

**Т. Л. Луканина
Л. П. Ардашева
А. Ю. Вахрушев**

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ХИМИЯ

Учебное пособие

**Санкт-Петербург
2022**

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

**«Санкт-Петербургский государственный университет
промышленных технологий и дизайна»
Высшая школа технологии и энергетики**

**Т. Л. Луканина
Л. П. Ардашева
А. Ю. Вахрушев**

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ХИМИЯ

Учебное пособие

Утверждено Редакционно-издательским советом ВШТЭ
СПбГУПТД

Санкт-Петербург
2022

УДК 661.185.5

ББК 24.7

О 28

Рецензенты:

доктор химических наук, заведующий кафедрой неорганической химии Российского государственного педагогического университета им. А. И. Герцена

Т. Б. Бойцова;

кандидат химических наук, доцент кафедры общей и неорганической химии Высшей школы технологии и энергетики Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна

И. Ю. Тихомирова

О 28 Общая и неорганическая химия. Химия: учебное пособие / Т. Л. Луканина, Л. П. Ардашева, А. Ю. Вахрушев. — СПб.: ВШТЭ СПбГУПТД, 2022. — 120 с. ISBN 978-5-91646-300-2

Учебное пособие соответствует программам и учебным планам дисциплины «Общая и неорганическая химия» для студентов заочной формы, обучающихся по направлениям подготовки: 18.03.01 «Химическая технология», 18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии», 29.03.03 «Технология полиграфического и упаковочного производства», 13.03.01 «Теплоэнергетика и теплотехника», 13.03.02 «Электроэнергетика и электротехника», 15.03.02 «Технологические машины и оборудование», 15.03.04 «Автоматизация технологических процессов и производств» нехимических специальностей. Учебное пособие содержит оригинальные задания по всем основным темам общей химии и предназначено для подготовки студентов заочной формы обучения, а также всех студентов, изучающих общую и неорганическую или аналитическую химию.

УДК 661.185.5

ББК 24.7

ISBN 978-5-91646-300-2

© ВШТЭ СПбГУПТД, 2022

© Луканина Т. Л., Ардашева Л. П.,
Вахрушев А. Ю., 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1. ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	6
Задания к разделу 1	10
2. СТРОЕНИЕ АТОМОВ. ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ ...	12
3. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ	16
Задания к разделу 2, 3	18
4. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ХИМИИ. ЗАКОН ЭКВИВАЛЕНТОВ	20
Задания к разделу 4	24
5. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИЙ РАСТВОРОВ	26
Задания к разделу 5	28
6. РАСТВОРЫ И ИХ ПРИРОДА	32
6.1. Растворы электролитов	33
6.2. Сильные электролиты	35
6.3. Слабые электролиты.....	36
6.4. Водородный показатель	37
Задания к разделам 6.1-6.4	38
6.5. Произведение растворимости	39
Задания к разделу 6.5	41
6.6. Гидролиз солей	42
Задания к разделу 6.6	43
7. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ	44
7.1. Химическая термодинамика	44
Задания к разделу 7.1	51
7.2. Химическая кинетика	53
Задания к разделу 7.2	62
7.3. Химическое равновесие	68
Задания к разделу 7.3	70
8. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕ- НИЙ.....	72
8.1. Понятие о степени окисления элементов	72
8.2. Типы окислительно-восстановительных реакций	73
Задания к разделу 8.1-8.2	75
9. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ	76
9.1. Гальванический элемент	77
9.1.1. Двойной электрический слой. Межфазный скачек потенциала.....	78
9.1.2. Электрохимический ряд напряжений металлов.....	80
9.1.3. Расчет потенциала гальванического элемента	81
9.2. Электролиз	83
Задания к разделам 9.1-9.2	86
9.3. Электрохимические процессы в технике	87
9.3.1. Электрохимическая коррозия в среде проводящих жидкостей	88

9.3.2. Атмосферная коррозия	89
9.3.3. Методы защиты металлов от коррозии	90
9.3.4. Химические источники тока	93
Задания к разделу 9.3	95
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	99
ПРИЛОЖЕНИЯ	100
1. Традиционные и систематические названия некоторых кислот	100
2. Типы гибридизации Лайнуса Полинга	101
3. Константы диссоциации некоторых электролитов.....	102
4. Произведение растворимости малорастворимых в воде соединений (при 25 °С).....	106
5. Термодинамические характеристики веществ	108
6. Схемы окислительно-восстановительных превращений	114
7. Стандартные электродные потенциалы металлов в водных растворах (при 298 К)	116
8. Таблица вариантов заданий к разделам 1-5	117
9. Таблица вариантов заданий к разделам 6-9	119

ВВЕДЕНИЕ

Изучение курса общей и неорганической химии обязательно сопровождается выполнением упражнений и решением задач, что необходимо для прочного усвоения, проверки и закрепления теоретического материала.

В процессе изучения химии студенты должны выполнить контрольные работы по всем темам курса: «Классы неорганических соединений», «Закон эквивалентов», «Способы выражения концентраций растворов», «Строение атомов. Химическая связь», «Растворы электролитов», «Основные закономерности химических процессов», «Окислительно-восстановительные превращения», «Электрохимические процессы». Каждая тема может содержать один или несколько разделов и сопровождается краткими теоретическими пояснениями к выполнению заданий со ссылками на литературные источники и учебные материалы преподавателей кафедры, которые можно найти в библиотеке ВШТЭ, а также в электронном виде на дистанционном сайте кафедры Общей и неорганической химии для слушателей заочного обучения, на базе MOODL.

Номер варианта определяет преподаватель. Таблицы вариантов заданий для индивидуальной самостоятельной работы приводятся в конце пособия.

При решении задач рекомендуется соблюдать следующие правила выполнения:

В соответствии с текстом задачи записать краткое условие.

Условие задачи дополнить физико-химическими константами, необходимыми для расчета.

Указать искомую величину.

Составить необходимые пропорции и вывести формулы для расчета.

Подставить численные значения в расчетную формулу и выполнить расчет искомой величины.

Записать ответ задачи.

Задания **необходимо выполнять в специальной тетради для индивидуальной самостоятельной работы**. Выполненная **работа подписывается на бланке деканата** и сдается в деканат заочного факультета, где регистрируется и передается преподавателю кафедры О и НХ для проверки.

Если задание не зачтено, необходимо отдельно выполнить работу над ошибками, в виде отдельного раздела, озаглавив его: «Работа над ошибками к разделу №...», и там внести исправления. Исправленное задание вновь сдается на проверку.

К сдаче зачетов и экзаменов допускаются студенты, выполнившие все индивидуальные задания.

1. ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Изучая курс ХИМИИ, рекомендуется вникать в сущность того или иного вопроса, не пытаясь просто запоминать отдельные факты и явления.

Например, при построении химических формул¹ необходимо учитывать принадлежность химического соединения к тому или иному классу. Все неорганические вещества подразделяются на четыре основных класса: оксиды, гидроксиды, соли и бинарные соединения (табл. 1).

Таблица 1 – Классификация неорганических соединений

Сложные вещества			
Оксиды	Основные	$n \leq 2$	Na_2O , K_2O , CaO , BaO
	Амфотерные	$2 \leq n \leq 4$	ZnO , Al_2O_3 , Fe_2O_3
	Двойные	$n=2$ и $n=3$	Fe_3O_4 , Pb_3O_4
	Кислотные	$\forall n$	Cl_2O_7 , N_2O_5 , SO_3 , P_2O_5
	Несолеобразующие		NO , CO , N_2O
Гидроксиды	Основания	Сильные (щелочи)	NaOH , KOH , Ca(OH)_2 , Ba(OH)_2
		Слабые	NH_4OH , Mg(OH)_2 , Fe(OH)_2
	Амфотерные основания	Слабые	Be(OH)_2 , Zn(OH)_2 , Al(OH)_3 , Fe(OH)_3
	Кислоты	Сильные	H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , HBr , HI
		Слабые	HF , H_3PO_4 , H_2CO_3 , H_2S , H_2SO_3 , CH_3COOH , HCN
Соли	Средние		ZnSO_4 , $\text{Al(SO}_3)_3$, FePO_4
	Кислые	Избыток кислоты	$\text{Zn(HSO}_4)_2$, $\text{Al(HSO}_3)_3$, $\text{Fe}_2(\text{HPO}_4)_3$
	Основные	Избыток основания	$(\text{ZnOH})_2\text{SO}_4$, $(\text{Al(OH)}_2)\text{NO}_3$, $(\text{FeOH})_3(\text{PO}_4)_2$
	Двойные		$\text{Fe(NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$
	Комплексные		$[\text{Fe(NH}_3)_4]\text{SO}_4$
Бинарные соединения	Бескислородные	Кислоты	HF , H_2S , HCN
	Бескислородные	Соли	KF , CaS , Al(CN)_3
	Прочие соединения	Гидриды, ангидриды	PCl_5 , NH_3 , KH , CS_2

Оксидами называются сложные соединения, состоящие из двух элементов, одним из которых является кислород. Оксиды бывают **основные**, то есть образованные типичным металлом (Na_2O , CaO , CuO , FeO), при этом степени окисления элементов (n) лежат в пределах от +1 до +2.

Кислотные оксиды образованы неметаллом (SO_3 , N_2O_5 , CO_2), с любыми значениями степеней окисления ($\forall n$).

¹ Химия. (Основы химии для самостоятельного изучения): учебное пособие /сост. Т. Л. Луканина, И. С. Михайлова, Л. П. Ардашева, А. Ю. Вахрушев; ВШТЭ СПбГУПТД.-СПб., 2020.-45 с.

Амфотерные оксиды образованы амфотерным металлом со степенями окисления от 2 до 4 (ZnO, Al₂O₃, SnO₂).

Двойные или смешанные оксиды содержат металлы в двух степенях окисления: Fe₃O₄ = FeO · Fe₂O₃, Pb₃O₄ = 2PbO · PbO₂.

Несолеобразующие оксиды: CO, N₂O, NO – газообразные малорастворимые соединения.

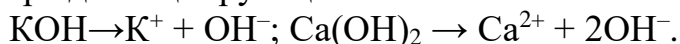
Кислотным оксидам соответствуют – **кислоты** – сложные соединения, в водном растворе диссоциирующие на катионы водорода и анионы кислотного остатка: H₂SO₄ → 2H⁺ + SO₄²⁻; HCl → H⁺ + Cl⁻.

Кислоты классифицируются **по основности** на одно-, двух-, трех- и т. д., по содержанию кислорода: **кислородсодержащие и бескислородные** (H₃PO₄, H₂S), по способности к диссоциации: **сильные** электролиты и **слабые** электролиты.

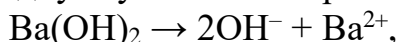
Силу электролитов можно определить по величине константы диссоциации. К **сильным кислотам** относят такие, которые имеют константу диссоциации больше 10⁻². Причем **сильные** диссоциируют в одну ступень и необратимо: H₂S₂O₇ → 2H⁺ + S₂O₇²⁻, **слабые** – ступенчато и обратимо:



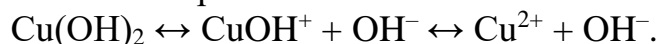
Основным оксидам соответствуют основания, сложные соединения, в водном растворе диссоциирующие на катионы металла и OH⁻:



Основания классифицируются **по кислотности** на одно-, двух-, трех- и т. д. кислотные, а также по способности к диссоциации: **сильные** электролиты и **слабые** электролиты. Причем **сильные основания (щелочи)** также, как и кислоты, диссоциируют в одну ступень и необратимо:



а слабые – ступенчато и обратимо:

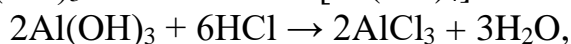


Амфотерным оксидам соответствуют амфотерные гидроксиды.

Все амфотерные гидроксиды – **слабые электролиты** и диссоциируют обратимо и ступенчато.

Амфотерным соединениям соответствует равновесие между кислотными и основными свойствами, например: HAlO₂ ↔ Al(OH)₃.

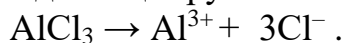
Поэтому, в зависимости от партнера, может протекать та или иная реакция:



соответственно.

Реакции взаимодействия между кислотой и основанием называются **реакциями нейтрализации**, в результате которых происходит образование **соли** и воды.

Соли – сложные соединения, в водном растворе диссоциирующие на катионы металла и анионы кислотного остатка. Поскольку все соли являются сильными электролитами, они диссоциируют необратимо и в одну ступень:



Если в реакции участвуют вещества в эквимольных соотношениях, то образуются *средние соли*. При избытке одного из компонентов (кислоты или основания) могут образоваться кислые или основные соли.

Кислые соли образуются при недостатке основания и содержат часть незамещенных ионов H^+ .

Основные соли образуются при недостатке кислоты и содержат часть незамещенных OH^- групп.

Названия соединений отдельных классов даются по двум видам номенклатуры. *Традиционное* – для обычных распространенных кислот, таких как: серная, соляная, азотная (*Приложение 1*) и *систематическое или международное*. В настоящее время во всем мире принято называть химические вещества и соединения в соответствии с номенклатурными правилами IUPAC (ИЮПАК, англ. International Union of Pure and Applied Chemistry – международной неправительственной организацией, способствующей прогрессу в области химии).

Для менее распространенных соединений, например, H_5IO_6 , даются международные названия – гексаоксоиодат (VII) водорода. Примеры таких названий и правила их составления подробно приведены в учебном пособии², а также в учебниках (см. библиографический список [1]).

В названиях оснований преимущество отдается, чаще всего, систематическим названиям (гидроксид железа (II), гидроксид натрия и т. д.). В названиях оксидов систематические названия применяются, чаще, для обозначения димеров, таких как P_4O_{10} – декаоксидтетрафосфора, традиционные – для обозначения распространенных оксидов P_2O_5 – оксид фосфора (V).

Для обозначения солей традиционных кислот используют соответствующие названия, для малоизвестных – систематические (гидрокарбонат калия – $KHCO_3$, пероксодисульфат (VI) калия – $K_2S_2O_6(O_2)$, соответственно, и т.п.).

Соли можно получить также при взаимодействии кислотных и основных оксидов. При этом непосредственно с водой вступают в реакцию только растворимые оксиды, в этом случае может образоваться кислота или основание. Определить эмпирическую формулу кислоты по ее оксиду можно, прибавив воду к данной молекуле оксида, «в столбик».

ПРИМЕР 1.

Прибавление 1 молекулы воды соответствует обычно мета-кислоте, а большее количество – орто-форме (мета-мало; орто-много).

Сокращать индексы допускается только в неорганических молекулах.

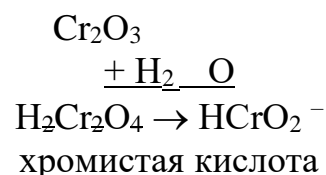
Соответственно, получить формулу оксида по известной формуле кислоты можно достаточно легко, определив предварительно степени окисления атомов в молекуле. При этом учитывается, что водород имеет в большинстве случаев степень окисления «+1», а кислород «-2». Сумма степеней окисления элементов в молекуле всегда равна 0.

² Ардашева Л. П., Луканина Т. Л., Михайлова И. С. Практикум по общей химии: учебное пособие/ ВШТЭ СПбГУПТД. – СПб., 2017. – 130 с. ISBN 978-5-91646-120-6

ПРИМЕР 2.

Если требуется составить формулу оксида хрома, соответствующую дихромовой кислоте – $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, необходимо сначала определить степень окисления иона хрома. Для этого можно составить простейшее уравнение, где x – степень окисления хрома: $\text{H}_2^+ \text{Cr}_2^x \text{O}_7^{-2}$ или $2(+1) + 2x + 7(-2) = 0$.

Решая уравнение, определим, что $x = +6$. Т. о., поскольку молекула оксида хрома $\text{Cr}_x^{+6} \text{O}_y^{-2}$ должна быть нейтральна, число положительных зарядов должно быть равно числу отрицательных, то есть $6x = 2y$. Наименьшее общее кратное равно 6, следовательно, $6 \cdot 1 = 2 \cdot 3$, откуда формула имеет вид $\text{Cr}_2^{+6} \text{O}_6^{-2}$ или CrO_3 .

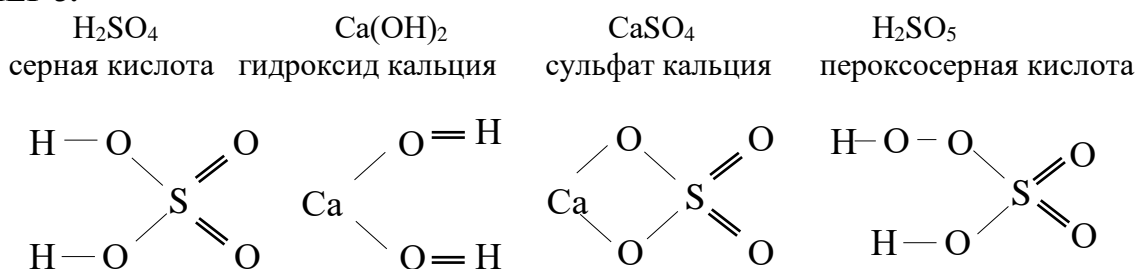


Большое значение для дальнейшего изучения химии имеет умение составлять графические формулы солей. То есть отработка правил соединения атомов в молекуле.

Графические формулы солей в действительности не отвечают настоящей форме молекулы, однако умение их составлять помогает установить число связей данного атома, а также определить кратность этих связей (одинарные, двойные или тройные). Полученный навык поможет в дальнейшем научиться правильно строить формулы органических молекул.

