$Ca - 2\bar{e} = Ca^{2+}$	-2.866	$Fe - 3\bar{e} = Fe^{3+}$	-0.037
$Na - \bar{e} = Na^+$	-2.714	$H_2 - 2\bar{e} = 2H^+$	0
$Mg - 2\bar{e} = Mg^{2+}$	-2.363	$Bi - 3\bar{e} = Bi^{3+}$	0.215
$Al - 3\bar{e} = Al^{3+}$	-1.663	$Cu - 2\bar{e} = Cu^{2+}$	0.337
$Ti - 2\bar{e} = Ti^{2+}$	-1.630	$Cu - \bar{e} = Cu^+$	0.520
$Mn - 2\bar{e} = Mn^{2+}$	-1.179	$Hg - 2\bar{e} = Hg_2^{2+}$	0.788

$Cr - 2\bar{e} = Cr^{2+}$	-0.913	$Ag - \bar{e} = Ag^{+}$	0.799
$Zn - 2\bar{e} = Zn^{2+}$	-0.763	$Hg - 2\bar{e} = Hg^{2+}$	0.850
$Cr - 3\bar{e} = Cr^{3+}$	-0.744	$Pt - 2\bar{e} = Pt^{2+}$	1.188
$Fe - 2\bar{e} = Fe^{2+}$	-0.440	$Au - 3\bar{e} = Au^{3+}$	1.498
$Cd - 2\bar{e} = Cd^{2+}$	-0.403	$Au - \bar{e} = Au^{+}$	1.692

Гальванический элемент, составленный из одинаковых электродов, погруженных в раствор одного и того же электролита, но с разной концентрацией ионов, называется **концентрационным**, например:



Пример. Определите электродвижущую силу гальванического элемента, составленного из кадмия, погруженного в раствор $CdCl_2$ с концентрацией ионов кадмия 0,001 моль/л, и меди, погруженной в раствор $CuCl_2$ с концентрацией ионов меди 2,0 моль/л.

Решение. Электродвижущая сила элемента равна разности потенциалов катода и анода.

Для нахождения потенциалов воспользуемся уравнением Нернста

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{0.059}{n} \lg c,$$

которое позволяет рассчитать:

а) для кадмиевого электрода

$$\varphi_{Cd/Cd^{2+}} = -0.403 + \frac{0.059}{2} \lg 0.001 = -0.40 + 0.03(-3) = -0.49 \text{ В};$$

б) для медного электрода

$$\varphi_{Cu/Cu^{2+}} = -0.337 + \frac{0.059}{2} \lg 2 = -0.34 + 0.03 \cdot 0.3 = -0.33 \text{ В};$$

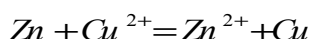
$$\text{ЭДС} = \varphi_{Cu} - \varphi_{Cd} = -0.33 - (-0.49) = 0.16 \text{ В}$$

Поскольку $\varphi_{Cu} > \varphi_{Cd}$, то анодом в данном гальваническом элементе выступает кадмий, а катодом — медь.

Задачи

8.1. Составьте схемы двух гальванических элементов, образованных электродами из алюминия и меди в паре со стандартным водородным электродом. Чем, катодом или анодом являются электроды из Al и Cu в этих гальванических элементах? Рассчитайте значения стандартных ЭДС элементов, укажите процессы, протекающие на электродах.

8.2. Составьте схему гальванического элемента, при работе которого протекает следующая реакция:



Напишите электронные уравнения процессов, протекающих на электродах. Вычислите ЭДС, если концентрация ионов Zn^{2+} и Cu^{2+} равны 0,01 моль/л и 0,1 моль/л соответственно.

8.3. Какие процессы происходят вблизи электродов медного концентрационного гальванического элемента, если у одного из электродов концентрация ионов меди равна 1,0, а у другого 10^{-3} моль/л? В каком направлении движутся электроны во внешней цепи? Составьте схему гальванического элемента, рассчитайте его электродвижущую силу.

8.4. Электродный потенциал кадмиевого электрода, погруженного в раствор соли кадмия, составляет — 0,46 В. Составьте гальванический элемент, анодом которого является кадмиевый электрод, рассчитайте концентрацию ионов кадмия в растворе соли.

8.5. Процессы, протекающие на электродах при работе гальванического элемента, выражены следующими уравнениями:



Составьте схему элемента, напишите уравнение происходящей реакции. Вычислите ЭДС, зная, что концентрация ионов металлов в растворе их солей равна 0,1 моль/л.

8.6. В каком направлении будут перемещаться электроны во внешней цепи при работе такого гальванического элемента:



Напишите электронные уравнения процессов, укажите анод и катод, а также рассчитайте значение ЭДС. Как называются гальванические элементы, электроды которых изготовлены из одного и того же металла?

8.7. Составьте схемы двух гальванических элементов, в одном из которых железо является анодом, а в другом — катодом. Напишите электронные уравнения процессов, происходящих на электродах. Рассчитайте стандартные ЭДС элементов.

8.8. Вычислите ЭДС свинцово-никелевого гальванического элемента, в котором концентрации ионов Pb^{2+} и Ni^{2+} равны 1 моль/л. Какой металл можно взять вместо никеля, чтобы получить большее значение ЭДС? Укажите процессы, протекающие на аноде и катоде при работе этого гальванического элемента.

8.9. Составьте схему и вычислите ЭДС гальванического элемента, образованного серебряным электродом, погруженным в раствор $AgNO_3$ с концентрацией Ag^+ , равной 0,01 моль/л, и стандартным водородным электродом. Напишите уравнения электродных процессов.

8.10. Что является окислителем, и что восстановителем в гальваническом элементе, составленном из олова и серебра, погруженных в одномолярные растворы своих солей? Составьте схему соответствующего гальванического элемента, вычислите ЭДС. Изменится ли значение ЭДС, если растворы солей разбавить в 10 раз?

8.11. Будет ли работать гальванический элемент, электроды которого изготовлены из одного и того же металла? Если да, то приведите пример, напишите электронные уравнения процессов, вычислите ЭДС.

8.12. Электродвижущая сила элемента, состоящего из медного и свинцового электродов, опущенных в одномолярные растворы соответствующих солей, равна 0,46 В. Изменится ли ЭДС, если взять 0,01 М растворы? Ответ подтвердите расчетами. Составьте схему гальванического элемента, укажите процессы, протекающие на аноде и катоде.

8.13. Составьте схему гальванического элемента, в котором роль анода выполнял бы стандартный водородный электрод. Напишите уравнения реакций, протекающих на аноде и катоде. Вычислите стандартную ЭДС этого элемента, а также ЭДС в том случае, когда концентрация ионов металла в растворе его соли равна 0,1 моль/л.

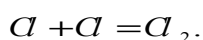
8.14. ЭДС гальванического элемента, образованного никелем, погруженным в раствор соли никеля с концентрацией ионов Ni^{2+} , равной 10^{-4} моль/л, и серебром, погруженным в раствор соли серебра, равна 1,108 В. Определите концентрацию ионов Ag^+ в растворе, укажите процессы, протекающие на аноде и катоде.