Суть построения графических формул заключается в том, что, *во-первых*, число связей данного элемента в молекуле в точности должно соответствовать его валентности. *Во-вторых*, один элемент соединяется с другим элементом или с водородом (в кислородсодержащих молекулах) через кислород. *В-третьих*, кислород в молекулах всегда двухвалентен, а водород одновалентен. *В-четвертых*, в молекулах рядом могут стоять максимум два кислорода, причем такая последовательность характерна только для соединений, содержащих пероксидную группировку – $\text{O} - \text{O} -$. В названиях это отражается приставкой «перокси-».

ПРИМЕР 3.



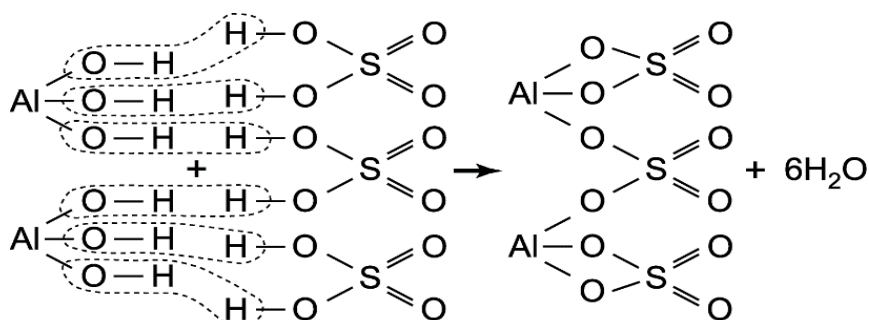
ПРИМЕР 4.

Для построения графической формулы соли более сложного строения можно применить следующий прием.

1. Составляется уравнение химической реакции и расставляются коэффициенты:
 $2\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$

Данное уравнение записывается в графической форме, причем количество молекул изображается в соответствии с уравнением.

2. Удаляется нужное количество молекул воды (в соответствии с уравнением).
3. Оставшиеся после удаления воды связи соединяются с образованием соли.



Аналогичным образом можно построить любые основные и кислые соли.

Цель задания номер «1» по классам неорганических соединений – **отработать навык составления химических формул и уравнений обменного типа реакций**, то есть получение различных солей и **написания формул оксидов**, соответствующих указанным гидроксидам. С целью повышения разнообразия вариантов, в заданиях даются различные сочетания **возможных** взаимодействий между гидроксидами, многие из которых в действительности могут не протекать.

Задания к разделу 1

Составить реакции получения всех возможных солей. Полученные соли назвать. Соли изобразить графически.

1	Сернистая кислота + гидроксид хрома (II)	Азотная кислота + гидроксид железа (III)
2	Селеновая кислота + гидроксид алюминия	Хромовая кислота + гидроксид железа (III)
3	Иодная(орто) кислота + гидроксид калия	Дифосфорная кислота + гидроксид калия
4	Дисерная кислота + гидроксид магния	Азотистая кислота + гидроксид висмута (III)
5	Хлорная кислота + гидроксид железа (III)	Сероводородная кислота + гидроксид магния
6	Хлорноватая кислота + гидроксид олова (II)	Ортомышьяковая кислота + гидроксид калия
7	Дисерная кислота + гидроксид кадмия (II)	Ортокремневая кислота + гидроксид стронция
8	Ортокремневая кислота + гидроксид калия	Сероводородная кислота + гидроксид бария
9	Хлорноватая кислота + гидроксид хрома (III)	Дихромовая кислота + гидроксид висмута (III)
10	Оловянная кислота + гидроксид стронция	Марганцовистая кислота + гидроксид железа (II)
11	Ортофосфористая кислота + гидроксид бериллия	Метафосфорная кислота + гидроксид никеля (III)
12	Хлорноватистая кислота + гидроксид алюминия	Дифосфорная кислота + гидроксид кобальта (III)
13	Марганцовистая кислота + гидроксид висмута (III)	Азотистая кислота + гидроксид хрома (III)
14	Хлорная кислота + гидроксид никеля (III)	Хромистая кислота + гидроксид железа (II)

15	Серноватистая кислота + гидроксид бериллия	Хлороводородная кислота + гидроксид олова (IV)
16	Ортосурьмяная кислота + гидроксид бария	Ортомышьяковая кислота + гидроксид аммония
17	Пероксодисерная кислота + гидроксид кадмия (II)	Дихромовая кислота + гидроксид цинка
18	Свинцовая кислота + гидроксид стронция	Иодная кислота + гидроксид железа (II)
19	Ортосурьмяная кислота + гидроксид висмута (III)	Марганцовистая кислота + гидроксид бария
20	Тетраборная кислота + гидроксид калия	Хромовая кислота + гидроксид никеля (III)
21	Пероксодисерная кислота + гидроксид олова (II)	Ортоборная кислота + гидроксид бария

Написать эмпирические формулы указанных солей. Представить эти соли как продукты взаимодействия: а) основного и кислотного оксидов; б) кислоты и основания.

22	Метафосфат алюминия, нитрит натрия	Перхлорат никеля (III), селенат калия
23	Дихромат цезия, ортоборат алюминия	Бромат кальция, ортосиликат бериллия
24	Дисульфат стронция, перманганат магния	Нитрит железа (III), тетраборат натрия
25	Нитрат железа (III), перманганат магния	Дисульфат стронция, тетраборат натрия
26	Метаарсенат натрия, бромат кальция	Гипоиодит алюминия, перманганат калия
27	Хлорат натрия, нитрит меди (II)	Метаалюминат калия, сульфит кальция
28	Метаборат натрия, сульфат никеля (III)	Хромит цезия, гипохлорит кальция
29	Манганат рубидия, дифосфат алюминия	Станнат бария, сульфит хрома (III)
30	Бромат бария, ортоборат алюминия	Ортоарсенит кальция, перхлорат рубидия
31	Хромат серебра, ортоарсенат калия	Метафосфат железа (III), дихромат калия
32	Тетраборат калия, хлорит магния	Хлорат калия, перманганат свинца (II)
33	Сульфат железа (III), перхлорат стронция	Нитрит алюминия, сульфат кадмия
34	Гипобромит железа (III), сульфит бария	Метаборат калия, дисульфат кальция
35	Ортоарсенат натрия, метасиликат алюминия	Метаалюминат бария, ортофосфат кальция
36	Метаалюминат стронция, сульфит кальция	Ортоантимонат кальция, ортофосфат рубидия
38	Карбонат алюминия, хлорат висмута (III)	Нитрит железа (II), перманганат лития
37	Дисульфат калия, тетраборат натрия	Дихромат цезия, ортосиликат бериллия
39	Хромат цезия, гипохлорит магния	Метаборат лития, сульфат никеля (II)
40	Метаарсенат натрия, ортосиликат алюминия	Перманганат рубидия, метафосфат алюминия
41	Метаантимонат бария, перманганат магния	Нитрит железа (III), хлорат висмута (III)
42	Дисульфат калия, тетраборат натрия	Бромат кальция, ортоборат алюминия

2. СТРОЕНИЕ АТОМОВ. ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ

Атом состоит (рис. 1) из положительно заряженного ядра, вокруг которого на определенных энергетических уровнях, пребывают электроны. Количество электронов в атоме определяется зарядом ядра. В периодической системе элементов **порядковый номер элемента** – это **заряд ядра атома**.

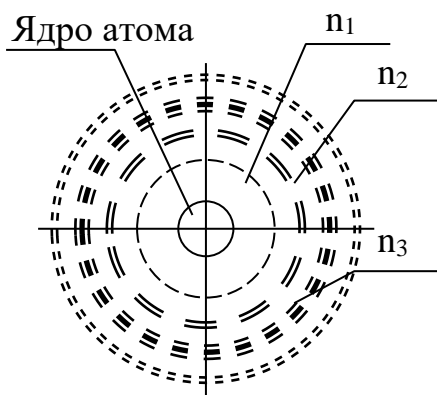


Рис. 1. Строение атома

Состояние электрона в атоме водорода описывается волновым уравнением Шредингера [1, 3, 5], в результате решения которого появились **три** постоянные величины, определяющие энергию электрона и его положение вблизи ядра (n , l , m_l). Эти величины названы **квантовыми числами**. Четвертая величина (m_s) характеризует собственный момент вращения электрона и может быть положительным или отрицательным. Полученные величины обозначают латинскими буквами n , l , m_l и m_s :

n – главное квантовое число; l – побочное или орбитальное квантовое число; m_l – магнитное квантовое число; s – спиновое квантовое число или спиновый момент.

n – главное квантовое число; l – побочное или орбитальное квантовое число; m_l – магнитное квантовое число; s – спиновое квантовое число или спиновый момент.

Главное квантовое число (n) – может принимать любые целочисленные значения от 1, 2, 3... до ... ∞ и характеризует уровень энергии электрона, а также условный радиус атомной орбитали (АО), на которой он пребывает.

В периодической системе элементов главное квантовое число означает **номер периода**. Часто электронные уровни обозначают соответствующими буквами: K, L, M, N, O и т.д. На рисунке концентрические окружности показывают положение атомных орбиталей с определенным уровнем энергий, соответствующих главным квантовым числам, при условии, что АО имеют сферическую форму.

Орбитальное квантовое число (l) – характеризует форму атомных орбиталей. Изменение форм орбиталей связано с необходимостью поддерживать в атоме минимальную потенциальную энергию собственных электронов, поскольку это соответствует устойчивому равновесному состоянию. Когда электронов один или два, минимальная потенциальная энергия сохраняется за счет движения электрона в области, имеющей сферическую форму. Это обеспечивает ему кратчайшее расстояние до ядра. На одном энергетическом уровне, например, при $n = 1$, могут находиться 2 электрона с противоположными спиновыми моментами.

Количество электронов 3 или 4 вынуждает их перейти на более высокий уровень $n = 2$ с сохранением аналогичной формы орбитали. Однако существенное отличие одноэлектронного атома от многоэлектронного заключается в том,

что в последнем (в результате взаимодействия электронов, их взаимного отталкивания и эффекта экранирования) происходит расщепление энергетического уровня на подуровни. В связи с этим на 2-м, 3-м, 4-м и т.д. энергетических уровнях появляются новые формы существования электронов, то есть новые формы АО с минимумом потенциальной энергии. Новые формы АО предположительно полусферы, расположенные в пространстве различным способом. Их энергия может быть близка энергии соответствующих уровней, но в больших периодах происходят значительные смещения.

На каждом энергетическом уровне существует свой набор форм орбиталей. Значения l соответствуют этим формам и могут быть равными 0, 1, 2, 3, ... ∞ . Количество этих значений строго определяется числом энергетических уровней. Так, при $n = 1$ l принимает одно значение 0; при $n = 2 \rightarrow l$ принимает два значения: 0 и 1; при $n = 3 \rightarrow l$ принимает три значения: 0, 1, 2 и т. д.

Формы орбиталей имеют свои обозначения (рис. 2):

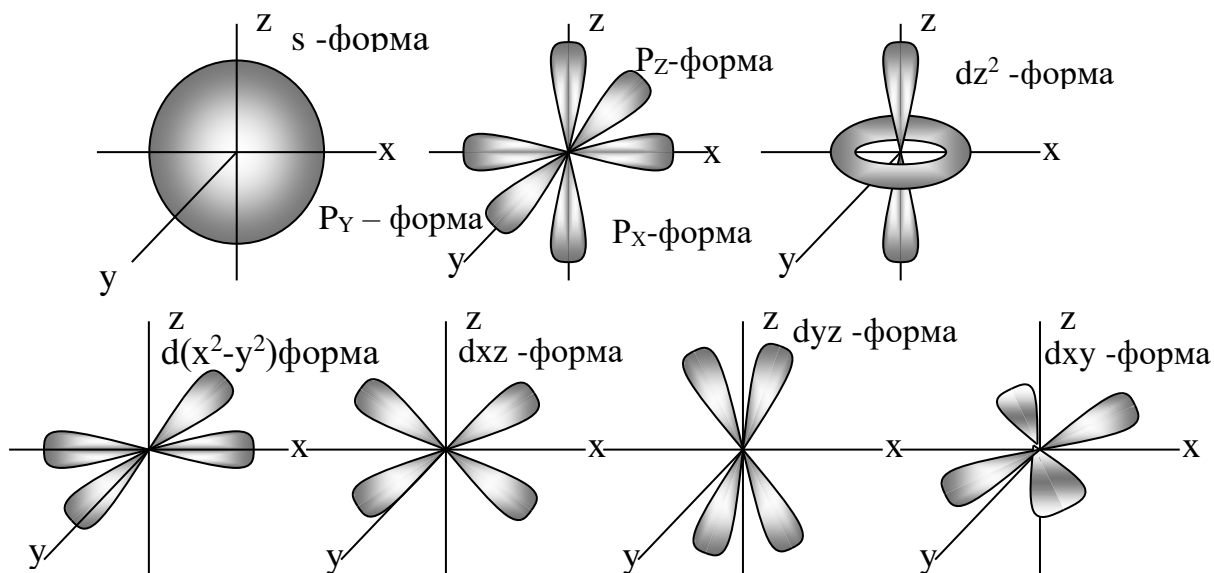


Рис. 2. Формы атомных орбиталей:

0 – s (сферическая); 1 – p (две полусферы, на рисунке обозначены в виде объемных восьмерок); 2 – d (четыре полусферы или две полусферы и тор); 3 – f и т. п.

Если энергетический уровень (n) обозначить в виде ячейки, то s-подуровню будет соответствовать 1 ячейка, p-подуровню 3 ячейки, d-подуровню 5 ячеек, f-подуровню 7 ячеек и т. д. При этом номер n записывается в виде цифры слева (рис. 3).

АО располагаются в соответствии с ростом энергии в следующем ряду:
 $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s \leq 3d < 4p < 5s \leq 4d < 5p < 6s \leq 4f \leq 5d < 6p < 7s$.

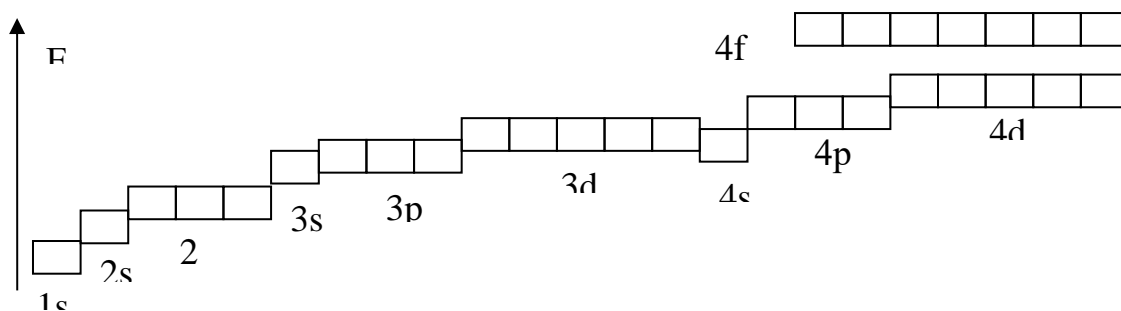


Рис. 3. Энергетическая диаграмма

Магнитное квантовое число (m_l) – указывает на способы расположения АО в пространстве. Так, сферическая форма может быть расположена единственным способом относительно начала системы координат, поэтому для нее m_l принимает одно значение, равное 0. Для p – форм орбиталей m_l примет три значения: $-1, 0, +1$, так как они располагаются относительно начала координат по осям x, y и z. Для d – формы орбиталей m_l примет пять значений: $-2, -1, 0, +1, +2$ и т. д.

Количество m_l значений можно рассчитать по формуле $2l + 1$.

Спиновое квантовое число (m_s) – объясняет возможность существования двух электронов на одной атомной орбитали. Оно характеризует собственный момент количества движения электрона. Условно это можно представить, как «вращение» электрона вокруг собственной оси. «Вращение» по часовой стрелке принято называть положительным **спином**, при котором $m_s = +1/2$; против часовой стрелки – отрицательным **спином**, при этом $m_s = -1/2$. Два электрона с противоположными спинами не будут отталкиваться друг от друга и, следовательно, могут существовать на одной АО.

Таким образом, каждый электрон в атоме имеет свою полную строго индивидуальную характеристику, определяемую квантовыми числами. Последовательный перечень квантовых чисел в виде цифр, форм атомных орбиталей и числа содержащихся на них электронов называется электронной формулой.

Электроны заполняют атомные орбитали в соответствии с тремя основными положениями.

1). На одной орбитали одновременно может находиться только два электрона с противоположными спинами. Это утверждение называется **принципом Паули**.

Если электрон с положительным спином обозначить стрелкой, направленной вверх, а с отрицательным спином – вниз, то в одной ячейке окажется два электрона.

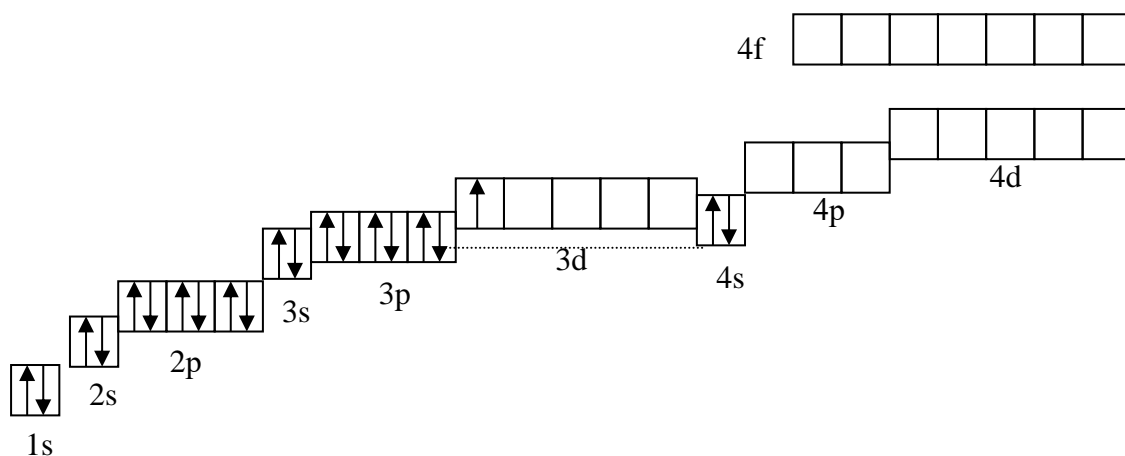
<p>↑↓</p>	<p>Возможный вариант нахождения двух электронов на одной АО</p>	<p>↑↓ ↑ ↑</p>	<p>-верное заполнение АО, т.к. $\sum m_s = 0 + 1/2 + 1/2 = 1$</p>
		<p>↑↓ ↑ ↓</p>	<p>-неверное расположение электронов, так как $\sum m_s = 0$</p>

2. Суммарный спиновый момент электронов должен быть максимален (*правило Хунда*).

3. Электроны стремятся заполнить атомные орбитали с минимальным значением энергии. Данное правило называется *правилом минимума энергии* и полностью соответствует правилу *Клечковского*, которое определяет минимальный уровень энергии АО по сумме $n + l$.

Изображение квантового состояния электронов в атоме называется *энергетической диаграммой атомов*. Энергетическая диаграмма позволяет судить о состоянии электронов, которые могут находиться в ячейке в виде пары – *спаренные электроны* и по одному – *неспаренные*. Этот факт чрезвычайно важен для понимания химических свойств данного атома, поскольку спаренные и не спаренные электроны по-разному ведут себя при химических реакциях.

Построение энергетических диаграмм атомов d-элементов осуществляется в соответствии с правилом Клечковского. Суть правила состоит в том, что при равных значениях $n + l$ электроны заполняют сначала орбитали с меньшим значением n главного квантового числа. Начиная с третьего периода, в элементах появляются уровни с одинаковыми значениями энергии ($n + l$). Так, у элементов третьего периода остается незаполненная электронами d-орбиталь, которая имеет значение энергии ($n + l$), равное 5. Однако у элементов четвертого периода имеется орбиталь с уровнем энергии ($n + l$), равным 4 (s-орбиталь).



ПРИМЕР 1. У элемента скандия и последующих d-элементов электронами заполняется свободная d-орбиталь предыдущего периода.

В результате наложения энергетических уровней образуются внутренние и внешние слои. Электроны внешних слоев называются *валентными* они участвуют в образовании химических связей между атомами.

В периодической системе элементы с одинаковым числом внешних уровней расположены друг под другом и образуют главные подгруппы: I – (A), II – (A), III – (A), IV – (A), V – (A), VI – (A), VII – (A), VIII – (A). На внешних уровнях у них, соответственно, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 электронов.

ПРИМЕР 2. Один электрон на внешнем уровне у Li, Na, K и т.д., три электрона – у B, Al, Ga и т.д. В побочных подгруппах: I – (B), II – (B), III – (B), IV – (B), V – (B), VI – (B),

VII – (B), VIII – (B), номер группы это сумма числа электронов внешних и предыдущих. У Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe на внешнем уровне, соответственно, 3, 4, 5, 6, 7, 8 \bar{e} -ов. Элементы III – (B) имеют в сумме 3 \bar{e} : Sc, Y, La, Ac; подгруппы V – (B) – в сумме 5 \bar{e} : V, Nb, Ta. Имеются исключения [3, 5].

Энергетические диаграммы электронов внешних и предвнешних уровней позволяют судить об их валентности, которая и определяется числом внешних или внешних и предвнешних уровней, то есть **о химических свойствах элементов главных и побочных подгрупп.**

3. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Химическая связь, образованная за счет обобществленных пар электронов, называется **ковалентной химической связью** (КХС). Ковалентная химическая связь характеризуется: 1) **энергией связи**, $E_{св}$, кДж/моль – энергией, затраченной на разрыв химической связи; 2) **длиной связи**, l , м – расстоянием между ядрами атомов, определяемой степенью перекрывания электронных облаков; 3) **насыщаемостью** – фактором, определяемым числом неспаренных электронов в атоме; 4) **полярностью** – показателем, определяемым разностью в **электроотрицательностях**³ элементов; 5) **направленностью** – это способ перекрывания атомных орбиталей.

Если в химическую связь вступают два одинаковых атома, связь считается **неполярной**, поскольку общая электронная пара в равной степени принадлежит обоим атомам.

ПРИМЕР 1. $H - H \rightarrow H_2$; $Cl - Cl \rightarrow Cl_2$; $O - O \rightarrow O_2$ и т.д.

Если же молекула образована из различных элементов, ковалентная связь считается **полярной**. В полярной ковалентной химической связи электронная пара смещена в сторону более электроотрицательного атома. Наиболее электроотрицательными считаются фтор, кислород, галогены, азот, сера и т. д. Наименее электроотрицательными – атомы щелочных и щелочноземельных металлов. При образовании КХС каждый атом получает, соответственно, **частичный эффективный заряд** (δ), в результате этого такие молекулы обладают **электрическим моментом диполя** (μ) или **дипольным моментом** [4, 7]. Дипольный момент определяют по формуле: $\mu = l \cdot \delta$. Он является одной из важнейших характеристик химических соединений, которая, в частности, определяет растворяющую способность его по отношению к другим веществам.

ПРИМЕР 2. $H^{\delta+} \rightarrow Cl^{\delta-}$; $H^{\delta+} \rightarrow O^{\delta-} \leftarrow H^{\delta+}$.

Если же в качестве элементов в химическую связь вступают атомы с резко отличающейся электроотрицательностью, например, галоген и щелочной металл, то происходит практически полное смещение электронной плот-

³ Электроотрицательность – способность элементов оттягивать на себя электронную плотность в химических соединениях.

ности в сторону более электроотрицательного элемента. Каждый из них получает полный единичный заряд. Такой случай образования КХС называется **ионной связью**.

ПРИМЕР 3. Идеальным примером такой связи можно считать FrF_2 либо ионную связь в кристаллах: NaCl , LiBr и т.п.

Соединения ионного типа, в отличие от других, не имеют насыщенности, поскольку в действие вступают силы кулоновского притяжения, и каждый единичный заряд может удерживать около себя большое число зарядов другого знака, сила притяжения которых обратно пропорциональна квадрату расстояния между ними. Такие соединения в твердом состоянии образуют ионные кристаллические решетки.

Если в химическую связь вступают атомы металлов, имеющие подвижные электроны, в том числе большое количество электронов на предвнешней АО, то образуются зоны с близкими значениями энергий. Электроны, находящиеся на АО, способны легко «перескакивать» из зоны одного атома металла в зону рядом расположенного с близким значением энергии и становятся общими для положительно заряженных ядер металлов. Такая связь называется **металлической химической связью**. Металлическую связь, благодаря обобществлению электронов, также можно отнести к частному случаю КХС.

Существует три основных способа перекрывания [4] (*направленности*) АО. 1. Перекрывание вдоль условной оси координат при движении атомных орбиталей различных атомов навстречу друг другу. При этом образуется самый прочный тип КХС – σ – **сигма связь**. Между двумя соседними атомами может быть только одна σ -связь. Такой тип перекрывания характерен для любых форм АО (см. рис.2, раздел 2).

ПРИМЕР 4. $\text{H} - \text{H}$; $\text{Cl} - \text{Cl}$; $\text{H}_3\text{C} - \text{H}$ или $\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_3$ и т.п.

2. Перекрывание перпендикулярное условной оси координат, возникает только, после образования σ связи и характерно для любых видов p – и d – АО (полусфер), кроме участия s – АО (сферической формы). Называется оно – π – **связь**. Энергия π связи меньше, чем энергия σ , но их может быть 1 или 2. При образовании такого типа связи расстояние между соседними атомами сокращается, и возрастает прочность молекулы.

ПРИМЕР 5. $\text{O} = \text{O}$; $\text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2$; $\text{HC} \equiv \text{CH}$; или $\text{N} \equiv \text{N}$.

Иногда может образоваться третий тип перекрывания АО. 3. Перекрывание в параллельных плоскостях – δ – **дельта связь**. Это редкий тип перекрывания, образующийся только в координационных соединениях между соседними d_{xy} , d_{zy} или d_{zx} атомными орбиталями.

Способы перекрывания АО позволяют определить форму будущих молекул, которая влияет не только на их химические свойства, но и на многие физические свойства (например, на полярные свойства, определяющие способность их к растворению в различных полярных и неполярных растворителях, и

т. п.). Форма молекул, в свою очередь, определяется по *типу гибридизации*⁴ АО, три из которых: sp – линейная молекула; sp^2 – плоский треугольник и sp^3 – тетраэдр, входят в школьную программу. В зависимости от участия видов атомных орбиталей в образовании КХС, образуются различные *типы гибридизации*, которым соответствуют различные формы молекул, примеры которых приведены в *Приложении 2* и в учебном пособии [7] (более подробно).

Задания к разделу 2, 3

При написании электронных формул ОБЯЗАТЕЛЬНЫМ является перечисление ВСЕХ видов атомных орбиталей, в соответствии с номером периода, в котором находится тот или иной элемент. При изображении энергетических диаграмм допускается рисовать только внешний для s- и p- элементов и внешний и предыдущий уровни для d-элементов.

1	Составить электронную и электронно-графическую формулы элемента 39, на основании электронной формулы определить период, группу и подгруппу Периодической системы, в которой находится элемент.
2	Имеются ли ошибки в записях электронных конфигураций невозбужденных атомов $1s^2 2s^2 2p^5$, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5 3d^5 4s^1$, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5 4s^1$? Ответ мотивировать.
3	Написать электронные формулы висмута Bi^0 , Bi^* и Bi^{3+} .
4	Назвать элементы, у атомов которых заканчивается заполнение $(n-1)d$, ns , np – атомных орбиталей. Привести примеры энергетических диаграмм.
5	Привести полную электронную формулу элементов со следующей конфигурацией их внешних слоев: $3s^2$, $6s^1$, $7s^2 p^1$. У какого из элементов и почему более ярко выражены металлические свойства?
6	Для какого элемента электронная формула атомов не укладывается в общее эмпирическое правило: «На электронном слое атомов не бывает более 8 электронов»? Привести 2 примера.
7	Написать электронные формулы ионов хрома Cr^{2+} , Cr^{3+} и Cr^{6+} .
8	Написать электронные и электронно-графические формулы Ce^0 , Ce^* и иона Ce^{3+} .
9	В чем суть правила Хунда? Разместить шесть d-электронов по квантовым ячейкам d-подуровня. Чему равно их суммарное спиновое число?
10	Написать электронные формулы ионов хлора Cl^- , Cl^{3+} и Cl^{7+} .
11	Составить электронную и электронно-графическую формулы элемента 29, на основании электронной формулы определить период, группу и подгруппу Периодической системы, в которой находится элемент.
12	Что такое атомная орбиталь? Изобразить форму s -, p_x -, p_y - и d_{xy} - электронных облаков.
13	Составить электронные схемы следующих превращений $Al^0 \rightarrow Al^{3+}$, $Sc^0 \rightarrow Sc^{3+}$. Написать электронные формулы указанных атомов и ионов.
14	Составить электронные схемы превращений $Pb^0 \rightarrow Pb^{4+}$, $Mn^0 \rightarrow Mn^{2+}$. Написать электронные формулы.
15	Какие вакантные орбитали, способные влиять на химические свойства, имеются у атомов титана и криптона?

⁴ Метод валентных связей предполагает, что АО каждого атома перед вступлением в химическую связь претерпевают изменения энергии и формы. Явление выравнивания энергии атомных орбиталей, сопровождающееся изменением формы, называется *гибридизацией*.

16	Какие вакантные орбитали, способные влиять на химические свойства, имеются у атомов урана и неона? Изобразить электронные формулы и энергетические диаграммы атомов.
17	Сколько электронных слоев у ионов S^{2-} , Si^{4+} , Se^{6+} ? Изобразить их электронные формулы и энергетические диаграммы.
18	Атомы каких элементов имеют в невозбужденном состоянии следующие электронные конфигурации: $1s^2 2s^2 2p^4$; $3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$; $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$; $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$?
19	Составить электронные и электронно-графические формулы Si^0 , Si^{4+} , Si^* .
20	Составить электронные и электронно-графические формулы As^0 , As^{3+} , As^{3-} .
21	Составить электронную и электронно-графическую формулы элемента 49, на основании формулы определить период, группу и подгруппу Периодической системы, в которой находится элемент.
22	Имеются ли ошибки в записях электронных конфигураций невозбужденных атомов $1s^2 2s^2 2d^5$, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^3 3p^5 3d^5 4s^1$, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5 4s^1$? Ответ мотивировать.
23	Привести полную электронную формулу элементов со следующей конфигурацией их внешних слоев: $4s^1$, $6s^1, 7s^2 p^1$. У какого из элементов и почему более ярко выражены металлические свойства?
24	Назвать элементы, у атомов которых заканчивается заполнение $(n - 1) d$, ns , np – атомных орбиталей.
25	Написать электронные и электронно-графические формулы Al^0 , Al^* и иона Al^{3+} .
26	В чем суть правила Хунда? Разместить пять d-электронов по квантовым ячейкам d-подуровня. Чему равно их суммарное спиновое число?
27	Что следует понимать под волновыми свойствами \bar{e} ? Что означают понятия главное квантовое число, магнитное, орбитальное и спиновое. Что такое номер периода, номер группы, порядковый номер элемента в Периодической системе?
28	Что такое атомная орбиталь? Изобразить форму s -, p_x -, p_y - и d_{xy} -электронных облаков.
29	Какие вакантные орбитали, способные влиять на химические свойства, имеются у атомов скандия и аргона? Изобразить их электронные формулы и энергетические диаграммы.
30	Написать электронные формулы и изобразить энергетические диаграммы Fe^0 , Fe^{2+} и Fe^{3+} .
31	Написать электронные формулы и изобразить энергетические диаграммы Co^0 , Co^{2+} и Co^{3+} .
32	Составить электронные схемы следующих превращений $Au \rightarrow Au^{3+}$, $Se \rightarrow Se^{3+}$. Написать электронные формулы указанных атомов и ионов.
33	Какие вакантные орбитали, способные влиять на химические свойства, имеются у атомов брома и неона? Написать электронные формулы и изобразить их энергетические диаграммы.
34	Атомы каких элементов имеют в невозбужденном состоянии следующие электронные конфигурации: $s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$; $2s^2 2p^4$, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$; $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$? Изобразить их энергетические диаграммы.
35	Какие из предложенных соединений являются полярными, ионными или неполярными Cl_2 , CaF_2 , SiH_4 , CF_4 ?
36	Какие из предложенных соединений являются полярными, ионными или неполярными $BaCl_2$, F_2 , P_4 , SCl_2 , HJ ? Пояснить подробно.
37	Какие из предложенных соединений являются полярными, ионными или неполярными $RbCl$, CCl_4 , S_8 , $BeCl_2$, NH_3 ? Пояснить подробно.
38	В сторону какого атома смещена электронная плотность в следующих соединениях: NH_3 , PCl_5 , Cl_2 , H_2Se ? Пояснить подробно.

39	В сторону какого атома смещена электронная плотность в следующих соединениях: H_2Te , CCl_2F_2 , CH_3Cl , OF_2 ? Пояснить подробно.
40	Какие из предложенных соединений являются полярными, ионными или неполярными NaCl , AlCl_3 , Br_2 , Mg° , HCl . Пояснить подробно.
41	Написать электронные формулы атома Mo° , Cu° и Cr° .
42	Составить электронные и электронно-графические формулы Sb° , Sb^{5+} , Sb^{3+} .

4. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ХИМИИ. ЗАКОН ЭКВИВАЛЕНТОВ

Прежде чем перейти к новому разделу общей химии – закону эквивалентов, необходимо вспомнить некоторые понятия: **количество вещества, молярная масса, закон Авогадро**.

Различные вещества состоят из различных наборов атомов, масса которых различна. Рассмотрим наиболее простой случай: растворение оксида бария в воде с целью получения его гидроксида: $\text{BaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ba}(\text{OH})_2$.

Если взять одинаковые по массе исходные вещества, то в 1 г каждого из них окажется разное количество молекул. При реакции между ними останутся неизрасходованными частицы одного из них.

Для работы удобно брать вещества такими *порциями*, которые содержали бы одинаковое количество молекул. Таким образом, мы должны знать, в каких массах данных веществ количество молекул будет одинаково.

Масса молекул складывается из масс составляющих их атомов. Атомные массы элементов мы можем узнать из Периодической системы элементов. Атомная масса Ba – 137 а.е.м., а атомная масса кислорода – 16 а.е.м. Следовательно, молекулярная масса BaO составит: 137 а.е.м. (Ba) + 16 а.е.м. (O) = 153 а.е.м. (BaO), а воды: 2 а.е.м. (2H) + 16 а.е.м. (O) = 18 а.е.м. (H_2O).

Масса 1 а.е.м. составляет $1,67 \cdot 10^{-24}$ г, что соответствует массе протона в атоме водорода. Это означает, что для того, чтобы взять по одной молекуле этих веществ, нужно взвесить $255,5 \cdot 10^{-24}$ г BaO и $30,1 \cdot 10^{-24}$ г H_2O .

Понятно, что при точности современных аналитических весов до 10^{-5} г это невозможно.

Для удобства работы с веществами используют условную единицу **количества вещества 1 моль**⁵. Масса 1 моль частиц ($6,02 \cdot 10^{23}$ – число Авогадро) соответствует их молярной массе, численно равной относительной молекулярной массе веществ, рассчитываемых по таблице Д. И. Менделеева.

Следовательно, взвесив 153 г BaO (1 моль) и 18 г H_2O (1 моль) можно быть уверенным, что образуется 1 моль $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Количество побочных продуктов при этом будет ничтожно мало и обусловлено погрешностью прибора при взвешивании до четвертого или пятого знака после запятой.