8.15. Электроды из марганца опущены в растворы KNO_3 , $CrCl_3$, $Pb(NO_3)_2$, $MgSO_4$. Укажите, в каких случаях будут протекать химические реакции. Составьте электронные уравнения.

9. ЭЛЕКТРОЛИЗ

Электролизом называют окислительно-восстановительное разложение расплава или раствора электролита под действием постоянного электрического тока. Этот процесс сопровождается превращением электрической энергии в химическую. При этом на катоде происходит процесс *восстановления*, а на аноде — процесс *окисления*.

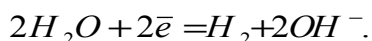
В растворах и расплавах различных электролитов присутствуют разноименные по заряду ионы (катионы и анионы), которые находятся в хаотическом движении. Если, однако, в расплав электролита, например, $NaCl$, опустить электроды и пропустить через них постоянный ток, то катионы Na^+ будут перемещаться к катоду, а анионы Cl^- — к аноду. Достигнув электродов, ионы разрядятся на них:



Суммарное уравнение электролиза таково: $2NaCl \rightarrow 2Na + Cl_2$.

При *электролизе растворов* электролитов между растворенным веществом и растворителем возникает конкуренция за участие в электродных процессах. При анализе соответствующих процессов следует руководствоваться следующими правилами:

1. Характер катодного процесса определяется, прежде всего, положением соответствующего металла в ряду напряжений (см. таблицу 1), т.е. значением его стандартного потенциала. Катионы металлов с малой величиной стандартного электродного потенциала φ° (Li^+ , Na^+ , K^+ ... Al^{3+} включительно) при электролизе на катоде восстанавливаться не будут. Происходить будет восстановление воды с выделением водорода и накоплением в растворе ионов OH^- :

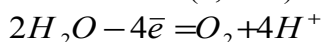


Если катион электролита представляет собой металл, φ° которого больше, чем потенциал восстановления ионов водорода в нейтральных растворах ($\varphi = -0,41$ В), то этот металл будет выделяться из раствора электролита на катоде. Такие металлы расположены в ряду напряжений вблизи водорода (начиная приблизительно от никеля) и после него. При промежуточных значениях φ° (металлы средней части ряда Zn, Cr, Fe, Cd) возможно протекание процессов как восстановления металла, так и выделения водорода. Какой именно процесс будет происходить — зависит от условий электролиза. Можно наблюдать также и одновременное выделение металла и водорода.

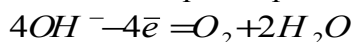
2. На аноде в первую очередь окисляются *бескислородные анионы*

(S^{2-} , J^- , Br^- , I^-). Кислородсодержащие анионы (CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_3^{2-} и пр.),

а также F^- либо не способны окисляться, либо их окисление требует очень высоких потенциалов. Вместо них на аноде окисляется вода, стандартный электродный потенциал окисления которой значительно ниже (1,23 В):



В щелочных растворах на аноде происходит окисление анионов OH^- :



3. Если в системе присутствует несколько различных окислителей, то на катоде в первую очередь будет происходить восстановление наиболее активных из них, т.е. тех, которые имеют наибольшее значение электродного потенциала. Аналогичная ситуация имеет место и в том случае, когда в системе находятся несколько восстановителей. На аноде будет происходить окисление наиболее активного из них, характеризующегося наименьшим значением электродного потенциала.

Если электроды изготовлены из металла, способного к окислению при значении напряжения процесса электролиза, то ионы из раствора на аноде не окисляются. Источник тока черпает электроны из атомов металла, из которого состоит электрод, в результате происходит процесс *растворения анода*. Ионы металла, перешедшие в раствор, притягиваются к катоду и восстанавливаются на нем. Таким образом происходит отложение металла, перенесенного с анода. Такую разновидность электролиза называют *электролизом с растворимым анодом*.

В части количественных параметров процессы электролиза подчиняются закону, установленному Фарадеем:

масса электролита, подвергающаяся превращению при электролизе, а также массы образующихся на электродах веществ прямо пропорциональны количеству электричества, прошедшего через раствор или расплав электролита, и эквивалентным массам соответствующих веществ.

Закон Фарадея выражает следующее уравнение:

$$m = \frac{m_0 It}{F} = \frac{M \cdot I \cdot t}{BF},$$

$$V = \frac{Vm \cdot It}{BF}$$

$$m_0 = \frac{M}{B}$$

где m — масса образовавшегося или подвергнувшегося превращению вещества, г; m_0 — его эквивалентная масса, г/моль; I — сила тока, А; t — продолжительность электролиза, с; F — постоянная Фарадея, равная $96500 \text{ Кл/моль} = 26,8 \text{ А} \cdot \text{ч/моль}$. B — стехиометрическая валентность.

Нередко получается так, что при электролизе выделяется меньше вещества, чем должно было бы выделиться согласно закону Фарадея. Такое происходит потому, что наряду с основными процессами окисления и восстановления практически всегда протекают побочные, или параллельные, процессы. Примером такого процесса может служить взаимодействие образовавшегося вещества с электродом или электролитом.

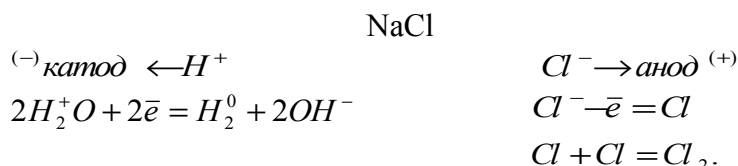
Отношение массы вещества m' , фактически осаждаемой на катоде, к ее теоретическому количеству m называют выходом по току. Выход по току выражают в процентах:

$$B_T = \frac{m'}{m} \cdot 100.$$

Пример 1. Составьте уравнения процессов, происходящих при электролизе водного раствора хлорида натрия, если электролиз идет на графитовых электродах.

Решение. Катионом электролита является металл (натрий), и значение его стандартного электродного потенциала ($\varphi^\circ = -2,71 \text{ В}$) значительно ниже потенциала водородного электрода в нейтральном растворе. Поэтому на катоде произойдет восстановление воды с выделением водорода и накоплением в растворе ионов OH^- . На аноде будет происходить окисление бескислородного аниона Cl^- с выделением хлора.

Схема электролиза хлорида натрия:



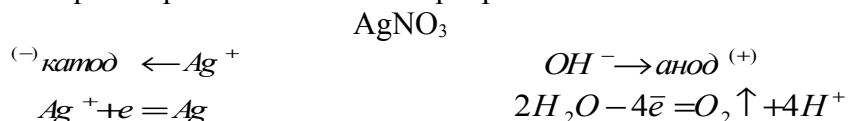
В растворе: $\text{Na}^+ + \text{OH}^- = \text{NaOH}$.

Пример 2. Составьте схему электролиза и вычислите объем кислорода, который выделится на аноде при пропускании тока силой 6 А через раствор нитрата серебра в течение 20 минут. Анод инертный.

Решение. Раствор содержит ионы серебра Ag^+ и нитрат-ионы NO_3^- .

Величина потенциала серебра ($\varphi^\circ = 0,799 \text{ В}$) значительно превышает потенциал восстановления ионов водорода в нейтральных растворах ($\varphi^\circ = -0,41 \text{ В}$). По этой причине на катоде будет происходить восстановление ионов серебра и выделение металлического серебра. Кислородсодержащий кислотный остаток NO_3^- на аноде окисляться не будет, вместо того на аноде будет происходить окисление воды с выделением кислорода.

Схема электролиза раствора азотнокислого серебра:



В растворе: $\text{H}^+ + \text{NO}_3^- = \text{HNO}_3$.

Согласно закону Фарадея:

$$m_{\text{O}_2} = \frac{m_0 It}{F}$$

Для вычисления объема выделившегося кислорода представим уравнение в следующем виде:

$$V_{O_2} = \frac{V_{\text{э}} I t}{F}, \quad V = \frac{V_{\text{м}} I \cdot t}{BF}, \quad \text{для } O_2 \quad B=4$$

где V — объем выделившегося газа, л; $V_{\text{э}}$ — его эквивалентный объем, л/моль.

При нормальных условиях эквивалентный объем кислорода равен 5,6 л/моль, в связи с этим получим:

$$V_{O_2} = \frac{5,6 \cdot 6 \cdot 20 \cdot 60}{96500} = 0,42 \text{ л}$$

Задачи

9.1. В судостроении широко применяют защитные кадмиевые покрытия изделий. Рассчитайте, сколько кулонов электричества потребуется для реализации процесса электролиза раствора $CdSO_4$, если масса кадмиевого анода должна уменьшиться при этом на 10,5 кг. Составьте схему электролиза.

9.2. Электролиз водного раствора KCl идет на графитовых электродах. Составьте полную схему электролиза и рассчитайте, как долго придется проводить электролиз током силой 2 А, чтобы выделился 1 м³ хлора. При ведите схему электролиза расплава KCl .

9.3. Вычислите массу эквивалента двухвалентного металла и назовите его, если известно, что при электролизе раствора хлорида этого металла в течение двух часов при токе силой 2,5 А выделилось 19,33 г металла. Составьте схем электролиза соли.

9.4. Для покрытия деталей морских приборов никелем применяют электролиз водного раствора сульфата никеля $NiSO_4$. Рассчитайте, как изменится масса никелевого анода, если электролиз проводили в течение одного часа при токе силой 6 А. Какие процессы протекают при этом на электродах?

9.5. Как, применяя электролиз, можно получить KOH ? Рассчитайте количество электричества, необходимое для получения 10 кг KOH . Составьте схемы электродных процессов.

9.6. Какие вещества и в каком количестве будут выделяться на электродах при электролизе расплава $MgCl_2$ в течение 2,5 часов при токе силой 6 А? Составьте схему электролиза.

9.7. Рассчитайте, сколько меди выделится на катоде при электролизе водного раствора $CuSO_4$ в течение 30 минут, при токе силой 1,4 А, если электролиз проходит на инертных электродах. Изменится ли схема электролиза, если инертный электрод заменить медным? Составьте схемы электродных процессов.

9.8. Составьте схему электролиза водного раствора Na_2SO_4 . Рассчитайте, сколько времени нужно пропускать через раствор ток силой 10 А, чтобы получить 6 л водорода (условия нормальные). Анод инертный.

9.9. В гальваническом цехе судостроительного завода проводили хромирование отдельных деталей морских приборов. Для этого раствор $Cr_2(SO_4)_3$ подвергали электролизу при токе силой 5 А в течение 40 минут. Приведите схему электролиза и рассчитайте, на сколько граммов увеличилась масса деталей (выход по току 83%).

9.10. Деталь подвергли марганцеванию. Для этого через раствор $MnSO_4$ пропускали ток силой 6 А в течение одного часа. Приведите схему электролиза и рассчитайте массу металла покрытия, если выход по току равен 80%.

9.11. При электролизе водного раствора $CuCl_2$ током силой 3 А масса катода увеличилась на 9 г. В течение какого времени проводили электролиз? Составьте схемы электродных процессов.

9.12. Сколько граммов щелочи образовалось у катода при электролизе водного раствора K_2SO_4 , если на аноде выделилось 14 л кислорода (объем измерен при нормальных условиях)? Какие процессы происходят при этом на электродах?

9.13. Выход по току при получении металлического кальция путем проведения электролиза расплава хлорида кальция равен 80%. Рассчитайте, сколько электричества необходимо пропустить через электролизер, чтобы получить 250 г кальция. Составьте схемы электродных процессов.

9.14. Чему равна сила тока, если при электролизе раствора $MgCl_2$ в течение 45 минут на катоде выделилось 12 л водорода? Составьте схему электролиза и рассчитайте объем вещества, выделившегося на аноде.

9.15. Какое вещество и в каком количестве выделится на катоде при электролизе водного раствора $SnCl_2$, если на аноде выделилось 1,12 л хлора (объем измерен при нормальных условиях)? Составьте

схему электролиза.

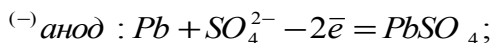
10. АККУМУЛЯТОРЫ

Аккумуляторы — это вторичные химические источники электрической энергии. Их отличают от первичных источников, к которым относят гальванические элементы, предназначенные для одноразового использования. Аккумуляторы обладают обратимостью, т.е. способностью восстанавливаться до исходного состояния при пропускании через них электрического тока от внешнего источника. Аккумуляторы служат для накопления химической энергии, которая при работе аккумулятора превращается в электрическую.

Из кислотных аккумуляторов наибольшее распространение получил *свинцовый аккумулятор*, конструктивно состоящий из двух решетчатых пластин, погруженных в электролит. Одна из этих пластин заполнена губчатым металлическим свинцом, а другая — диоксидом свинца. Электролитом служит 35...40%-й раствор серной кислоты. Схема свинцового аккумулятора такова:



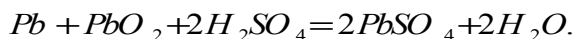
При работе, т.е. разрядке, свинцового аккумулятора протекают следующие реакции:



Суммарный процесс при записи в молекулярно-ионной форме таков:



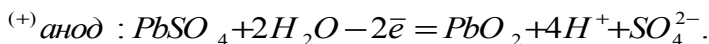
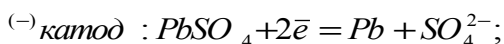
или, в молекулярной форме:



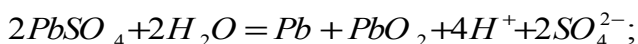
При разрядке аккумулятор работает как гальванический элемент, при этом химическая энергия окислительно-восстановительной реакции превращается в электрическую энергию. Вычисленное значение ЭДС свинцового аккумулятора с учетом стандартных электродных потенциалов составляет 2,04 В (на практике—около 2 В). Аккумулятор считают разряженным, когда напряжение на электродах достигает значения 1,8 В.

При зарядке аккумулятора электрическая энергия превращается в химическую, т.е. в аккумуляторе происходит накопление химической энергии. Зарядку аккумулятора осуществляют, пропуская через него электрический ток от внешнего источника. Соответственно при зарядке аккумулятора протекает процесс электролиза.