⁵ Моль равен количеству вещества, содержащему столько же структурных элементов (частиц), сколько атомов содержится в нуклиде углерода ^{12}C массой 0,012 кг (точно) (т. е. $6,022 \cdot 10^{23}$, см. Авогадро число). Большая советская энциклопедия. – М.: Советская энциклопедия. т.1. 1970 – 1978.

Закон эквивалентов – один из основных законов химии, который применяется при разработке любых технологий производства, в том числе в технологиях химической переработки древесины, при расчете состава варочных растворов для *делигнификации*⁶, при расчетах реагентов для химических реакций, при анализе содержания функциональных групп в компонентах древесины и т.п.

Согласно закону все вещества вступают в химические реакции в строго эквивалентном соотношении.

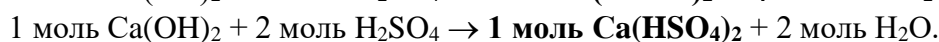
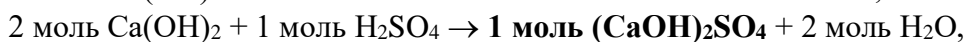
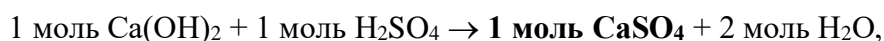
Эквивалентной массой элемента называется такое его количество, которое соединяется с 1 молем атомов водорода или замещает то же количество атомов водорода в химических реакциях [4].

Таким образом, **эквивалент** – это реальная или условная частица, которая в кислотно-основных реакциях присоединяет (или отдает) один ион H^+ (или OH^-), в окислительно-восстановительных реакциях принимает (или отдает) один электрон, реагирует с одним атомом водорода или с одним эквивалентом другого вещества⁷.

Число, показывающее, какая часть молекулы или другой частицы вещества соответствует эквиваленту, называется **фактором эквивалентности** ($f_э$).

Это означает, что, меняя количественное соотношение между веществами, т. е. число моль отдельных компонентов, вступающих в химическую реакцию, мы будем получать различные по химическим и физическим свойствам продукты реакции. Например, можно получить *среднюю, основную или кислую соли* при взаимодействии одних и тех же веществ.

ПРИМЕР 1.



В реакциях 1 и 2 одинаковое количество атомов водорода в кислоте замещается на различные частицы, поэтому в первой реакции требуется 1 моль иона Ca^{2+} , а во второй – 2 моль Ca^{2+} , поскольку этот ион связан с гидроксильной группой. В реакции 3 замещается только 1 атом водорода, поэтому для его замещения требуется $1/2 Ca^{2+}$. Во всех реакциях вещества взяты в эквивалентном соотношении.

Количество эквивалентов вещества (z) можно выразить по аналогии

⁶ Делигнификация – процесс удаления лигнина в процессе варки древесины.

⁷ Например, рассмотрим следующую реакцию: $H_3PO_4 + 2KOH \rightarrow K_2HPO_4 + 2H_2O$. В ходе этой реакции только два атома водорода замещаются на атомы калия, иначе в реакцию вступают два иона H^+ (кислота проявляет основность 2). Тогда, по определению, эквивалентом H_3PO_4 будет являться условная частица $1/2H_3PO_4$, так как если одна молекула H_3PO_4 представляет два иона H^+ , то один ион H^+ дает половина молекулы H_3PO_4 . С другой стороны, на реакцию с одной молекулой ортофосфорной кислоты щелочь отдает два иона OH^- , следовательно, один ион OH^- потребуется на взаимодействие с $1/2$ молекулы кислоты. Эквивалентом кислоты является условная частица $1/2 H_3PO_4$, а эквивалентом щелочи – частица KOH .

с количеством вещества (ν , моль), в моль–эквивалентах или просто в эквивалентах (экв).

Так, если $\nu = m / M$, моль,

где M – масса 1 моль вещества (молярная масса), измеряемая в г/моль, то

$z = m / \mathcal{E}$, экв,

где \mathcal{E} – масса 1 моль–эквивалента вещества (эквивалентная масса), измеряемая, соответственно, в г/моль–экв или просто в г/экв. Количества эквивалентов веществ для каждой приведенной реакции равны.

Если массы одного и того же вещества в данном примере обозначить как m_1 для $\text{Ca}(\text{OH})_2$, m_2 для H_2SO_4 , m_3 для CaSO_4 , m_4 для $(\text{CaOH})_2\text{SO}_4$, m_5 для $\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2$ и m_6 для H_2O , то математическое выражение закона эквивалентов для одного из веществ, масса которого известна (например m_1), можно представить в виде:

для 1-й реакции

$$m_1 / m_2 = M_1 / M_2, \quad m_1 / m_3 = M_1 / M_3, \quad m_1 / m_6 = M_1 / 2M_6,$$

для 2-й реакции

$$m_1 / m_2 = 2M_1 / M_2, \quad m_1 / m_4 = 2M_1 / M_4, \quad m_1 / m_6 = 2M_1 / 2M_6,$$

для 3-й реакции

$$m_1 / m_2 = M_1 / 2M_2, \quad m_1 / m_5 = M_1 / M_5, \quad m_1 / m_6 = M_1 / 2M_6.$$

Количество молярных масс (M , г/моль) в данных выражениях постоянно меняется в соответствии с коэффициентами уравнений. Поэтому любые расчеты становятся возможными лишь при заранее составленном уравнении реакций.

Если же величину молярной массы заменить на величину *эквивалентной массы* $\mathcal{E}_1, \mathcal{E}_2, \mathcal{E}_3, \mathcal{E}_4, \mathcal{E}_5, \mathcal{E}_6$, г/экв, соответственно, то необходимость в расстановке коэффициентов отпадает. Требуется только заранее знать продукт реакции (на практике продукт реакции определяют аналитически).

Полученные выражения закона эквивалентов можно представить в виде следующих соотношений, например, для реакции 3:

$$m_1 / m_2 = \mathcal{E}_1 / \mathcal{E}_2, \quad m_1 / m_5 = \mathcal{E}_1 / \mathcal{E}_5, \quad m_1 / m_6 = \mathcal{E}_1 / \mathcal{E}_6.$$

Преобразуя эти выражения, получим:

$$m_1 / \mathcal{E}_1 = m_2 / \mathcal{E}_2 = m_5 / \mathcal{E}_5 = m_6 / \mathcal{E}_6 = z = \text{const},$$

где z – количество эквивалентов вещества, величина, являющаяся постоянной для данного химического уравнения.

Если принять, что

$$\nu \cdot M = m, \quad \text{а} \quad z \cdot \mathcal{E} = m, \quad \text{то}$$

$$z \cdot \mathcal{E} = \nu \cdot M, \quad \text{т. е.}$$

$$z / \nu = M / \mathcal{E} = n, \quad \text{экв/моль.}$$

Данное соотношение показывает, во сколько раз количество эквивален-

тов больше, чем количество вещества. При этом число n называется *эквивалентным числом*⁸. Оно зависит от вида химической реакции и вида химического соединения. Зная, как рассчитать величину эквивалентного числа, можно определить эквивалентную массу любого неорганического соединения в данной химической реакции, поскольку $\mathcal{E} = M / n$.

Эквивалентное число n принимает различные значения для различных видов неорганических соединений. В ранее приведенном ПРИМЕРЕ 1.

1. Для **КИСЛОТЫ** n = основности (число замещенных атомов водорода в данной химической реакции).

$$1) \mathcal{E}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = M / 2; \quad 2) \mathcal{E}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = M / 2; \quad 3) \mathcal{E}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = M / 1.$$

2. Для **ОСНОВАНИЯ** n = кислотности (число замещенных гидроксильных групп в данной реакции).

$$1) \mathcal{E}_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = M / 2; \quad 2) \mathcal{E}_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = M / 1; \quad 3) \mathcal{E}_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = M / 2.$$

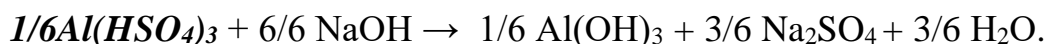
3. Для **СОЛИ** n = степени окисления катиона (металла) \times число атомов металла.

$$1) \mathcal{E}_{\text{CaSO}_4} = M/2; \quad 2) \mathcal{E}_{(\text{CaOH})_2\text{SO}_4} = M/2; \quad 3) \mathcal{E}_{\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2} = M/2.$$

В иных превращениях, например:



эквивалентная масса кислой соли $\text{Al}(\text{HSO}_4)_3$, вероятно, должна рассчитываться исходя из следующих соображений: на 1 моль ее нужно 6 моль основания, следовательно, ее эквивалентная масса составляет 1/6 от молярной массы, поскольку $\mathcal{E}_{\text{NaOH}} = M_{\text{NaOH}}$ при любых реакциях, или



4. Для эквивалентной массы **элемента в соединении** n = валентности элемента.

Так, валентность углерода в следующих соединениях различна: в молекуле CH_4 – IV, в CO – II, поэтому эквивалентные массы углерода в этих соединениях будут составлять, соответственно,

$$M/4 = 12/4 = 3 \text{ и } M/2 = 12/2 = 6.$$

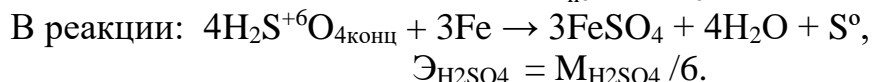
Эквивалентная масса кислорода в составе воды оказывается равной $1/2M_{\text{O}} = 16/2 = 8$, так как с 1 моль водорода соединяется 1/2 моль атома кислорода.

5. Эквивалентная масса **вещества в окислительно-восстановительном процессе (ОВП)** определяется как отношение его молярной массы к $n = n_e$ – числу электронов, которые участвуют при превращении его в другое соедине-

⁸ Иногда в литературе можно встретить $n = 1/f_{\mathcal{E}}$, где $f_{\mathcal{E}}$ – фактор эквивалентности.

ние. Такая эквивалентная масса называется *малярной массой электрохимического эквивалента*⁹ и рассчитывается как

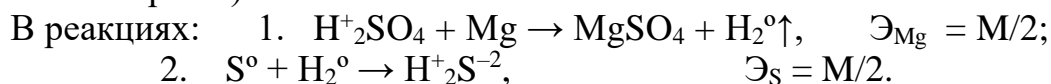
$$\mathcal{E}_{n\bar{e}} = M/n\bar{e}.$$



Поскольку сера принимает 6 электронов, превращаясь в свободную серу, где $n\bar{e}$ – число электронов, участвующих в ОВ процессе:



6. Эквивалентная масса элемента в окислительно-восстановительной реакции определяется как отношение его молярной (атомной) массы к n = валентности, которую он проявляет по отношению к водороду (теряет или приобретает электроны).



7. Для оксида n = степени окисления элемента \times число атомов в молекуле, но эквивалентную массу оксида можно определить как сумму эквивалентов элемента и кислорода: $\mathcal{E}_{\text{оксида}} = \mathcal{E}_{\text{элемента}} + \mathcal{E}_{\text{кислорода}}.$

ПРИМЕР 2. $\mathcal{E}_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = (56 \times 2 + 16 \times 3)/6 = 160/6 = 26,7$ г/экв, или
 $\mathcal{E}_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \mathcal{E}_{\text{Fe}} + \mathcal{E}_{\text{O}} = 56 \times 2/6 + 8 = 26,7$ г/экв.

Если в химической реакции участвуют газообразные вещества, то целесообразно ввести понятие *эквивалентного объема* $V_{\mathcal{E}}$.

Согласно закону Авогадро, 1 моль любого газа при нормальных условиях¹⁰ (н.у.) составляет 22,4 л (это молярный объем – V_M), следовательно,

$$V_{\mathcal{E}} = V_M / n, \text{ где } n - \text{эквивалентное число.}$$

Таким образом, для газофазных реакций математическое выражение закона эквивалентов можно представить в следующем виде:

$$m_1/\mathcal{E}_1 = V_1/V_{\mathcal{E}1}; m_1/V_1 = \mathcal{E}_1/V_{\mathcal{E}1}.$$

Задания к разделу 4

Для решения задач используйте закон эквивалентов $m_1/\mathcal{E}_1 = m_2/\mathcal{E}_2$; M_B – молярная масса вещества, г/моль; ρ_R – плотность раствора, г/см³.

1	Эквивалентная масса металла равна 56,2. Вычислить процентное содержание металла в его оксиде.
2	Некоторый элемент образует оксид, содержащий 31,58 % O ₂ . Написать формулу оксида, если валентность элемента равна 3.
3	Масса 1 л O ₂ (н.у.) равна 1,4 г. Сколько литров кислорода расходуется при сгорании 2,1 г магния?
4	Сколько литров H ₂ (н.у.) потребуется для восстановления 112 г оксида металла, содержащего 71,43 % металла?
5	Определить эквивалентные массы металла и серы, если 3,24 г металла образуют 3,48 г оксида и 3,72 г сульфида.

⁹ Луканина Т. Л., Михайлова И.С. Общая химия в химической технологии древесины. Основные закономерности химических процессов. Окислительно-восстановительные превращения. Основы электрохимии: учебное пособие / под. ред. А. А. Комиссаренкова; СПб ГТУРП. – СПб., 2015. – 124 с.

¹⁰ н.у.: температура 25 °С (298 К), P = 101,3 КПа.

6	Некоторый элемент образует водородное соединение, содержащее 8,9 % H ₂ . Определить, какой это элемент, если валентность равна 3. Составьте формулу его гидрида.
7	1 г двухвалентного металла вытесняет 921 мл H ₂ (н.у.). Какой это металл?
8	Сколько эквивалентов (z) серной кислоты нужно взять для полной нейтрализации NaOH ($V_{\text{NaOH}} = 5 \text{ мл}$; $C_{(\%) \text{NaOH}} = 4\%$, $\rho = 1,05 \text{ г/мл}$).
9	Написать эмпирическую формулу соединения, содержащего 64,9 % Au и 35,1 % Cl.
10	При восстановлении 1,2 г оксида металла водородом образовалось 0,27 г воды. Вычислить эквивалентную массу металла.
11	Определить эквивалентную массу металла, зная, что его сульфид содержит 52 % металла.
12	2 г двухвалентного металла вытесняют 1,12 л H ₂ (н.у.). Вычислить эквивалентную массу металла и написать формулу оксида.
13	При прокаливании 0,954 г металла в кислороде образовалось 1,194 г оксида металла. Найти эквивалентную массу металла.
14	1 г двухвалентного металла вытесняет 921 мл H ₂ (н.у.). Какой это металл?
15	Мышьяк образует 2 оксида, один из них содержит 65,2 % As, а другой – 75,7 % As. Определить валентность мышьяка в обоих случаях и написать формулы оксидов.
16	Определить массу металла, вытеснившего из кислоты 0,7 л H ₂ (н.у.), если эквивалент металла равен 27.
17	На восстановление 3,6 г оксида металла израсходовано 1,7 л H ₂ (н.у.). Рассчитать эквивалентную массу металла.
18	Рассчитать массу (г) Al(OH) ₃ и объем (н.у.) в л H ₂ S, полученных при гидролизе 50,05 г сульфида алюминия.
19	Раствор HCl, с концентрацией 5 эквивалентов в 1 л и объемом 500 мл разбавляют 100 мл воды. Определить, сколько эквивалентов кислоты будет содержаться в 1 литре нового раствора. Изменением плотности раствора пренебречь.
20	К 100 г 5% раствора хлорида алюминия добавляют NaOH до получения осадка. Какое количество эквивалентов гидроксида затрачено на реакцию?
21	20 г NaOH полностью нейтрализуют с помощью раствора серной кислоты, в котором 2 эквивалента содержится в 1 л раствора. Определите V _{мл} раствора кислоты, необходимый для нейтрализации щелочи.
22	При разложении 0,4638 г оксида металла образовалось 0,4316 г металла. Определить эквивалентную массу металла.
23	Определить массу (г) серы, образующейся при окислении 1 экв H ₂ S.
24	Плотность 9 % раствора CH ₃ COOH составила 1,035 г/мл. Определить число эквивалентов уксусной кислоты в 100 мл раствора.
25	На восстановление 2,6 г оксида элемента израсходовано 1,6 л H ₂ (н.у.). Рассчитать эквивалентную массу элемента.
26	Для нейтрализации раствора, содержащего 0,106 г Na ₂ CO ₃ , израсходовано 11,15 мл раствора HCl. Сколько эквивалентов (z) HCl содержится в литре этого раствора.
27	Для растворения 8,43 г металла потребовалось 0,147 кг 5 %-го раствора H ₂ SO ₄ . Рассчитать эквивалентную массу металла и объем выделившегося водорода.
28	Раствор Na ₂ CO ₃ , C _H = 2 экв/л и объемом 200 мл разбавляют 100 мл воды. Определить, сколько эквивалентов кислоты в 1 литре нового раствора.
29	Рассчитайте массу (г) Al, вступившего в реакцию с разбавленной серной кислотой, если собрано 10,24 л газа (н.у.)
30	Сколько эквивалентов (z) Ca(OH) ₂ потребуется для нейтрализации 1 л раствора H ₂ SO ₄ , C _H = 1 экв/л.