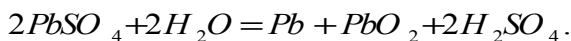
При проведении зарядки аккумулятора реакции на электродах протекают в обратном направлении:



Суммарный процесс заряда в ионно-молекулярной форме таков:



в молекулярной форме:



Об окончании процесса зарядки аккумулятора свидетельствует его так называемое "кипение". Сущность этого явления заключается в электролизе воды, сопровождающимся образованием газообразных продуктов на пластинах аккумулятора. На катоде выделяется водород, а на аноде — кислород. При этом напряжение на зажимах (клеммах) аккумулятора повышается до 2,5...2,7 В.

Существенно, что процессы разрядки и зарядки аккумулятора обратимы. Их можно выразить следующим уравнением:



Можно сказать, что аккумуляторы представляют собой обратимые гальванические элементы.

Вещества, которые подвергаются окислительно-восстановительным превращениям на пластинах аккумулятора при его разрядке, называются *активной массой* аккумулятора. В свинцовом аккумуляторе активной массой катода является диоксид свинца, активной массой анода — свинец. Чем больше активная масса аккумулятора, тем большее количество электрической энергии можно получить при его работе.

Количество энергии, которое аккумулятор может накопить при зарядке и отдать при разрядке, называют *емкостью аккумулятора*. Величина емкости аккумулятора Q равна произведению величины разрядного тока I (в амперах) на время разряда t (в часах), в течение которого аккумулятор разряжается до определенного конечного значения:

$$Q = It.$$

Следует заметить, что величина емкости является самой важной характеристикой любого аккумулятора.

Активная масса и емкость аккумулятора связаны формулой Фарадея:

$$I = \frac{mFB}{Mt}$$

$$m = \frac{MIt}{BF} \quad Q = \frac{m \cdot B \cdot F}{M} \quad I = \frac{m \cdot F \cdot B}{Mt}$$

$$m = \frac{m_0}{F} Q, \text{ или } m = \frac{m_0}{F} It$$

где m — активная масса, г; Q — емкость аккумулятора (А·ч); m_0 — эквивалентная масса вещества, составляющего активную массу (ее выражают в тех же единицах массы, что и активную массу m); F — число Фарадея, равное 26,8 А·ч. При разрядке и зарядке аккумулятора протекают окислительно-восстановительные процессы. Поэтому химические эквиваленты веществ, образующихся на электродах аккумулятора, равны отношению молярной массы веществ (M) к числу электронов (n), полученных или отданных каждой молекулой окислителя или восстановителя (или к изменению степени окисления окислителя или восстановителя):

$$m_0 = M / n.$$

Таким образом,

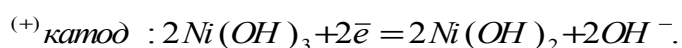
$$m_{\text{эPb}} = \frac{M_{\text{Pb}}}{2}, \quad m_{\text{эPbO}_2} = \frac{M_{\text{PbO}_2}}{2}, \quad m_{\text{эPbSO}_4} = \frac{M_{\text{PbSO}_4}}{2},$$

так как в реакциях образования Pb и PbO₂ из PbSO₄ при зарядке (и, соответственно, PbSO₄ из Pb и PbO₂ при разрядке) степень окисления свинца меняется на две единицы: от 2+ до 0 или до 4+.

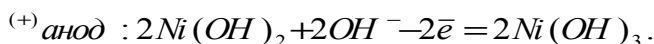
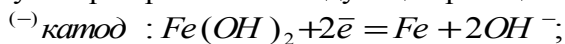
Из щелочных аккумуляторов большое практическое применение находят железо-никелевый и кадмий-никелевый аккумуляторы.

Железо-никелевый аккумулятор содержит в качестве активной массы анода губчатое железо, а катода — Ni(OH)₃ (или NiOOH). Электролитом служит 30%-й водный раствор KOH (с плотностью 1,21 г/мл). Схема железо-никелевого аккумулятора такова: $(-)\text{Fe} | \text{KOH} | \text{Ni}(\text{OH})_3 (+)$.

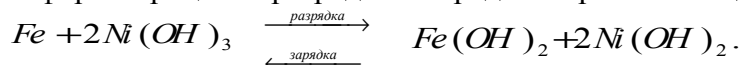
При разрядке железо-никелевого аккумулятора происходят следующие процессы:



ЭДС железо-никелевого аккумулятора составляет 1,4 В. При зарядке железо-никелевого аккумулятора протекают следующие реакции:



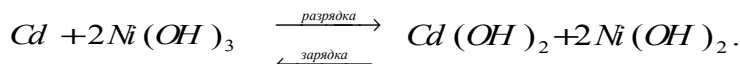
В молекулярной форме процессы разрядки и зарядки выражены следующим уравнением:



В кадмий-никелевом аккумуляторе активной массой анода служит кадмий, катода — $\text{Ni}(\text{OH})_3$:



Процессы разрядки и зарядки кадмий-никелевого аккумулятора описывает следующее молекулярное уравнение:



Пример. Активная масса катода железо-никелевого аккумулятора составляет 1 кг. При каком токе этот аккумулятор разрядится в течение 10 часов на 80%?

Решение. Активной массой катода железо-никелевого аккумулятора является $\text{Ni}(\text{OH})_3$, так как, согласно электродным уравнениям, при разрядке этого аккумулятора на катоде подвергается превращению $\text{Ni}(\text{OH})_3$. Ток определяют, исходя из формулы Фарадея:

$$I = \frac{m_{\text{Ni}(\text{OH})_3} F}{m_{\text{экв Ni}(\text{OH})_3} t}.$$

Эквивалентная масса $\text{Ni}(\text{OH})_3$:

$$m_{\text{экв Ni}(\text{OH})_3} = \frac{M_{\text{Ni}(\text{OH})_3}}{1} = 110 \text{ г/моль},$$

так как $\text{Ni}(\text{OH})_3$ восстанавливается в $\text{Ni}(\text{OH})_2$ с изменением степени окисления никеля на единицу (от Ni^{3+} в $\text{Ni}(\text{OH})_3$ до Ni^{2+} в $\text{Ni}(\text{OH})_2$).

При решении задачи необходимо учесть, что разрядке подвергаются только 80% активной массы, т.е.

$$m_{\text{Ni}(\text{OH})_3} = 1000 \cdot 0,8 = 800 \text{ г}.$$

Таким образом, разрядный ток при заданных условиях имеет следующее значение:

$$I = \frac{800 \cdot 26,8}{110 \cdot 10} = 19,5 \text{ А}.$$

Задачи

10.1. Определите емкость свинцового аккумулятора, активная масса катода которого составляет 1 кг. Напишите уравнения процессов, протекающих на электродах этого аккумулятора при его разрядке.

10.2. Железо-никелевый аккумулятор заряжали в течение 12 часов при токе силой 5 А. Что и в каких количествах образовалось на его пластинах? Составьте уравнения катодного и анодного процессов.

10.3. Свинцовый аккумулятор содержит 0,5 кг активной массы в виде диоксида свинца. Сколько времени потребовалось, чтобы зарядить его при токе силой 4 А? Какие химические процессы протекают на его электродах при зарядке?

10.4. Кадмий-никелевый аккумулятор имеет активную массу катода 0,8 кг. Какова его емкость? Напишите уравнения электродных процессов, происходящих при разрядке этого аккумулятора.

10.5. Свинцовый аккумулятор заряжается в течение 15 часов при токе силой 8 А. Определите активную массу анода и напишите уравнения реакций на аноде и катоде, протекающих при зарядке

этого аккумулятора.

10.6. Железо-никелевый аккумулятор содержит 2,5 кг активной массы в виде $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Каким должен быть ток, чтобы за 25 часов аккумулятор разрядился на 40%? Какие химические процессы протекают на электродах этого аккумулятора при его разрядке?

10.7. Напишите электродные уравнения зарядки свинцового аккумулятора. Каким был ток при зарядке аккумулятора, если его заряжали в течение 25 часов, а активная масса анода составляет 1,5 кг?

10.8. Активная масса кадмий-никелевого аккумулятора составляет 0,2 кг. Определите емкость этого аккумулятора. Какие химические процессы протекают на его электродах при зарядке?

10.9. В батарее свинцовых аккумуляторов содержится 1,6 кг активной массы в виде свинца. В течение какого времени аккумулятор разрядится при токе силой 10 А? Напишите уравнения электродных процессов, протекающих при разрядке свинцового аккумулятора.

10.10. Железо-никелевый аккумулятор содержит 0,15 кг активной массы в виде железа. Каков ток, если аккумулятор заряжался в течение 10 часов? Напишите уравнения процессов, протекающих на электродах этого аккумулятора при его зарядке.

10.11. Определите активную массу катода свинцового аккумулятора с емкостью 100 А·ч. Какие химические процессы протекают на электродах этого аккумулятора при его разрядке?

10.12. В батарее щелочных аккумуляторов содержится 1,8 кг активной массы в виде $\text{Ni}(\text{OH})_2$. При каком токе за 20 часов аккумулятор разрядится на 60%? Напишите уравнения электродных процессов, протекающих в железо-никелевом аккумуляторе при его разрядке.

10.13. Какова емкость свинцового аккумулятора, имеющего активную массу катода 1,2 кг? Напишите уравнения электродных процессов зарядки и разрядки этого аккумулятора.

10.14. В батарее щелочных кадмий-никелевых аккумуляторов содержится 1,1 кг активной массы в виде кадмия. Каков должен быть ток, чтобы за 16 часов аккумулятор разрядился на 70%? Какие химические процессы протекают на его электродах при разрядке?

10.15. Свинцовый аккумулятор разряжался в течение 20 часов при токе силой 2 А. Какую активную массу имеет этот аккумулятор? Приведите уравнения электродных процессов, протекающих при разрядке свинцового аккумулятора.

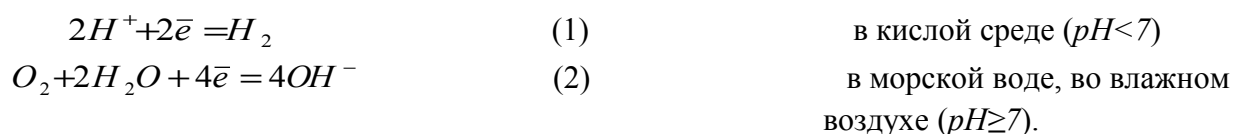
11. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

Коррозия — это самопроизвольное разрушение металла в результате его химического взаимодействия с окружающей средой. По механизму коррозионного процесса различают два основных типа коррозии: химическую и электрохимическую.

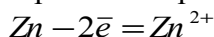
Наиболее распространена электрохимическая коррозия, т.е. процесс разрушения металла при воздействиях на него среды различных электролитов. Коррозия металла, пребывающего во влажной атмосфере, также представляет собой случай электрохимической коррозии. Механизм такого вида коррозии объясняют участием металла в образовании гальванической пары. Гальваническая пара может возникать по-разному. Например, применяемые в технике металлы почти всегда содержат примеси других металлов. При соприкосновении с раствором электролита система, состоящая из основного металла и металла-примеси, образует ряд коррозионных микрогальванических элементов.

Когда описывают коррозионные явления, то окисляющийся металл называют *анодом*, так же как в случае описания гальванических элементов. Металл, на котором электроны переходят к окислителю, называют *катодом*. На катоде вещество-окислитель связывает электроны, которые образуются в анодном процессе.

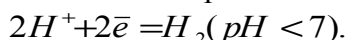
Процесс отвода электронов с катодных участков при электрохимической коррозии называется *деполяризацией*. Вещества, которые для этого используют, известны как деполяризаторы. Наиболее распространены коррозия с *водородной деполяризацией* (1) и коррозия с *кислородной деполяризацией* (2):



В качестве примера можно рассмотреть коррозию технического цинка, содержащего небольшие примеси железа, в растворе соляной кислоты. На поверхности цинка возникает множество микроскопических гальванических элементов, в которых цинк служит анодом, а железо — катодом. На аноде протекает процесс окисления:

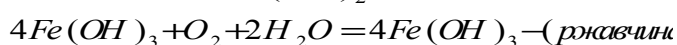
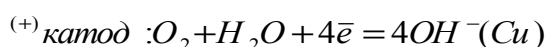
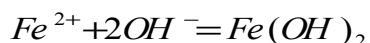
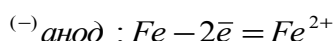


На катоде — процесс восстановления:



Интенсивная коррозия протекает в случае соприкосновения металлов различной активности. Возникающие при этом коррозионные пары называют *макрогальваническими*, а такую коррозию — *контактной*. При контакте двух металлов анодом будет металл, имеющий наименьшее значение стандартного электродного потенциала φ° . Например, при контакте двух деталей, изготовленных из железа и меди, около мест соединения корродирует железо. Во влажном воздухе эта система представляет собой гальванический элемент, во внутренней цепи которого железо является анодом ($\varphi^\circ = -0,44 \text{ В}$), а медь — катодом ($\varphi^\circ = 0,337 \text{ В}$).

В растворе складывается такая ситуация:



Коррозия металла возможна и при отсутствии в нем примесей, если наблюдается доступ различных количеств кислорода к отдельным участкам его поверхности. Такой процесс носит название *коррозии при неравномерной аэрации*. Гальваническую пару в этом случае образуют разные участки поверхности одного и того же металла. Окисление металла происходит на менее аэрируемых участках поверхности, а восстановление кислорода — на более аэрируемых участках. Этот вид коррозии представляет особую опасность для обшивки судов.

Морская вода выступает в качестве сильной корродирующей среды, так как она содержит большое количество различных солей. Помимо того в морской воде присутствует значительное количество растворенного кислорода (вследствие хорошего естественного перемешивания и большой площади соприкосновения с атмосферой). Особенность морской воды как коррозионной среды заключается в одновременном присутствии окислителя (O_2) и высокой концентрации хлорид-иона (Cl^{-}). Роль иона хлора сводится к разрушению защитной пленки, присутствующей на поверхности металла, поэтому установление пассивного состояния в морской воде для многих металлов является невозможным.