31	0,506 г Cu прореагировало с HNO ₃ , C% = 90%. Какова масса раствора HNO ₃ была взята для реакции, если в качестве продуктов реакции образовалась соль Cu(NO ₃) ₂ и NO ₂ .
32	2,14 г цинка вытесняют H ₂ (н.у.) из кислоты. Определить объем водорода.
33	Рассчитать массу (г) Al(OH) ₃ и объем (н.у.) в л H ₂ S, полученных при гидролизе 5,0 г сульфида алюминия.
34	Сколько эквивалентов Ca(OH) ₂ потребуется для нейтрализации 20 мл раствора H ₂ SO ₄ с концентрацией 1,5 эквивалента в 1 л.
35	Соляную кислоту нейтрализуют раствором KOH с концентрацией 1 эквивалент в 1 л раствора. Определите V _{мл} раствора KOH, идущий на нейтрализацию, если кислоты содержалось 3,55 г.
36	Определить количество эквивалентов CoCl ₂ в 1 литре раствора, если в 100 мл раствора содержится 2,52 г растворенного вещества.
37	Рассчитайте объем (мл) метана, выделившегося в результате реакции: Al ₄ C ₃ + 12H ₂ O = 4Al(OH) ₃ + 3CH ₄ , если на реакцию взято 105 г трикарбида алюминия.
38	Кальций вытесняет 921 мл H ₂ из воды (н.у.). Определить массу кальция.
39	Определить, какой элемент образует кислородное соединение, содержащее 28,57 % кислорода, если его валентность равна 2.
40	Серную кислоту нейтрализуют раствором NaOH 1,2 экв/л. Определите V _{мл} раствора NaOH, если серной кислоты взято 10 г.
41	2,14 г металла вытесняют 2 л H ₂ (н.у.). Определить эквивалентную массу металла.
42	Определить эквивалентную массу металла, если его оксид содержит 12,46 % кислорода. Какой это металл, если его степень окисления в оксиде равна 2.

5. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИЙ РАСТВОРОВ

Концентрация растворов – это доля растворенного вещества в составе растворителя или раствора. В зависимости от способа выражения единиц измерения можно различать следующие виды концентраций растворов [3, 4, 5]: процентная (C%), массовая доля (ω), мольная доля (n_i), молярная (C_М), нормальная или эквивалентная (C_Н), концентрация, выраженная в г/л, и т.п. (табл. 2).

Таблица 2 – Способы выражения концентраций растворов

Вид концентрации, размерность	Содержание		Формула для расчета концентрации
	вещества	в растворе	
Процентная (C%), %	C% = m _в , г в 100 г р-ра		C% = (m _в /m _{р-ра}) · 100
Массовая доля (ω)	ω = m _в , г в 1 г р-ра		ω = m _в / m _{р-ра}
Мольная доля (n _i)	n _{р-ля} = v _{р-ля} , n _в = v _в , моль в 1 моль р-ра		n _в = v _в / (v _в + v _{р-ля})
Молярная (C _М), моль/л	C _М = v _в , моль в 10 ³ мл р-ра		C _М = v _в / V _{р-ра} (л)
Эквивалентная (C _Н), экв/л	C _Н = z _в , экв в 10 ³ мл р-ра		C _Н = z _в / V _{р-ра} (л)
(C _{г/л}), г/л	C _{г/л} = m _в , г в 10 ³ мл р-ра		C _{г/л} = m _в / V _{р-ра} (л)

Для перевода одного вида концентрации раствора в другой можно воспользоваться следующими соображениями:

1. Каждому виду концентрации соответствует определенная доля вещества, выраженная в соответствующих единицах измерения, и определенная масса или объем растворителя или раствора. Следовательно, необходимо четко знать размерность каждого вида концентраций.

2. Любые виды концентраций можно сопоставить.

ПРИМЕР 1. Требуется перевести $C\% = 10\%$, с известной ρ_P и M_B в C_M .

Решение:

$C\% = m_B$, которая содержится в 100 г раствора (см. табл. 1),

Соответственно, $C_M = \nu_B$ в 1000 мл раствора

Составляем пропорцию: 10 г вещества содержится в 100 г раствора.

Следовательно, первоначально, нужно определить, какому количеству молей соответствует 10 г вещества:

$$\nu_B = \frac{m_B}{M_B} = \frac{C_B}{M_B} = \frac{10}{M_B}, \text{ моль}$$

Полученное количество молей содержится в 100 г раствора, а не в 1 л (1000 мл), поэтому нужно определить, какой объем будет занимать 100 г раствора.

$V_P = m_P / \rho_P$, (ρ_P – плотность раствора, г/см³). $V_P = 100 / \rho_P$.

Откуда $C_M = \nu_B \cdot 1000 / V_P =$

$$= \frac{m_B \cdot 1000 \cdot \rho_P}{M_B \cdot m_P} = \frac{C\% \cdot 1000 \cdot \rho_P}{M_B \cdot 100} = \frac{C\% \cdot 10 \cdot \rho_P}{M_B} = \frac{10 \cdot 10 \cdot \rho_P}{M_B}.$$

3. Если же мы сливаем вместе два раствора с различной концентрацией, то общий объем растворов также **не будет** равен сумме объемов из-за разности их плотностей.

ПРИМЕР 2.

Слили два раствора с соответствующими параметрами: $C_{1,\%}$, ρ_1 , V_1 и $C_{2,\%}$, ρ_2 , V_2 .

Общая масса смеси будет составлять: $\rho_1 \cdot V_1 + \rho_2 \cdot V_2 = m_{P(1+2)}$.

Для определения общего объема смеси необходимо знать ее плотность ρ_3 ,

тогда $V_{P(1+2)} = m_{P(1+2)} / \rho_3 = (\rho_1 \cdot V_1 + \rho_2 \cdot V_2) / \rho_3$.

Аналогичным образом выводятся любые другие формулы для пересчета масс, объемов, концентраций и т.п.

4. Для перевода мольной доли в любую другую концентрацию необходимо принимать во внимание следующие соображения:

n_i – мольная доля может относиться к веществу n_B и к растворителю $n_{P-ля}$, поэтому сумма этих мольных долей: $n_B + n_{P-ля} = 1$.

Из этого можно сделать следующие выводы:

1 моль смеси содержит часть молей вещества $\nu_B = n_B$, и часть молей растворителя $\nu_{P-ля} = n_{P-ля}$, следовательно можно найти массы этих количеств веществ: $m_B = M_B \cdot \nu_B$ и $m_{P-ля} = M_{P-ля} \cdot \nu_{P-ля}$, а также массу 1 моль этой смеси как:

$$M_B \cdot \nu_B + M_{P-ля} \cdot \nu_{P-ля} = m_{P-РА}, \text{ или } M_B \cdot n_B + M_{P-ля} \cdot n_{P-ля} = m_{P-РА}.$$

Из полученного соотношения легко вывести формулу любой другой концентрации.

ПРИМЕР 3.

Перевод мольной доли n_B в $C\%$.

Решение: 1. $C\% = m_B \cdot 100 / m_{P-РА}$; $m_B = M_B \cdot n_B$, так как $\nu_B = n_B$ в 1 моле раствора.

Соответственно $\nu_{P-ля} = n_{P-ля}$ в 1 моле раствора.

2. Следовательно, масса 1 моль раствора $m_{P-РА} = M_B \cdot n_B + M_{P-ля} \cdot n_{P-ля}$

3. $C\% = M_B \cdot n_B \cdot 100 / (M_B \cdot n_B + M_{P-ля} \cdot n_{P-ля})$.

Перевод мольной доли n_B в C_M

Решение: 1. $C_M = \nu_B \cdot 1000 / V_P$; $\nu_B = \nu_B$ в 1 моле раствора;

2. $V_P = (M_B \cdot \nu_B + M_{P-ЛЯ} \cdot \nu_{P-ЛЯ}) / \rho_{P-РА}$, 1 моля раствора;

3. Откуда $C_M = \nu_B \cdot 1000 \cdot \rho_{P-РА} / (M_B \cdot \nu_B + M_{P-ЛЯ} \cdot \nu_{P-ЛЯ})$

При решении аналитических задач, а также в лаборатории приняты сокращенные обозначения размерностей, стоящие рядом с цифрой, например: 1 М; 2,5 М, соответственно, – одномолярный или двух с половиной молярный раствор, то есть 1 М = 1 моль/л или 2,5 М = 2,5 моль/л.

Аналогичные обозначения существуют для растворов с эквивалентной концентрацией, например: 1 Н – однонормальный раствор или 1 Н = 1 моль-эquiv/л = 1 экв/л.

Задания к разделу 5

Для решения задач используйте пропорции средней части таблицы 2.

M_B – молярная масса вещества, г/моль; ρ – плотность раствора, г/см³,

z – количество эквивалентов вещества, ν – количество моль вещества

1	Какой объем оксида углерода (IV) необходим для взаимодействия с 5 л раствора гидроксида натрия с концентрацией 1,2 % ($\rho = 1,1$ г/см ³) при образовании кислой соли?
2	Вычислить молярность раствора KOH, полученного при сливании 100 мл 10 %-го раствора ($\rho = 1,12$ г/см ³) и 200 мл 20 %-го раствора ($\rho = 1,2$ г/см ³). V полученного раствора принять равным 300 мл.
3	К 1 л 10 %-го раствора KOH ($\rho = 1,23$ г/см ³) прилили 0,5 л 5 %-го раствора ($\rho = 1,09$ г/см ³). Смесь разбавили водой до 5 л. Вычислить C_M .
4	В 600 мл раствора содержится 11,76 г H ₃ PO ₄ . Определить C_M и C_N .
5	К 4 л 16 %-го раствора HNO ₃ ($\rho = 1,6$ г/см ³) прибавили 5 л 2 %-го раствора той же кислоты ($\rho = 1,009$ г/см ³). Определить C_M , если считать, что объем полученного раствора равен 9 л.
6	К раствору, содержащему хлорид бария, добавили 200 мл раствора H ₂ SO ₄ с концентрацией 2 моль/л. Какая соль при этом образовалась и в каком количестве (г)?
7	К раствору, содержащему 20 г нитрата серебра, прибавили 80 мл раствора хлорида натрия ($\rho = 1,1$ г/см ³), $C\% = 30$ %. Какое вещество и в каком количестве (г) осталось в растворе после реакции?
8	При добавлении избытка нитрата серебра к раствору CaCl ₂ образовалось 60 г осадка. Сколько моль CaCl ₂ было в растворе?
9	В 1 л воды растворили 666 г KOH, $\rho = 1,395$ г/см ³ . Определить C_M .
10	К 3 л 10 %-го раствора HNO ₃ ($\rho = 1,54$ г/см ³) прибавили 5 л 2 %-го раствора той же кислоты ($\rho = 1,009$ г/см ³). Определить $C\%$ и C_M , если считать, что объем полученного раствора равен 8 л.
11	К раствору, содержащему хлорид бария, добавили 200 мл раствора H ₂ SO ₄ с концентрацией 2 моль/л. Какая соль при этом образовалась и в каком количестве (г)?
12	Сколько мл 30 %-го раствора HNO ₃ ($\rho = 1,21$ г/см ³) нужно взять для приготовления 0,5 л 1 М раствора?
13	В составе фосфорита содержится 25 % фосфата кальция. Сколько г фосфорита нужно взять, чтобы в нем содержалось 5 кг P.
14	В 250 г 98 %-го раствора H ₃ PO ₄ растворили 14,2 г оксида фосфора (V). Определить $C\%$ полученного раствора.
15	Какие объемы 36,5 %-й соляной кислоты ($\rho = 1,18$ г/см ³) и воды необходимо взять для приготовления 500 г М раствора?

16	500 мл насыщенного раствора хлорида магния, содержащего 100,3 г $MgCl_2$ в 100 мл раствора, разбавили до 1000 мл. Определить C_M полученного раствора.
17	Сколько моль гидроксида калия необходимо добавить к 40 г гидроксида алюминия для его полного растворения?
18	Из 900 г 60 %-го раствора H_2SO_4 выпарили 100 г воды. Чему равна $C\%$ полученного раствора?
19	К 3 л 1 %-го раствора HNO_3 ($\rho = 1,004$ г/см ³) прибавили 3 л 2 %-го раствора той же кислоты ($\rho = 1,009$ г/г/см ³). Определить $C\%$ и C_M , если считать, что объем полученного раствора равен 6 л.
20	Сколько мл 96 %-го раствора серной кислоты ($\rho = 1,84$ г/см ³) необходимо взять для приготовления 1 л 0,5 М раствора кислоты?
21	Смешали 100 мл 10 %-го ($\rho = 1,22$ г/см ³) и 200 мл 20 %-го раствора гидроксида натрия ($\rho = 1,34$ г/см ³). Вычислить C_M в полученном растворе.
22	Какие V 60 %-й H_2SO_4 ($\rho = 1,5$ г/см ³) и 14 %-й H_2SO_4 ($\rho = 1,1$ г/см ³) нужно смешать, чтобы получить 10 л 27 %-го раствора ($\rho = 1,2$ г/см ³)?
23	Сколько (г) воды надо взять для приготовления 1,5 % раствора хлорида натрия из 10 г $NaCl$?
24	Какой объем 96 %-го раствора H_2SO_4 ($\rho = 1,84$ г/см ³) необходимо взять для приготовления 100 г 0,2 М раствора?
25	Какой объем 2 М раствора азотной кислоты можно приготовить из 50 мл 100 %-й азотной кислоты ($\rho = 1,34$ г/см ³)?
26	Из 700 г 60 %-ого раствора серной кислоты выпариванием удалили 200 г воды. Чему равна $C\%$ полученного раствора.
27	К 0,1 л 96 %-го раствора H_2SO_4 ($\rho = 1,84$ г/см ³) прибавили 0,4 л воды ($\rho = 1$ г/см ³). Получился раствор плотностью 1,225 г/см ³ . Определить $C\%$, C_M .
28	Какой объем водорода при н.у. выделится при взаимодействии 1 г алюминия с 50 мл раствора соляной кислоты с массовой долей 0,3 ($\rho = 1,4$ г/см ³)?
29	Смешали 100 г глюкозы, 1 л воды ($\rho = 1$ г/см ³) и 1 л этанола ($\rho = 0,8$ г/мл). Определить $C\%$ этанола и сахарозы в составе смеси.
30	Какие объемы 20 %-го ($\rho = 1,14$ г/см ³) и 6 %-го ($\rho = 1,04$ г/см ³) растворов серной кислоты необходимо смешать, чтобы приготовить 5 л 10 %-го раствора ($\rho = 1,07$ г/см ³)?
31	Сколько литров газообразного хлороводорода (н.у.) надо растворить, чтобы получить 10 л 0,1 М раствора?
32	В составе фосфорита содержится 25 % фосфата кальция. Сколько г фосфорита нужно взять, чтобы в нем содержалось 5 кг P.
33	Какой объем воды надо прибавить к 100 мл 20 %-го раствора серной кислоты ($\rho = 1,14$ г/мл), чтобы получить 5 %-й раствор.
34	При неполном сгорании углерода, образуется угарный газ, концентрация которого в помещении $V = 60$ м ³ составит 0,2 мг/л. Определить массу сгоревшего угля.
35	Сколько мл 96 % H_2SO_4 ($\rho = 1,84$ г/мл) нужно взять для приготовления 1 л 40 % раствора аккумуляторной кислоты ($\rho = 1,62$ г/мл).
36	Сколько л SO_3 при н.у. надо растворить в 600 г воды, чтобы получить 25 %-й раствор серной кислоты?
37	Цинковый сплав массой 25 г обработали избытком раствора H_2SO_4 . Выделился водород объемом 4 л. Определить массовую долю Zn в составе сплава.
38	Человек должен потреблять 300 мг Mg в сутки. Сколько (л) воды нужно выпить при содержании в ней 0,6 г/л $MgCl_2$?
39	Сколько (мл) 1,5 молярного раствора можно получить из 8,8 г хлорида натрия?

40	Сколько л аммиака (н.у.) необходимо растворить в 200 мл воды для получения 10 %-го раствора NH_4OH ?
41	Из 400 г 20 % раствора при охлаждении выделилось 50 г вещества. Определить C_M оставшегося раствора, если $\rho = 1,1 \text{ г/см}^3$?
42	В 2 л 96 % этилового спирта ($\rho = 0,84 \text{ г/см}^3$) растворили 400 г $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. Определить $C\%$ глюкозы и спирта в полученной смеси.
43	Каковы $C\%$ и C_M раствора хромата калия, полученного сливанием 150 мл 40 %-го раствора ($\rho = 1,39 \text{ г/см}^3$) и 350 мл 10 %-го раствора ($\rho = 1,08 \text{ г/см}^3$)? Изменением объема пренебречь.
44	Смешали 1 кг цемента, 3 л воды ($\rho = 1 \text{ г/см}^3$) и 4 кг речного песка. Определить $C\%$ каждого компонента в составе смеси.
45	К 1 л 60 %-го раствора HPO_3 ($\rho = 1,7 \text{ г/см}^3$) добавили 2 л воды. Определить $C\%$ полученного раствора.
46	В закрытом помещении без вентиляции (объемом 150 м^3) разбита бутылка с серной кислотой ($V=1\text{л}$, $\rho = 1,84 \text{ г/мл}$), которая находилась в оцинкованном ведре. Определить концентрацию H_2S в помещении, если концентрация серной кислоты в бутылке была 98 %.
47	Если готовить 300 мл 5 % раствора сульфата меди ($\rho = 1,05 \text{ г/мл}$) из медного купороса, сколько г этого реагента потребуется?
48	Если из 600 г раствора серной кислоты, содержащейся в аккумуляторе, в процессе работы выпарилось 50 г воды, а исходная концентрация кислоты составила 40 %, какова концентрация оставшегося раствора?
49	Если из 800 г раствора серной кислоты, содержащейся в аккумуляторе, в процессе работы выпарилось 150 г воды, а исходная концентрация кислоты составила 40 %, какова концентрация оставшегося раствора?
50	До какого объема нужно разбавить 500 мл 20 % раствора NaCl ($\rho = 1,152 \text{ г/см}^3$), чтобы получить 4,5 % р-р ($\rho = 1,029 \text{ г/см}^3$)?
51	Определить C_H CoCl_2 , если в 100 мл раствора содержится 2,52 г растворенного вещества.
52	Определить, какой элемент образует кислородное соединение, содержащее 28,57 % кислорода, если его валентность равна 2.
53	Определить C_H CoCl_2 , если в 100 мл раствора содержится 7,52 г растворенного вещества.
54	Серную кислоту нейтрализуют раствором NaOH 1,2 экв/л. Определите $V_{\text{мл}}$ раствора NaOH , если серной кислоты взято 10 г.
55	Сколько эквивалентов (z) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ потребуется для нейтрализации 1 л раствора H_2SO_4 , $C_H = 1$ экв/л.
56	0,506 г Cu прореагировало с HNO_3 , $C\% = 90\%$. Какова масса раствора HNO_3 была взята для реакции, если в качестве продуктов реакции образовалась соль $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и NO_2 .
57	Рассчитать массу (г) $\text{Al}(\text{OH})_3$ и объем (н.у.) в л. H_2S , полученных при гидролизе 5,0 г сульфида алюминия.
58	Сколько эквивалентов (z) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ потребуется для нейтрализации 2 л 1,5 Н раствора H_2SO_4 .
59	Соляную кислоту нейтрализуют раствором KOH 0,2 экв/л. Определите $V_{\text{мл}}$ раствора KOH , если кислоты взято 20 г.
60	Сколько граммов меди можно растворить при действии 250 мл раствора HNO_3 с концентрацией 60 % ($\rho = 1,37 \text{ г/см}^3$)? Какой газ при этом выделяется?
61	Какие объемы хлора и раствора бромида калия ($C\% = 30\%$, $\rho = 1,2 \text{ г/см}^3$) требуются для получения 500 г брома?