Для защиты металлов от коррозии применяют различные металлические покрытия, позволяющие изолировать металлы от агрессивной среды. Если металл покрытия более активен, чем защищаемый металл, то покрытие называют *анодным*. Например, покрытие железа цинком является анодным. *Катодное* покрытие — это покрытие менее активным металлом, например, так происходит, когда железо покрывают оловом.

В тех случаях, когда защищаемая конструкция (например, корпус судна) находится в среде электролита (в морской воде), нередко используют *протекторную* защиту. При этом к борту судна прикрепляют пластину металла (протектор), у которого значение электродного потенциала меньше электродного потенциала металла основной конструкции. При этом ситуации образуется гальваническая пара, в которой корпус судна представляет собой катод. В результате происходит растворение протектора, а корпус судна не разрушается. В качестве протекторов в судостроении применяют изделия из сплавов алюминия, цинка, магния.

Коррозия металлов наносит серьезный ущерб народному хозяйству. Специалисты полагают, что за год в результате действия коррозии разрушается примерно 1,5% общей массы эксплуатируемого металла.

Задачи

11.1. Для защиты трущихся поверхностей гребных валов от коррозии применяют облицовки из бронзы (сплава меди с оловом). Составьте схему коррозии стального вала в морской воде при появлении в облицовке трещины.

11.2. В носовой и кормовой частях корпуса катера на подводных крыльях в районах расположения крыльев, изготовленных из нержавеющей стали, обнаружены коррозионные нарушения.

Укажите причину возникновения нарушений, составьте также схему коррозии, если известно, что обшивка катера выполнена из алюминиевого сплава.

11.3. На окрашенной поверхности корпуса судна, имеющей дефекты в покрытии, коррозионный ток сосредоточен на поврежденных участках. Составьте схему развития коррозии, а также рассчитайте потерю металла за месяц, если сила коррозионного тока, с учетом зоны действия, составила 0,05 А.

11.4. Начиная с 1945 г. (впервые они появились в Канаде) широкое применение получили цинковые протекторы, используемые для защиты от коррозии подводных частей кораблей военно-морского флота. Однако примененные протекторы из технического цинка не смогли подавить коррозию. Почему недопустимы примеси в протекторах? Ответ проиллюстрируйте соответствующими уравнениями.

11.5. Почему в конструкциях, омываемых морской водой, не следует одновременно применять детали из железа и алюминиевых сплавов? Приведите схему коррозии в случае небрежной эксплуатации таких деталей. Подсчитайте, сколько должен весить магниевый протектор, рассчитанный на полгода работы, если зона его защитного действия составляет 6,5 м, а плотность тока, возникающего при образовании коррозионного гальванического элемента "корпус судна — протектор", составляет 0,04 А/м. Приведите схему коррозии.

11.7. Конденсаторные трубы, изготовленные из латуни (сплава меди с цинком), для защиты от коррозии лудят, т. е. покрывают оловом. Составьте уравнения процессов, происходящих в случае нарушения целостности такого покрытия.

11.8. Ряд судовых конструкций содержат пары материалов, разнородных в электрохимическом отношении. Почему подобная практика не рекомендуется? Ответ проиллюстрируйте конкретными примерами.

11.9. Рассчитайте защитную плотность тока, если цинковый протектор весом 10 кг действует в течение двух лет, а зона его действия составляет 13 м². Какие процессы при этом происходят?

Плотность тока $I_n = \frac{J}{S}$ (А/м²)

11.10. Проводили испытания стальных конструкций, частично погруженных в морскую воду. При этом было замечено, что наибольшие скорости коррозии наблюдаются в районе переменной ватерлинии (в зоне переменного смачивания). Чем это объясняется? Приведите схему коррозии железа под каплей воды.

11.11. В мировой практике для борьбы с коррозией внутренней поверхности танков нефтеналивных судов применяют протекторную защиту. Вычислите, сколько должен весить цинковый протектор, рассчитанный на год работы. Зона его защитного действия составляет 6 м, а защитная плотность тока, возникающего при образовании гальванической пары "протектор — корпус судна", равна 0,03 А/м². Приведите схему коррозии.

11.12. Как протекает атмосферная коррозия стальных деталей морских приборов, покрытых слоем никеля, если такое покрытие нарушено? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов.

11.13. При длительном нахождении воды под палубным настилом происходит интенсивное коррозионное разрушение стальных корпусных конструкций. Укажите причину этого явления, составьте схему коррозии.

11.14. Какое покрытие металла называют анодным и какое — катодным? Приведите примеры. Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов, происходящих при коррозии железа, покрытого медью: а) во влажном воздухе; б) в сильноокислой среде.

11.15. Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов коррозии стального изделия, покрытого слоем кадмия, в растворе соляной кислоты и в морской воде.

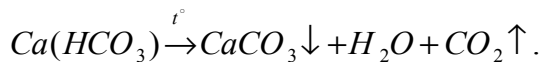
12. ЖЕСТКОСТЬ ВОДЫ

Для приготовления растворов электролитов, для питания паровых котлов и парогенераторов используется вода высокой чистоты. Соответствующие повышенные требования к чистоте воды обусловлены тем, что примеси, присутствующие в ней, способствуют развитию коррозии металла паровых котлов, а также провоцируют образование накипи внутри установок. Природную воду, содержащую большое количество примесей, использовать для питания энергетических установок

невозможно. Предварительно такую воду подвергают специальной обработке — проводят водоподготовку. Жесткость представляет собой одну из основных характеристик показателя качества воды.

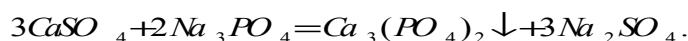
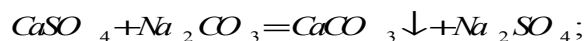
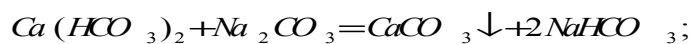
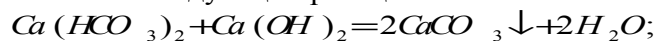
Жесткость воды характеризуют содержанием в ней ионов кальция и магния и измеряют количеством миллиграмм-эквивалентов кальция и магния, которые содержатся в 1 л воды. При этом различают постоянную и временную жесткость.

Временную жесткость определяет присутствие в воде гидрокарбонатов: $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, иногда $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$. При кипячении воды происходит процесс разрушения этих веществ с образованием нерастворимых соединений, которые и отлагаются на стенках в виде накипи, например:



Постоянная жесткость связана с присутствием в воде сульфатов и хлоридов кальция и магния, и устранить ее можно только перегонкой воды или химическим путем. При испарении воды малорастворимые соли оседают в виде накипи на стенках паровых котлов, что вызывает их коррозию и повышает расход топлива.

Общая жесткость равна сумме постоянной и временной жесткости. **Умягчение жесткой воды** производят различными способами. Временную жесткость можно устранить путем кипячения воды. При химической очистке воды чаще всего используют известково-содовый и фосфатный методы, основанные на следующих реакциях:



Пример 1. Рассчитайте общую жесткость воды, если в ее объеме (25 л) содержится 18,5 г гидрокарбоната кальция и 1,12 г хлорида магния.

Решение. Рассчитаем эквивалентные массы солей, обуславливающих жесткость воды:

$$m_{\text{экв}}(\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2) = \frac{M_{\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2}}{2} = \frac{162,11}{2} = 81,05 \text{ г/моль};$$

$$m_{\text{экв}}(\text{MgCl}_2) = \frac{M_{\text{MgCl}_2}}{2} = \frac{95,21}{2} = 47,60 \text{ г/моль}.$$

$$Ж = \frac{m}{m_{\text{экв}} V(\text{л})} = \frac{m \cdot B}{MV(\text{л})} \quad (\text{мг-экв/л})$$

В 1 л воды содержится $18,5 : 25 = 0,74$ г $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, что составляет $0,74 : 81,05 = 0,0091$ г-экв. или 9,1 мг-экв./л. Аналогично в 1 л воды содержится $1,12 : 25 = 0,0448$ г MgCl_2 , что составляет $0,0448 : 47,6 = 0,0009$ г-экв. или 0,9 мг-экв./л. Общая жесткость равна сумме мг-экв. солей жесткости, т.е. $9,1 + 0,9 = 10,0$ мг-экв.

Пример 2. Жесткость образца воды составляет 2,5 мг-экв./л. Сколько Na_3PO_4 следует взять, чтобы умягчить 150 л такой воды?

Решение. В 150 л воды содержится $2,5 \cdot 150 = 375$ мг-экв. или 0,375 г-экв. солей, обуславливающих жесткость воды. Согласно закону эквивалентов для умягчения воды необходимо добавить такое же количество Na_3PO_4 , т.е. 0,375 г-экв. этого вещества. Так как эквивалентная масса Na_3PO_4 составляет 54,7 г, то необходимо добавить $0,375 \cdot 54,7 = 20,5$ г фосфата натрия.

Задачи

12.1. Карбонатная жесткость невиской воды равна 0,5 мг-экв./л. Сколько граммов гидроксида кальция нужно добавить к 200 л такой воды, чтобы устранить ее жесткость?

- 12.2. В 100 л воды содержится 8,5 г хлорида кальция. Вычислите жесткость воды.
- 12.3. Жесткость некоторого образца воды равна 3,2 мг-экв./л и обусловлена только сульфатом магния. Рассчитайте, сколько граммов $MgSO_4$ содержится в 50 л этой воды.
- 12.4. На судах Северного бассейна для внутрипарогенераторной обработки воды используют Na_3PO_4 . Рассчитайте, сколько тринатрийфосфата необходимо прибавить к 125 л воды, чтобы устранить жесткость, равную 5,7 мг-экв./л.
- 12.5. Для умягчения 500 л воды потребовалось 30,5 г соды Na_2CO_3 . Рассчитайте жесткость подлежащей обработке воды.
- 12.6. К 60 л жесткой воды добавили 15,5 г $Ca(OH)_2$. На сколько мг-экв. понизилась карбонатная жесткость воды?
- 12.7. Некарбонатная жесткость воды равна 5,3 мг-экв./л. Рассчитайте, сколько Na_3PO_4 следует взять, чтобы умягчить 100 л такой воды.
- 12.8. Общая жесткость воды в реке Енисей в районе г. Красноярска равна 1,3 мг-экв./л. Сколько необходимо взять Na_2CO_3 , чтобы устранить жесткость 500 л воды?
- 12.9. Вычислите карбонатную жесткость воды, если в 5 л ее содержится 2,5 г гидрокарбоната магния и 1,3 г гидрокарбоната кальция.
- 12.10. Рассчитайте жесткость испытываемого образца воды, если для умягчения ее 100 л потребовалось 15 г гидроксида кальция.
- 12.11. При обработке 0,5 л образца воды карбонатом натрия в осадок выпало 70 мг $CaCO_3$. Чему равна жесткость воды, если она обусловлена только сульфатом кальция?
- 12.12. Для того, чтобы предотвратить образование накипи, проводят допарогенераторную обработку воды. Сколько извести $Ca(OH)_2$ необходимо добавить к 40 л воды, чтобы устранить ее временную жесткость, равную 3,5 мг-экв./л?
- 12.13. На сколько мг-экв. понизилась карбонатная жесткость воды, если к 1 м³ ее прибавили 150 г гидроксида кальция?
- 12.14. Рассчитайте жесткость воды, если известно, что для ее устранения к 50 л воды добавили 18 г Na_2CO_3 .
- 12.15. Какие соли обуславливают жесткость природной воды? Почему образуется накипь в парогенераторных установках? Как можно устранить жесткость воды? Приведите уравнения соответствующих реакций.

Приложение

Таблица вариантов контрольных заданий

Номер варианта (последние две цифры зачетной книжки)	Номер контрольной работы	Номера тем задач (по оглавлению)					
		1	2	3	4	5	6
		7	8	9	10	11	12
		Номера задач, относящихся к данной теме					
1	2	3	4	5	6	7	8
00	1	3	4	5	6	14	15
	2	1	1	1	9	10	11
01	1	3	3	4	7	8	9
	2	2	2	3	4	12	13
02	1	2	5	9	10	11	11
	2	2	2	6	9	12	15
03	1	1	2	3	4	5	6
	2	7	8	9	10	11	12
04	1	1	3	3	4	11	13
	2	3	5	8	8	9	15
05	1	5	5	5	5	5	5
	2	5	5	5	5	5	5
06	1	6	6	6	6	6	6
	2	6	6	6	6	6	6
07	1	7	7	7	7	7	7
	2	7	7	7	7	7	7

08	1	8	8	8	8	8	8
	2	8	8	8	8	8	8
09	1	9	9	9	9	9	9
	2	9	9	9	9	9	9
10	1	10	10	10	10	10	10
	2	10	10	10	10	10	10
11	1	11	11	11	11	11	11
	2	11	11	11	11	11	11
12	1	12	12	12	12	12	12
	2	12	12	12	12	12	12
13	1	13	13	13	13	13	13
	2	13	13	13	13	13	13
14	1	14	14	14	14	14	14
	2	14	14	14	14	14	14
Номер варианта (последние две цифры зачетной книжки)	Номер контрольной работы	Номера тем задач (по оглавлению)					
		1 7	2 8	3 9	4 10	5 11	6 12
		Номера задач, относящихся к данной теме					
1	2	3	4	5	6	7	8
15	1	15	15	15	15	15	15
	2	15	15	15	15	15	15
16	1	2	2	3	4	5	9
	2	5	6	8	8	10	11
17	1	3	7	11	12	13	14
	2	3	4	5	8	9	13
18	1	4	4	5	6	7	8
	2	5	6	7	8	9	10
19	1	5	9	8	10	11	12
	2	4	7	8	9	10	11
20	1	6	9	11	11	12	15
	2	1	1	5	7	9	14
21	1	12	12	13	13	14	14
	2	2	4	5	11	12	12
22	1	3	5	9	12	13	15
	2	5	9	10	10	13	4
23	1	4	4	6	9	14	15
	2	3	4	6	9	10	10
24	1	1	5	5	10	14	14
	2	1	3	8	8	9	11
25	1	6	8	9	12	14	15
	2	2	6	6	10	13	14
26	1	7	7	9	13	14	15
	2	7	10	15	2	8	6
27	1	12	8	8	12	5	4
	2	14	12	6	14	15	14
28	1	6	5	9	14	15	7
	2	3	11	6	8	4	8
29	1	9	14	4	7	15	13
	2	6	10	4	6	8	2
30	1	9	15	8	11	15	9
	2	7	3	3	15	4	4
31	1	1	1	1	1	1	1
	2	1	1	1	1	1	1
32	1	2	2	2	2	2	2
	2	2	2	2	2	2	2
33	1	3	3	3	3	3	3
	2	3	3	3	3	3	3
34	1	4	4	4	4	4	4