62	Какой объем водорода при н.у. выделится, если взаимодействуют 1 г алюминия с 50 мл раствора соляной кислоты с массовой долей 0,3 ($\rho = 1,15 \text{ г/см}^3$)?
63	Какой объем CO_2 необходим для взаимодействия с 5 л 1,2 %-го раствора NaOH ($\rho = 1,01 \text{ г/см}^3$) при образовании кислой соли?
64	Какой объем NO_2 образуется при взаимодействии меди с 5 л раствора азотной кислоты с $C\% = 42 \%$ ($\rho = 1,26 \text{ г/см}^3$)?
65	При добавлении избытка нитрата серебра к раствору хлорида кальция образовалось 60 г осадка. Сколько моль CaCl_2 содержалось в растворе?
66	Сколько литров NH_3 образуется при взаимодействии 15 л азота и 3 л водорода?
67	К раствору, содержащему хлорид бария, добавили 200 мл раствора серной кислоты с концентрацией 2 моль/л. Какая соль при этом образовалась и в каком количестве?
68	Сколько моль гидроксида калия прореагирует с 40 г гидроксида алюминия при его полном растворении?
69	К 4 л 16 %-го раствора HNO_3 ($\rho = 1,09 \text{ г/см}^3$) прибавили 5 л 2 %-го раствора той же кислоты ($\rho = 1,008 \text{ г/см}^3$). Определить $C\%$ и C_M , если считать, что объем полученного раствора 8 л.
70	Из 900 г 60 %-го раствора серной кислоты выпариванием удалили 100 г воды. Чему равна $C\%$ полученного раствора?
71	Из 700 г 60 %-го раствора H_2SO_4 выпариванием удалили 200 г воды. Чему равна $C\%$ полученного раствора?
72	Сколько (г) воды необходимо прибавить к 200 г 68 %-го раствора азотной кислоты, чтобы получить 10 %-й раствор?
73	К 3 л 1 %-го раствора азотной кислоты ($\rho = 1,004 \text{ г/см}^3$) добавили 3 л 2 %-го раствора той же кислоты ($\rho = 1,009 \text{ г/см}^3$). Определить $C\%$ и C_M , если считать, что объем полученного раствора равен 6 л.
74	Сколько 96 %-го раствора (мл) H_2SO_4 ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$) необходимо взять для приготовления 1 л 0,5 Н раствора?
75	К 1 л 10 %-го раствора KOH ($\rho = 1,095 \text{ г/см}^3$) прибавили 0,5 л 5 %-го раствора ($\rho = 1,045 \text{ г/см}^3$). Смесь разбавили водой до 5 л. Вычислить C_M , C_N .
76	Сколько (мл) 96 %-го раствора H_2SO_4 ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$) необходимо взять для приготовления 2 л 0,5 Н раствора кислоты?
77	Сколько литров NH_3 (н.у.) следует растворить в 200 г 10 %-го раствора NH_4OH для получения 20 %-го раствора?
78	Сколько (мл) 38 %-й HCl ($\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$) необходимо для приготовления 1 л 2 Н раствора?
79	В 250 г 80 %-го раствора ортофосфорной кислоты растворили 54,2 г H_3PO_4 . Определить $C\%$ полученного раствора.
80	Определить $C\%$ раствора, полученного испарением 500 мл воды из 1 л 5 %-го раствора NaCl ($\rho = 1,02 \text{ г/см}^3$).
81	Какой объем 96 %-й H_2SO_4 ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$) необходимо взять для приготовления 250 мл 0,1 М раствора?
82	Какой объем 36,5 %-й соляной кислоты ($\rho = 1,18 \text{ г/см}^3$) необходимо взять для приготовления 500 мл 1 Н раствора?
83	Смешали 100 мл 10 %-го KOH ($\rho = 1,22 \text{ г/см}^3$) и 200 мл 20 %-го раствора гидроксида натрия ($\rho = 1,34 \text{ г/см}^3$). Вычислить мольную долю каждого гидроксида в полученном растворе.

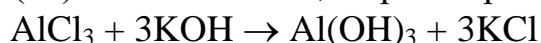
6. РАСТВОРЫ И ИХ ПРИРОДА

Все смеси веществ можно подразделить по размерам частиц на две большие группы: *дисперсные системы* и *истинные растворы*. **Дисперсные системы** – это смеси веществ, многофазные гетерогенные системы, размеры частиц которых превышают размеры молекул и лежат в пределах $10^{-6} - 10^{-9}$ м (1–100 нм). Дисперсные системы подразделяются на грубодисперсные с размерами частиц $\sim 10^{-6}$ м и коллоидно-дисперсные с размерами частиц $\sim 10^{-7} - 10^{-9}$ м. Грубодисперсные системы подразделяют на *суспензии*, *эмульсии* и *аэрозоли*.

Истинными растворами называются однофазные гомогенные системы, или смеси веществ, размеры частиц которых составляют \sim размеров молекул (около 100 пм или $\sim 10^{-10}$ м, менее 1 нм). *Суспензиями* называются смеси веществ, состоящие из твердых частиц в жидкости, нерастворимые друг в друге. При этом твердые частицы образуют взвесь, постепенно оседающую на дно под действием силы тяжести (песок-вода, томатный или сливовый сок, меловой раствор для побелки). *Эмульсиями* называются смеси нерастворимых друг в друге жидкостей, которые с течением времени расслаиваются (бензин – вода, масло в воде, эфир – вода). *Аэрозоли* – взвеси жидких или твердых частиц в газах. С течением времени расслаиваются.

Коллоидными называются растворы с определенным размером частиц, близким к размерам молекул, и особенностью которых является неспособность к расслоению с течением времени.

Коллоидные системы образуют устойчивые гели, свойства которых (например, вязкость) отличаются от свойств обычных растворов. Коллоидные системы образуются при попытке осаждения нерастворимых гидроксидов металлов, например железа (III) или алюминия, из растворов их солей.



↓ коллоиднодисперсный

Это явление возникает в результате того, что поливалентные ионы металлов способны удерживать большое количество ионов OH^- или молекул

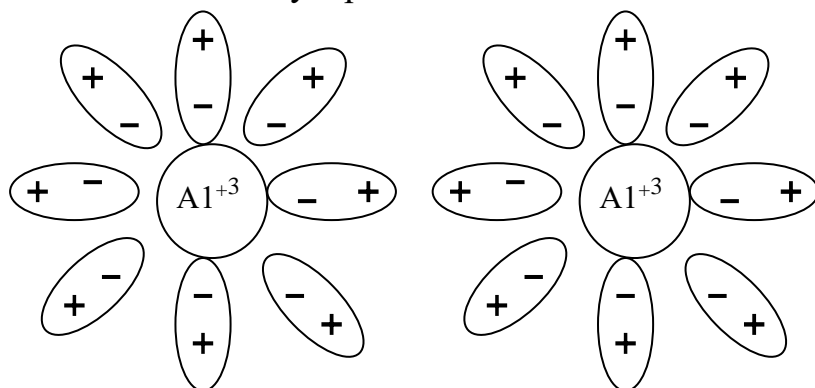


Рис. 4. Коллоидные частицы

воды (за счет ДА взаимодействий), которые являются заряженными частицами или диполями. В результате этого образуются огромные агрегаты частиц с одинаковым зарядом. (рис.4). Такие агрегаты отталкиваются друг от друга, и это препятствует их осаждению.

Коллоидные растворы – полупрозрачные или опалесцирующие жидкости или газы (пыль в воздухе, кисель, студень, латекс, эмаль, малярная краска). Они обладают особыми свойствами лучепреломления. Так, направленный через них параллельный пучок света рассеивается, образуя конус, называемый конусом Тиндаля. В обычных однородных средах (в истинных растворах) этого не происходит.

Промежуточными соединениями между коллоидными системами и истинными растворами являются растворы полимеров (аммиачный раствор целлюлозы, водные растворы крахмала, желатина и т.п.). Такое положение они занимают благодаря размерам молекул, которые сравнимы с размерами коллоидных частиц.

Однофазные системы переменного состава, содержащие молекулы, атомы, ионы или их ассоциаты с размерами частиц, меньшими, чем 10^{-9} м, называют *истинными растворами*. К ним относят: *газовые, жидкие и твердые растворы*.

Газовые растворы близки к смесям веществ, поскольку в газах слишком малы силы межмолекулярного взаимодействия между частицами растворенного вещества и растворителя (воздух, топочные газы, природные газы и т.п.).

Твердые растворы – чаще всего это вещества переменного состава (Бертоллиды), образуются в природе в результате замены ионов одного элемента в составе кристаллической решетки на ионы другого, близкого по свойствам или достаточно подвижного (иначе – дефект кристалла). Таким образом, возникают минералы и горные породы, например, разновидности кварца. К твердым растворам можно отнести сплавы.

Жидкие растворы – это растворы газообразных, жидких или твердых веществ в жидкостях.

Различают: 1. *Идеальные* (отсутствуют силы межмолекулярного взаимодействия между веществом и растворителем, например, очень разбавленные $< 0,001$ моль/л растворы не электролитов) и *реальные*. 2. *Водные и неводные*. 3. *Электролиты и не электролиты*.

6.1. Растворы электролитов

Растворение – это самопроизвольный процесс диффузии молекул растворяемого вещества в растворитель и их равномерное распределение там.

При растворении происходит взаимодействие растворяемого вещества и растворителя, называемое в общем случае *сольватацией*. При использовании в качестве растворителя воды – *гидратацией*. Продукты взаимодействия при растворении называются, соответственно, *сольватами или гидратами*.

В ходе растворения протекают три стадии:

- молекулярная диссоциация;
- сольватация (образование сольватов молекул);
- электролитическая диссоциация.

Водные растворы электролитов – это системы, в которых вещества способны диссоциировать на ионы и, таким образом, проводить электрический ток.

Все электролиты характеризуются *степенью диссоциации* (α), которая определяется отношением числа ионов, подвергшихся диссоциации, к общему числу растворенных молекул. Поскольку ионы образуются только в ходе реакции диссоциации, их количество можно назвать как количество прореагировавших частиц в единице объема ΔC , моль/л, а число растворенных молекул как $C_{исх}$, тогда $\alpha = \Delta C / C_{исх}$.

Если $[C]$ – концентрация непродиссоциировавших частиц, установившаяся при равновесии (равновесная концентрация, моль/л), то между концентрациями существует зависимость

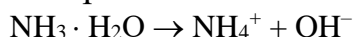
$$C_{исх} = [C] + \Delta C,$$

откуда следует, что $\alpha = (C_{исх} - [C]) / C_{исх}$.

Электролит будет называться *сильным*, если в ионы превратятся практически все растворенные молекулы ($[C] = 0$), а значит $\Delta C = C_{исх}$, следовательно $\alpha \approx 1$.

Электролит будет *слабым*, если количество ионов в растворе значительно меньше, чем число растворенных молекул. Принято считать слабыми электролитами такие, у которых $\alpha \ll 1$ ($\sim 0,001$). Реакция диссоциации слабого электролита – это равновесный процесс, поэтому все слабые электролиты принято характеризовать константой равновесия, которая для водных растворов разбавленных электролитов называется *константой диссоциации* (K_d). Значения констант диссоциации разбавленных водных растворов слабых кислот и оснований приводятся в справочниках химика (см. также *Приложение 1*).

ПРИМЕР 2.



$$K_d = [\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-] / [\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] = 1,8 \cdot 10^{-5}.$$

Некоторые сильные электролиты также характеризуются величинами констант диссоциации, но поскольку их диссоциация практически полностью смещена в сторону продуктов реакции, значения констант могут принимать очень большие значения. Пользуясь величинами констант диссоциации электролитов, можно оценить также силу электролита. Считается, что значения $\sim 10^{-1}$ соответствуют электролитам средней силы, к ним относят, например, водные растворы H_2SO_3 .

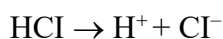
6.2. Сильные электролиты

Принято считать, что сильные электролиты существуют в растворах только в виде ионов, однако при распаде на ионы общее количество частиц в растворе резко возрастает, так как оно складывается из числа непродиссоциировавших ионов и общего числа ионов:

$$[C] + n \cdot \Delta C = C_{исх} - \alpha C_{исх} + n \cdot \alpha C_{исх},$$

где n – количество ионов.

ПРИМЕР 3.



Для данной реакции $\alpha = 1$, $n = 2$, следовательно общее число частиц определяется как

$$\epsilon_{\text{исх}} - \epsilon_{\text{исп}} + 2C_{\text{исх}} = 2C_{\text{исх}}.$$

В трехионной молекуле общее число частиц будет равно $3C_{\text{исх}}$, в четырехионной – $4C_{\text{исх}}$ и т.д.

Большое количество заряженных частиц в растворе создает условия для их взаимодействия, так как каждая из них может быть окружена большим количеством частиц другого заряда. В результате такого соседства между новыми ассоциатами также могут возникнуть взаимодействия и, следовательно, образуются новые частицы.

При определении свойств растворов, таких как температура кипения или температура замерзания, оказывается, что истинное значение концентрации электролита в растворе отличается от теоретического. Это значение было названо **активностью ионов** (a).

Активность ионов сильного электролита пропорциональна молярной концентрации растворенного вещества, а в *сильно разбавленных* растворах также и молярной концентрации (C_M), поскольку значения этих концентраций становятся близкими по значениям. Можно записать $a \sim C_M$ или $a = \gamma \cdot C_M$, где γ – коэффициент пропорциональности, зависящий от силы взаимодействия ионов в растворе сильного электролита, называемый **коэффициентом активности**.

6.3. Слабые электролиты

Степень диссоциации (α) слабого электролита много меньше единицы, поэтому в растворе устанавливается равновесие между ионами и молекулами растворенного вещества.

К слабым электролитам можно отнести некоторые кислоты: уксусную – CH_3COOH , угольную – H_2CO_3 , сероводородную – H_2S , сернистую – H_2SO_3 , азотистую – HNO_2 , ортофосфорную – H_3PO_4 и др.; основания, образованные р- и d-элементами, а также гидроксид аммония и воду.

Так диссоциация уксусной кислоты соответствует уравнению:



Равновесные концентрации ее частиц можно записать в виде: $[\text{CH}_3\text{COOH}]$, $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$, $[\text{H}^+]$ и выразить их через величину α :

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = C_{\text{исх}} - \alpha \cdot C_{\text{исх}}.$$

$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}^+] = \alpha \cdot C_{\text{исх}}$, то есть это доля прореагировавшего вещества ΔC .

Подставив эти значения в выражение для расчета константы равновесия или диссоциации, получим:

$$K_D = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{\alpha \cdot C_{\text{исх}} \cdot \alpha \cdot C_{\text{исх}}}{C_{\text{исх}} - \alpha \cdot C_{\text{исх}}} = \frac{\alpha^2 \cdot C_{\text{исх}}^2}{C_{\text{исх}} \cdot (1 - \alpha)},$$

$$K_D = \frac{\alpha^2 \cdot C_{\text{исх}}}{1 - \alpha}.$$

Если электролит очень слабый, то есть его константа диссоциации $\ll 0,001$, то отношение его исходной концентрации к величине константы

$C_{исх} / K_d$ будет больше либо равно 100, тогда величиной степени диссоциации в знаменателе можно пренебречь, и зависимость степени диссоциации от концентрации растворенного электролита примет вид: $\alpha = \sqrt{\frac{K_d}{C_{исх}}}$.

Данное выражение носит название «**Закон разбавления Оствальда**», который формулируется как:

При разбавлении раствора слабого электролита в 100 раз степень диссоциации возрастает в 10 раз.

Если же отношение $C_{исх} / K_d < 100$, то есть электролит средней силы, то упростить выражение $K_d = \alpha^2 \cdot C_{исх} / (1 - \alpha)$ нельзя, а рассчитывать величину α необходимо по квадратному уравнению $\alpha^2 \cdot C_{исх} + K_d \cdot \alpha - K_d = 0$.