	2	4	4	4	4	4	4
35	1 2	6 7	7 9	8 12	4 11	11 9	15 12
36	1 2	1 7	9 7	12 12	13 4	7 4	14 9
37	1 2	10 7	10 13	1 14	7 1	15 14	2 13
38	1 2	7 13	8 7	5 11	14 6	4 9	4 13
39	1 2	7 5	11 13	2 1	8 4	13 10	2 1
40	1 2	8 10	6 15	13 7	8 2	5 11	4 11
41	1 2	13 14	12 3	6 3	7 12	2 12	9 10
Номер варианта (последние две цифры зачетной книжки)	Номер контрольной работы	Номера тем задач (по оглавлению)					
		1 7	2 8	3 9	4 10	5 11	6 12
		Номера задач, относящихся к данной теме					
1	2	3	4	5	6	7	8
42	1 2	5 7	15 3	7 3	1 10	8 12	13 12
43	1 2	3 11	10 6	1 14	5 10	13 11	12 6
44	1 2	2 13	14 14	9 12	10 9	14 11	7 2
45	1 2	6 12	6 9	5 9	9 12	11 8	7 3
46	1 2	10 14	5 13	3 2	3 13	13 10	11 1
47	1 2	2 4	14 2	14 9	8 2	3 8	15 13
48	1 2	8 4	8 12	1 4	6 13	5 8	1 15
49	1 2	9 11	10 15	8 9	5 3	6 13	7 6
50	1 2	9 12	3 6	3 8	15 11	12 1	2 15
51	1 2	15 9	4 14	11 15	14 9	3 13	14 13
52	1 2	11 3	13 6	8 1	9 10	14 10	11 7
53	1 2	4 15	1 13	7 3	13 15	13 14	11 1
54	1 2	6 6	1 1	2 5	14 13	12 12	10 9
55	1 2	5 12	12 8	9 14	12 2	13 13	4 2
56	1 2	5 13	10 4	12 2	7 6	1 15	11 9
57	1 2	8 4	13 2	9 14	1 5	14 11	14 15
58	1 2	9 1	7 9	13 6	13 1	3 2	3 4
59	1 2	4 1	4 6	14 14	2 6	8 6	6 4
60	1 2	2 2	4 11	5 5	10 1	3 8	1 7

61	1 2	12 9	5 1	6 6	3 10	12 11	8 7
62	1 2	4 8	11 4	3 15	5 11	14 6	8 1
63	1 2	5 8	13 12	15 10	13 8	1 8	9 1
64	1 2	6 1	3 4	10 4	2 10	8 2	4 6
65	1 2	3 8	6 1	9 15	8 6	11 3	6 7
66	1 2	15 12	13 2	14 15	7 1	9 2	9 6
67	1 2	7 2	6 1	9 5	15 8	5 9	1 5
68	1 2	14 9	5 2	2 11	7 10	9 13	10 6
Номер варианта (последние две цифры зачетной книжки)	Номер контрольной работы	Номера тем задач (по оглавлению)					
		1 7	2 8	3 9	4 10	5 11	6 12
		Номера задач, относящихся к данной теме					
1	2	3	4	5	6	7	8
69	1 2	15 9	13 1	15 12	9 5	9 15	4 10
70	1 2	1 1	2 7	11 5	3 4	11 11	4 12
71	1 2	1 2	2 15	15 13	6 11	8 13	1 15
72	1 2	1 15	3 13	15 11	7 13	9 15	2 12
73	1 2	14 11	2 5	13 15	4 15	10 11	3 5
74	1 2	5 5	4 14	14 3	11 8	12 9	13 15
75	1 2	2 6	1 7	12 9	10 8	6 5	8 14
76	1 2	2 10	3 8	4 7	6 8	1 11	5 7
77	1 2	3 2	3 7	5 5	3 15	10 5	2 9
78	1 2	3 4	1 13	12 15	2 11	5 4	2 7
79	1 2	11 8	7 1	7 6	10 12	10 6	10 2
80	1 2	13 10	13 15	4 13	3 7	7 5	5 7
81	1 2	13 11	3 12	11 14	4 3	12 8	3 12
82	1 2	11 7	1 8	13 8	1 2	5 3	8 13
83	1 2	7 10	7 9	10 15	14 14	2 9	10 9
84	1 2	1 1	12 15	1 7	14 11	10 9	11 4
85	1 2	7 7	12 4	6 7	6 5	12 8	8 3
86	1 2	1 12	11 8	11 4	11 10	12 12	2 4
87	1 2	10 15	8 10	12 2	1 10	2 14	5 4

88	1 2	9 8	15 7	5 3	2 13	15 3	9 2
89	1 2	13 6	1 13	7 7	4 3	6 4	13 12
90	1 2	13 5	3 11	10 7	10 3	1 10	1 14
91	1 2	7 1	7 14	10 7	9 7	3 8	10 11
92	1 2	9 5	15 12	12 4	2 5	2 7	5 5
93	1 2	11 8	15 14	11 5	10 15	2 14	3 5
94	1 2	14 12	8 10	1 2	4 1	14 3	6 12
95	1 2	12 5	6 10	10 4	9 6	8 4	10 11
Номер варианта (последние две цифры зачетной книжки)	Номер контрольной работы	Номера тем задач (по оглавлению)					
		1 7	2 8	3 9	4 10	5 11	6 12
		Номера задач, относящихся к данной теме					
1	2	3	4	5	6	7	8
96	1 2	4 12	2 14	6 14	2 2	14 14	8 11
97	1 2	13 14	15 2	7 5	8 14	11 11	6 7
98	1 2	12 8	2 10	7 8	11 13	11 7	8 5
99	1 2	14 15	15 5	4 14	11 13	11 5	10 10

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глинка Н.Л. Общая химия: Учебник. Л.: Химия, 1986.
2. Лучинский Г.Л. Курс химии: Учебник. М.: Высшая школа, 1985.
3. Курс общей химии. Под редакцией Коровина Н.В.: Учебник. М.: Высшая школа, 1981.
4. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии: Учебное пособие. Л.: Химия, 1983.