Учитывая вышеизложенные преобразования концентраций, можно вывести формулу зависимости концентрации ионов в растворе слабого электролита от исходной концентрации растворенного вещества:

$$\begin{aligned} & [CH_3COO^-] = [H^+] = \alpha \cdot C_{исх}, \\ \text{а} \quad & [CH_3COOH] = C_{исх} - \alpha \cdot C_{исх} = C_{исх} - [H^+], \\ \text{следовательно} \quad & K_d = [H^+]^2 / (C_{исх} - [H^+]). \end{aligned}$$

(Для слабого *основания* вместо концентрации ионов водорода в формуле будет стоять концентрация гидроксильных групп). Аналогично предыдущему случаю, если $C_{исх} / K_d > 100$ (очень слабый электролит), выражение можно упростить, так как концентрация ионов водорода окажется малой по сравнению с единицей:

$$K_d = [H^+]^2 / C_{исх}, \text{ откуда } [H^+] = \sqrt{K_d \cdot C_{исх}}.$$

Для электролита средней силы рассчитать концентрацию $[H^+]$ можно по квадратному уравнению:

$$[H^+]^2 + K_d \cdot [H^+] - K_d \cdot C_{исх} = 0.$$

6.4. Водородный показатель

Вода – слабый электролит, поскольку величина ее константы диссоциации составляет $1,8 \cdot 10^{-16}$. $H_2O = H^+ + OH^-$

$K_d = [H^+] \cdot [OH^-] / [H_2O]$, где $[H_2O] = \text{const} = 1000 / M_{18} \approx 55,6$ моль/1000 г. M_{18} – молярная масса воды г/моль. Откуда

$$K_d \cdot [H_2O] = [H^+] \cdot [OH^-] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,6 = 10^{-14},$$

это произведение называется **ионным произведением воды**.

При отсутствии в воде посторонних примесей концентрация ионов водорода оказывается равной концентрации гидроксильных групп и составляет 10^{-7} . Такая среда считается нейтральной.

Принято $-\lg[H^+] = \text{pH}$ – называть показателем кислотности среды, а $-\lg[OH^-] = \text{pOH}$ – называть показателем щелочности.

В *нейтральной среде* при нормальных условиях оба показателя одинаковы:

$$\text{pH} = \text{pOH} = -\lg(10^{-7}) = 7.$$

Если в растворе $[H^+] > [OH^-]$, то $pH < 7$ – среда считается кислой.

Если в растворе $[H^+] < [OH^-]$, то $pH > 7$ – среда считается щелочной.

Сумма этих показателей $pH + pOH = 14$.

Задания к разделам 6.1-6.4

1	Вычислить $[H^+]$ и pH растворов, если концентрации ионов OH^- равны (моль/л): $2,52 \cdot 10^{-5}$; $1,78 \cdot 10^{-7}$; 10^{-11} .
2	Смешали равные объемы растворов сильных кислоты и щелочи с pH 2 и pH 12. Вычислить pH полученного раствора.
3	Найти значения pH и $[H^+]$ в водных растворах, в которых концентрация OH^- ионов (в моль/л) составляет: $1,2 \cdot 10^{-4}$; $3,2 \cdot 10^{-6}$; $7,4 \cdot 10^{-11}$.
4	Во сколько раз концентрация ионов водорода в крови (pH 7,36) больше, чем в спинномозговой жидкости (pH 7,53)?
5	Рассчитать $[H^+]$ и pH конечного раствора, приготовленного смешиванием 0,3 л 0,1 М раствора HCl и 200 мл 0,2 М раствора $NaOH$ с последующим разбавлением водой до 10 л.
6	Вычислить $[H^+]$ и pH 0,005 %-го раствора HNO_3 . ρ раствора и α считать равными единице.
7	Как изменится концентрация $[H^+]$ и OH^- , если pH раствора понизится с 8 до 5; увеличится от 3 до 9?
8	Найти C_M OH^- ионов в водных растворах, в которых концентрация ионов H^+ (в моль/л) равна: 10^{-3} ; $1,4 \cdot 10^{-12}$.
9	Определить $[H^+]$ и pH раствора, в 3 л которого содержится $0,76 \cdot 10^{-3}$ молей $[OH^-]$.
10	Вычислить pH раствора, полученного добавлением 0,8 л воды к 2,5 л азотной кислоты с pH 2.
11	Как изменится pH раствора после добавления к 300 мл 0,3 Н раствора $Ca(OH)_2$ 200 мл воды?
12	Вычислить $[H^+]$ и pH растворов, если концентрации ионов OH^- равны (моль/л): $3,5 \cdot 10^{-4}$; $2,8 \cdot 10^{-7}$; $4,8 \cdot 10^{-12}$.
13	Найти pH растворов и молярную концентрацию ионов $[H^+]$ в водных растворах, в которых концентрация $[OH^-]$ (в моль/л) составляет: $3,2 \cdot 10^{-3}$; $6,2 \cdot 10^{-7}$; $8,4 \cdot 10^{-12}$.
14	Смешали равные объемы растворов сильных кислоты и щелочи с pH 2 и pH 11. Вычислить pH полученного раствора.
15	Рассчитать pH и pOH конечного раствора, приготовленного смешиванием 0,1 л 0,3 М раствора HCl и 300 мл 0,4 М раствора $NaOH$ с последующим разбавлением водой до 5 л.
16	Вычислить $[H^+]$ и pH 0,01 %-го раствора HNO_3 . ρ раствора и α считать равными единице.
17	Как изменится концентрация H^+ и OH^- , если pH раствора понизится с 6,8 до 5,2; увеличится от 3,1 до 9,4?
18	Найти C_M OH^- в водных растворах, в которых концентрация ионов водорода (в моль/л) равна: $1,4 \cdot 10^{-4}$; $8,4 \cdot 10^{-11}$.
19	Определить $[H^+]$ и pH раствора, в 4 л которого содержится $7,6 \cdot 10^{-3}$ моль $[OH^-]$.
20	Вычислить pH раствора, полученного добавлением 0,3 л воды к 0,5 л азотной кислоты с pH 3.
21	Как изменится pH раствора после добавления к 200 мл 0,04 Н раствора $Ba(OH)_2$ 200 мл воды?
22	Вычислить $[H^+]$ и pH растворов, если концентрации ионов OH^- равны (моль/л): $3,5 \cdot 10^{-2}$; $6,7 \cdot 10^{-6}$; $6,6 \cdot 10^{-11}$.
23	Смешали равные объемы растворов сильной кислоты и щелочи с pH 1 и pH 10. Вычислить $[H^+]$ и pH полученного раствора.

24	Найти рН растворов и C_M ионов $[H^+]$ в водных растворах, в которых концентрация OH^- (в моль/л) составляет: $2 \cdot 10^{-2}$; $3,8 \cdot 10^{-7}$; $2,9 \cdot 10^{-13}$.
25	Рассчитать $[H^+]$ и рН конечного раствора, приготовленного смешиванием 0,4 л 0,1 М раствора H_2SO_4 и 100 мл 0,4 М раствора $NaOH$ с последующим разбавлением водой до объема 1 л.
26	Вычислить $[H^+]$ и рН 0,05 %-го раствора H_2SO_4 . ρ раствора и α считать равными единице.
27	Как изменится концентрация ионов водорода и OH^- , если рН раствора понизится с 9 до 4; увеличится от 2 до 8?
28	Найти C_M OH^- в водных растворах, в которых концентрация ионов водорода (в моль/л) равна: $3,4 \cdot 10^{-4}$; $5,4 \cdot 10^{-10}$.
29	Определить $[H^+]$ и рН раствора, в 1,3 л которого содержится $5,6 \cdot 10^{-3}$ моль OH^- .
30	Вычислить рН раствора, полученного добавлением 0,5 л воды к 1,5 л азотной кислоты с рН 2.
31	Как изменится рН раствора после добавления к 300 мл 0,3 Н раствора KOH 200 мл воды?
32	Вычислить рН раствора, полученного растворением 54,3 мл 98 %-го раствора H_2SO_4 ($\rho = 1,84$ г/см ³) в 5 л воды. Диссоциацию кислоты в растворе считать полной, а ρ полученного раствора равной 1 г/см ³ .
33	Как изменится концентрация H^+ , если рН раствора понизится с 9 до 6; увеличится от 4 до 8?
34	Вычислить C_M и C_N раствора серной кислоты, если известно, что рН 2,2.
35	Рассчитать рН конечного раствора, приготовленного смешиванием 200 мл 0,1 М раствора HCl и 100 мл 0,2 М раствора $NaOH$ с последующим разбавлением водой до 10 л.
36	Вычислить $[H^+]$ и рН растворов, если концентрации ионов OH^- равны (моль/л): $2,1 \cdot 10^{-3}$; $1,2 \cdot 10^{-7}$; $1,8 \cdot 10^{-11}$.
37	Смешали равные объемы растворов сильных кислоты и щелочи с рН 4 и рН 10. Вычислить $[H^+]$, рН и рОН полученного раствора.
38	Рассчитать $[H^+]$ и рН конечного раствора, приготовленного смешиванием 0,3 л 0,1 Н раствора H_2SO_4 и 200 мл 0,2 Н раствора $Ca(OH)_2$ с последующим разбавлением водой до 10 л.
39	Вычислить $[H^+]$ и рН 0,005 %-го раствора HNO_3 , ρ раствора и α считать равными единице.
40	Как изменится концентрация ионов водорода и OH^- , если рН раствора понизится с 8 до 5; увеличится от 3 до 9?
41	Вычислить рН раствора, полученного добавлением 0,1 л воды к 0,5 л азотной кислоты с рН 3.
42	Как изменится рН раствора после добавления к 400 мл 0,4 Н раствора $Ca(OH)_2$ 400 мл воды?

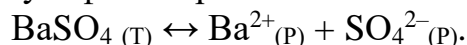
6.5. Произведение растворимости

Понятие *произведения растворимости* связано с процессами растворения малорастворимых веществ, растворимость, а следовательно и концентрация которых в растворе чрезвычайно мала, менее 10^{-2} моль/л. Подобные растворы, как правило, насыщенные, то есть процесс

растворение \leftrightarrow *кристаллизация*

является равновесным и обратимым.

Так добавление избытка кристаллического сульфата бария в раствор не увеличит количество ионов. Кроме того, изменение термодинамических условий (охлаждение), наоборот, может привести к смещению равновесия влево, то есть к осаждению кристаллов сульфата бария



Это означает, что малорастворимое вещество может перейти в раствор только в виде ионов и не существует в растворе в виде молекул. Константа равновесия для такого процесса будет определяться только концентрацией растворенной фазы и не зависит от концентрации твердого вещества.

$$K_p = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = \text{const} = \text{ПР}.$$

Константа равновесия, характеризующая растворение малорастворимого соединения, называется **произведением растворимости**.

Величина **произведения растворимости** – это постоянная величина для данного малорастворимого соединения в его насыщенном растворе при заданной температуре (*Приложение 4*).

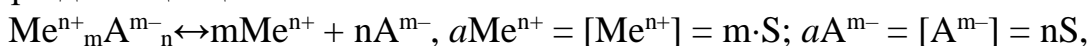
Поскольку в растворе присутствуют только ионы, то растворы малорастворимых солей называют сильными электролитами, а их концентрацию определяют по величине активности ионов (a).

ПРИМЕР 4. $\text{ПР} = a \text{Ba}^{2+} \cdot a \text{SO}_4^{2-}.$

Этим правилом можно пренебречь лишь в случае, когда ионная сила в растворе менее, чем 0,001, и лишь при отсутствии в растворе других посторонних ионов.

Зная величину ПР, можно определить растворимость S (в моль/л) данной малорастворимой соли в растворе. *Растворимостью называют предельную концентрацию вещества в составе растворителя, которая может раствориться при данных термодинамических условиях* (обычно в справочных пособиях в г/100 г растворителя, в задачах моль/л).

Растворимость зависит от числа ионов, на которые распадается вещество при диссоциации.



Таким образом, величину ПР можно записать как

$$\text{ПР} = (m S)^n \cdot (n S)^m.$$

Следовательно:

- 1) для двухионного вещества: AlPO_4 , $\text{ПР} = S \cdot S = S^2$.
- 2) для трехионного вещества: CaF_2 , $\text{ПР} = S \cdot (2S)^2 = 4S^3$.
- 3) для четырехионного вещества: Ag_3PO_4 , $\text{ПР} = (3S)^3 \cdot S = 27S^4$.
- 4) для пятиионного вещества: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{ПР} = (3S)^3 \cdot (2S)^2 = 108S^5$.

Наоборот, зная величину растворимости, можно вычислить ПР.

Добавка в растворы малорастворимых солей других видов ионов влияет на ионную силу раствора, поэтому растворимость такого соединения изменится, поскольку изменится их активность (концентрация). Существуют условия, при которых наблюдается выпадение осадков малорастворимых солей из растворов:

- 1) если $\text{ПР} > [\text{Me}^{n+}]^m \cdot [\text{A}^{m-}]^n$ – осадка не образуется,

- 2) если $PP < [Me^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n$ – осадок выпадет,
 3) если $PP = [Me^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n$ – раствор насыщенный.

Задания к разделу 6.5

Вычислить растворимость (моль/л) следующих соединений

1	иодида меди (I)	ортофосфата висмута
2	карбоната кальция	ортофосфата железа (III)
3	бромид серебра	сульфита кальция
4	ацетата серебра	сульфата кальция
5	хлорида серебра	оксалата кадмия
6	хлорита серебра	карбоната кобальта
7	хлората серебра	карбоната марганца
8	нитрата серебра	сульфида олова (II)
9	оксалата бария	ортофосфата алюминия
10	сульфита бария	сульфида серебра
11	сульфата бария	роданида серебра
12	карбоната бария	хромата бария
13	карбоната бериллия	карбоната бария
14	сульфида железа (II)	манганата бария
15	йодата серебра	оксалата свинца
16	сульфида кобальта	сульфида меди (II)
17	сульфида кадмия	хлорида ртути (I)
18	ортоарсената висмута	сульфида цинка
19	карбоната кадмия	сульфида висмута
20	оксалата кальция	иодида висмута
21	оксалата меди	сульфида серебра
22	карбоната железа (II)	ортофосфата цинка
23	ортофосфата цезия	ортоарсената цинка
24	сульфида сурьмы	ортофосфата бария
25	нитрата бария	ортофосфата никеля (II)
26	хлорида свинца (II)	фторида бария
27	роданида свинца (II)	ортоарсената бария
28	сульфата серебра	ортоарсената свинца (II)
29	бромид свинца (II)	сульфита серебра
30	ортофосфата магния	ортофосфата серебра
31	ортоарсената магния	хромата серебра
32	дихромата серебра	ортоарсената кобальта
33	ортофосфата кальция	йодата бария
34	ортоарсената кальция	йодата кальция
35	оксалата серебра	йодата меди (II)
36	карбоната серебра	йодата никеля (II)
37	ортоарсената серебра	йодида свинца (II)
38	ортоарсената цинка	ортофосфата стронция
39	бромата бария	фторида свинца (II).
40	фторида стронция	дифосфата бария
41	йодида олова (II)	сульфида висмута
42	фторида кальция	фторида магния

6.6. Гидролиз солей

Гидролизом называется реакция взаимодействия веществ с водой, в результате которой происходит их разрушение. Гидролизу подвергаются соли, в состав которых входит ион слабого электролита (анион слабой кислоты или катион слабого основания).

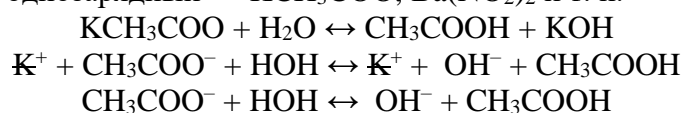
При реакции взаимодействия солей с водой, все они являются сильными электролитами, независимо от растворимости, поскольку малорастворимые соли переходят в раствор только в виде ионов, поэтому даже эта незначительная их доля подвергается гидролизу, в результате чего их растворимость может также повышаться.

Реакции гидролиза принято писать в сокращенном ионном виде. Такой вид позволяет определить характер среды по наличию избытка ионов OH^- или H^+ и закончить написание молекулярного уравнения, исходя из имеющихся видов ионов. При этом для составления ионного уравнения используют **только один моль воды**.

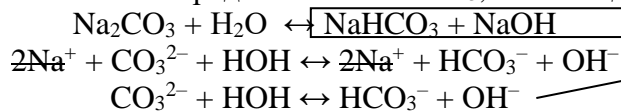
Различают три основных типа гидролиза:

1. Гидролиз соли, содержащей *катион сильного основания и анион слабой кислоты*.

ПРИМЕР 5. Анион однозарядный KCH_3COO , $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ и т. п.



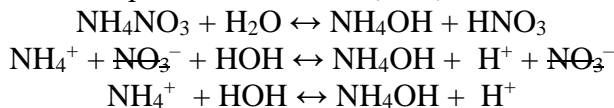
анион многозарядный Na_2CO_3 , CaS и т. д.



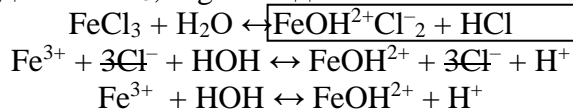
Таким образом, в случае многозарядного аниона образуется кислая соль вместо слабой кислоты. Гидролиз протекает преимущественно **по первой ступени**. В обоих случаях среда щелочная, $\text{pH} > 7$.

2. Гидролиз соли, содержащей *анион сильной кислоты и катион слабого основания*.

ПРИМЕР 6. Катион однозарядный NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и т. п.



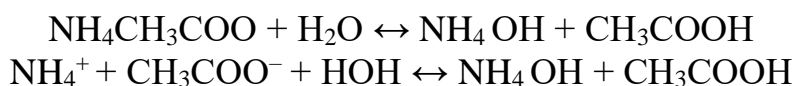
катион многозарядный FeCl_3 , MgS и т. д.



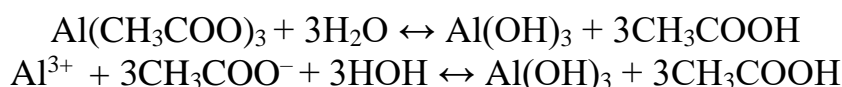
В случае многозарядного катиона образуется основная соль вместо слабого основания. Гидролиз протекает преимущественно **по первой ступени**. В обоих случаях среда кислая, $\text{pH} < 7$.

3. Гидролиз соли, содержащей *анион слабой кислоты и катион слабого основания*.

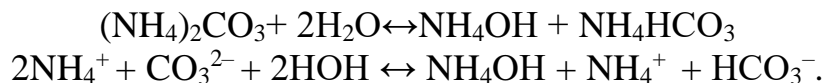
ПРИМЕР 7. Оба иона однозарядные – $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$.



катион многозарядный – FeSO_3 , $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ – гидролиз таких солей протекает до конца, поскольку основные соли, содержащие слабый анион очень неустойчивы и подвергаются разложению:



анион многозарядный – $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ – гидролиз этих солей приводит к возникновению буферных систем.



Буферными называются такие растворы, которые способны сохранять определенное значение pH при добавлении избытка кислоты или основания.

Так добавление в полученную систему ионов водорода приведет к связыванию их в малодиссоциирующую угольную кислоту или дополнительное количество гидрокарбонат ионов, а добавление избытка ионов OH^- – увеличит содержание слабого основания.

Буферные растворы характеризуются *буферной емкостью*. Это число эквивалентов кислоты или основания, которые необходимо добавить к 1 л раствора, чтобы изменить pH системы на единицу.

Соли, содержащие сильное основание и сильную кислоту гидролизу не подвергаются, так как их ионы не связываются с ионами воды в малодиссоциирующие соединения. Такой гидролиз сводится к диссоциации воды.

Задания к разделу 6.6

Написать уравнения реакций и указать pH (<7, равно 7, >7) водных растворов следующих солей.

1	нитрата калия	хлорита аммония
2	гипохлорита натрия	гипохлорита калия
3	хлорита калия	арсената натрия
4	хлорида аммония	сульфида натрия
5	бромиды аммония	хромата калия
6	роданида калия	плюмбата калия
7	перманганата калия	гипоиодида натрия
8	хлората натрия	нитрата аммония
9	хлорита калия	иодида натрия
10	хлорида железа (III)	фторида натрия
11	нитрата магния	цианида натрия
12	хлорида бериллия	перхлората калия
13	сульфата натрия	иодата калия
14	карбоната натрия	ацетата натрия
15	сульфита натрия	гипохлорита аммония

16	сульфида алюминия	ортофосфата натрия
17	хлорида марганца	оксалата натрия
18	хромита натрия	нитрата железа (II)
19	карбоната калия	нитрата железа (III)
20	хлорида олова (II)	нитрата кадмия
21	тетрабората натрия	нитрата свинца (II)
22	нитрита калия	нитрата хрома (III)
23	сульфида натрия	нитрата цинка
24	станната натрия	нитрита аммония
25	хлорида сурьмы (III)	оксалата магния
26	сульфата железа (III)	ортоарсената натрия
27	сульфата алюминия	сульфата железа (II)
28	хлорида хрома (III)	сульфата магния
29	иодида бария	формиата аммония
30	карбоната алюминия	цианида калия
31	ортофосфата калия	цианида аммония
32	сульфида хрома	хлорида меди (II)
33	сульфата марганца	фторида серебра
34	нитрата цинка	фторида калия
35	ацетата аммония	фторида аммония
36	селенита натрия	сульфита аммония
37	ортохромита бария	сульфита калия
38	дитионата калия	иодида аммония
39	нитрата алюминия	сульфита алюминия
40	сульфата меди (II)	сульфата хрома (III)
41	сульфата никеля (II)	сульфата бериллия
42	сульфата олова (II)	сульфата кобальта (II)

7. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

7.1. Химическая термодинамика

Химическая реакция – это реакция системы на нарушение равновесия между микрочастицами (изменение расстояния между электроном и ядром), реакция, направленная на установление нового, энергетически выгодного равновесия. При этом образование новых частиц произойдет только тогда, когда энергия частиц в новом состоянии окажется меньше энергии частиц в предшествующем состоянии (при данных условиях). Таким образом, результатом прохождения любой химической реакции является энергетический эффект. Энергетический эффект может выражаться в виде теплового эффекта (поглощенного или выделяемого тепла), различного рода излучении (квантов света – $h\nu$, при этом, в зависимости от частоты излучения, оно может оказаться видимым светом, ИК или УФ), электрической энергии и т. д.

Взаимные превращения различных видов энергии в ходе химических реакции изучает наука, называемая *химической термодинамикой* (ХТД). Умение рассчитывать энергетические эффекты химических реакции можно заранее предсказать возможности их прохождения при заданных технологических параметрах. Этот факт играет существенную роль при разработке различных технологических процессов.

Как любая наука, химическая термодинамика оперирует определенными терминами и понятиями, это:

система – область пространства, в которой происходят химические превращения веществ;

фаза – часть системы, одинаковая по своим физическим и химическим свойствам во всех направлениях и отделенная от других частей границей раздела;

параметры состояния – измеряемые физические величины, характеризующие состояние системы (T , P , V , c , ρ и т.п.);

функции процесса – измеряемые (например, с помощью калориметра) величины, зависящие от способа проведения процесса и характеризующие формы передачи энергии от одного тела к другому (Q – теплота и A – работа);

функции состояния – относительные характеристики состояния системы, которые нельзя непосредственно измерить (но можно рассчитать их изменение) и которые не зависят от способа превращения веществ (ΔU , ΔH , ΔS , ΔG , ΔF).

Различают следующие виды систем:

открытые – в этих системах возможен обмен массой и энергией с окружающей средой (химическая колба с реактивом, кастрюля при варке пищи и т.п.);

закрытые – возможен только обмен энергией (варочный котел, работающий под давлением, газовый баллон, лампа дневного света);

замкнутые – идеальный вариант системы, в которой система полностью изолирована от окружающей среды (термос, космический корабль).

Внутренняя энергия – это полная энергия системы, состоящая из кинетической (E_K) и потенциальной (E_P) энергии атомов, молекул, атомных ядер и электронов, обусловленная силами их притяжения и отталкивания, энергия химической связи ($E_{ХС}$) и энергия взаимодействия нуклонов в ядре ($E_Я$). ΔU не зависит от кинетической потенциальной энергии самого вещества.

Фазовое состояние бывает: **гомогенное** и **гетерогенное**. В случае **гомогенного** состояния – нет границы раздела между компонентами системы: жидкость – жидкость; газ – газ; твердое – твердое. В случае **гетерогенного** состояния – имеется граница раздела: жидкость – газ; твердое – жидкость; твердое – газ (речной песок в воде, лимонад, активированный уголь и т.п.).

Внутренняя энергия – это полная энергия системы, состоящая из кинетической (E_K) и потенциальной (E_P) энергии атомов, молекул, атомных ядер и

электронов, обусловленная силами их притяжения и отталкивания, энергия химической связи ($E_{\text{ХС}}$) и энергия взаимодействия нуклонов в ядре ($E_{\text{Я}}$). ΔU не зависит от кинетической потенциальной энергии самого вещества.

$$U = E_{\text{К}} + E_{\text{П}} + E_{\text{ХС}} + E_{\text{Я}} + E_{\text{ОТТ}}, \text{ кДж/моль}$$

Изменение внутренней энергии может происходить в результате обмена энергией системы с внешней средой посредством теплоты Q или работы A .

Q – *теплота, кДж* – это мера передачи энергии от одного тела к другому посредством разности температур, то есть за счет изменения кинетической энергии.

A – *работа, кДж* ($\Delta V \cdot P$) – это мера передачи энергии за счет передачи (перемещения) масс.

Уравнение, связывающее ΔU с теплотой и работой, называется I законом термодинамики: *изменение внутренней энергии определяется количеством сообщенной телу теплоты за вычетом работы, совершенной против сил внешнего давления*

$$\Delta U = Q - A.$$

ПРИМЕР 1. Если системе, находящейся в сосуде под поршнем (рис. 5), сообщить извне некоторое количество теплоты, то давление внутри будет повышаться, поскольку система закрытая и, расширяясь, она станет перемещать поршень до выравнивания давления с давлением внешней среды. При этом совершается работа, направленная против сил внешнего давления.

Энтальпия – функция состояния, независимая от способа проведения процесса, но определяемая лишь начальным и конечным состоянием реагирующих веществ, *характеризует теплосодержание системы.*

Химические реакции чаще всего ведут при постоянном объеме (на производстве) или при постоянном (атмосферном) давлении (в колбе).

1. $V = \text{const}$, $A = P \cdot \Delta V$, тогда $\Delta V = 0$, а следовательно, применив I закон термодинамики, можно записать:

$\Delta U_V = Q_V$ – *изменение внутренней энергии системы при постоянном объеме определяется количеством сообщенной или выделившейся теплоты, то есть тепловому эффекту химической реакции.*

2. $P = \text{const}$, $\Delta U_P = Q_P - P \Delta V$, тогда, представив изменение величин в виде разности

$$\begin{aligned} \Delta U &= U_2 - U_1 = Q_P - P \cdot V_2 + P \cdot V_1 \text{ или} \\ Q_P &= (U_2 + P \cdot V_2) - (U_1 + P \cdot V_1), \text{ если принять,} \\ &(U_2 + P \cdot V_2) = H_2, \text{ а } (U_1 + P \cdot V_1) = H_1, \end{aligned}$$

где H_1 и H_2 – энтальпии начального и конечного состояний веществ, кДж/моль, соответственно, получим, что $Q_P = \Delta H$.

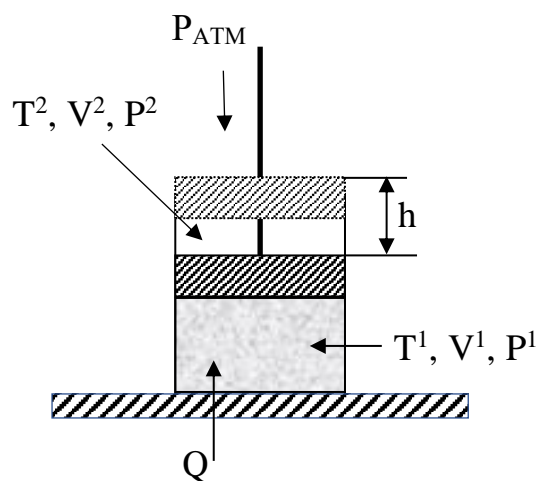


Рис. 5. Термодинамическая система

Таким образом тепловой эффект реакции при постоянном давлении определяется изменением энтальпии или теплосодержания.

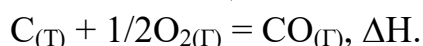
Если в ходе химической реакции тепло выделяется, тепловой эффект положителен, а изменение энтальпии отрицательно.

$Q > 0, \Delta H < 0$ – процесс экзотермический.

Если в ходе химической реакции тепло поглощается, тепловой эффект отрицательный, а изменение энтальпии положительно.

$Q < 0, \Delta H > 0$ – процесс эндотермический.

Уравнения, характеризующиеся тепловым эффектом, называются *термохимическими уравнениями*, они сопровождаются значением энтальпии, указанием агрегатного состояния веществ и часто дробными коэффициентами:



Тепловые эффекты химических реакций тесно связаны с понятием *стандартного состояния вещества*.

Стандартным состоянием называется устойчивое агрегатное состояние вещества или его аллотропная модификация, при нормальных условиях ($T = 298 \text{ K}$, $P = 101,3 \text{ кПа}$).

ПРИМЕР 2. Стандартное состояние	Нестандартное состояние
H ₂ O (ж)	H ₂ O (г), H ₂ O (т)
C (гр)	C (алм.)
Br ₂ (ж)	Br ₂ (г)

Стандартное состояние вещества характеризуется *энтальпией его образования* $\Delta H^\circ f_{298}$. Для любого простого вещества в стандартном состоянии $\Delta H^\circ f_{298} = 0$. Для сложного вещества, находящегося в стандартном состоянии, значения $\Delta H^\circ f_{298}$ приведены в соответствующих справочниках термодинамических величин (также см. Приложение 4).

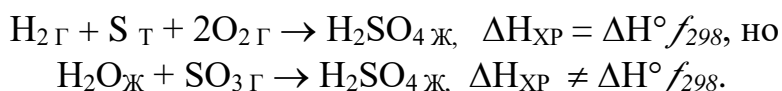
Чем больше стандартная энтальпия образования, тем менее устойчиво вещество при стандартных условиях. Чем более отрицательное значение имеет $\Delta H^\circ f_{298}$, тем более оно устойчиво.

ПРИМЕР 3. Состояние углерода в виде графита более устойчиво, чем в виде алмаза при стандартных условиях: $\Delta H^\circ f_{298} (C_{гр}) = 0$, а $\Delta H^\circ f_{298} (C_{алм}) = 2 \text{ кДж/моль}$. Следовательно, алмаз будет стремиться превратиться в графит при стандартных условиях.

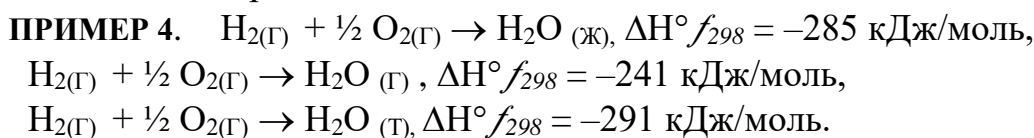
Большинство оксидов металлов характеризуются отрицательным значением энтальпий образования, в результате этого они легко окисляются на воздухе.

Тепловые эффекты могут характеризовать различные виды химических реакций. Различают: 1. Тепловые эффекты, сопровождающие химические реакции получения сложного вещества из простых, называются *энтальпией образования*. Если условия протекания реакции отнесены к стандартным условиям, тепловой эффект называется *стандартной энтальпией образования* $\Delta H^\circ f_{298}$ (Значения стандартных энтальпий образования приводятся в справочниках термодинамических величин и в Приложении 5).





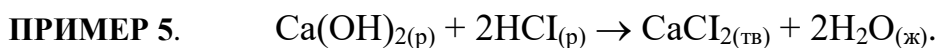
2. Тепловой эффект реакции фазового перехода также связан с понятием стандартного состояния вещества, поэтому любое изменение агрегатного состояния веществ сопровождается тепловым эффектом, поскольку на образование каждого из агрегатных состояний данного вещества затрачивается разное количество энергии.



3. Тепловые эффекты сложной химической реакции рассчитываются по разности между суммами энтальпий образования продуктов реакции и исходных веществ, с учетом стехиометрических коэффициентов уравнения.

$$\Delta\text{H}_{\text{ХР}} = \sum \Delta\text{H}^\circ f_{298} \cdot n_i - \sum \Delta\text{H}^\circ f_{298} \cdot m_i.$$

(продуктов реакции) (исходных веществ)

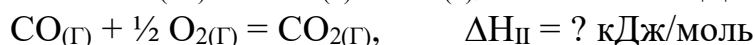


$$\Delta\text{H}_{\text{ХР}} = [\Delta\text{H}^\circ f_{298} \text{CaCl}_2(\text{тв}) + 2 \cdot \Delta\text{H}^\circ f_{298} \text{H}_2\text{O}(\text{ж})] + [\Delta\text{H}^\circ f_{298} \text{HCl}(\text{р}) + \Delta\text{H}^\circ f_{298} \text{Ca}(\text{OH})_2(\text{р})].$$

Тепловые эффекты сложной химической реакции складываются из тепловых эффектов ее отдельных стадий, они не зависят от хода процесса, но определяются начальным и конечным агрегатными состояниями реагирующих веществ и продуктов реакции.

Данное определение выражает закон Гесса и иллюстрируется следующим образом.

ПРИМЕР 6. Горение углерода в кислороде – сложная химическая реакция, состоящая из двух стадий. $\text{C}(\text{тв}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{Г}) = \text{CO}(\text{Г}), \Delta\text{H}_\text{I} = -110 \text{ кДж/моль}$



В целом $\text{C}(\text{тв}) + \text{O}_2(\text{Г}) = \text{CO}_2(\text{Г}), \Delta\text{H}_{\text{ХР}} = -393 \text{ кДж/моль}.$ Определить неизвестный тепловой эффект промежуточной стадии можно, пользуясь законом Гесса:

$$\Delta\text{H}_\text{I} + \Delta\text{H}_\text{II} = \Delta\text{H}_{\text{ХР}}, \text{ откуда}$$

$$\Delta\text{H}_\text{II} = \Delta\text{H}_{\text{ХР}} - \Delta\text{H}_\text{I} = -393 + 110 = -283 \text{ кДж/моль}.$$

Теплота сгорания топлива определяется по тепловому эффекту химической реакции, исходя из того, что $\Delta\text{H}_{\text{СГ}} = \Delta\text{H}_{\text{ХР}}/n$, где n – количество моль горючего вещества.

Теплота сгорания, это тепловой эффект образования, отнесенный к 1 моль горючего вещества, кДж/моль горючего.

Теплотворная способность – это теплота сгорания 1 кг или 1 м³ топлива.

Энтропия – мера беспорядка. Это функция состояния, независящая от пути протекания процесса, но определяемая агрегатным состоянием исходных веществ и продуктов реакции.

Для прохождения химической реакции необходимы следующие условия:
 1. Наличие активных неспаренных электронов внешнего уровня либо элек-

тронной пары и свободной АО. 2. Энергетическая выгода от прохождения реакции, то есть энергетический эффект. Фактор, определяющий эти возможности, называется мерой беспорядка или *энтропией*.

Химическая реакция, удовлетворяющая обоим условиям, – образование иона аммония из молекулы аммиака и иона водорода (рис. 6).



Вероятность прохождения данной реакции зависит от того, в какое место молекулы аммиака попадет при столкновении ион водорода.

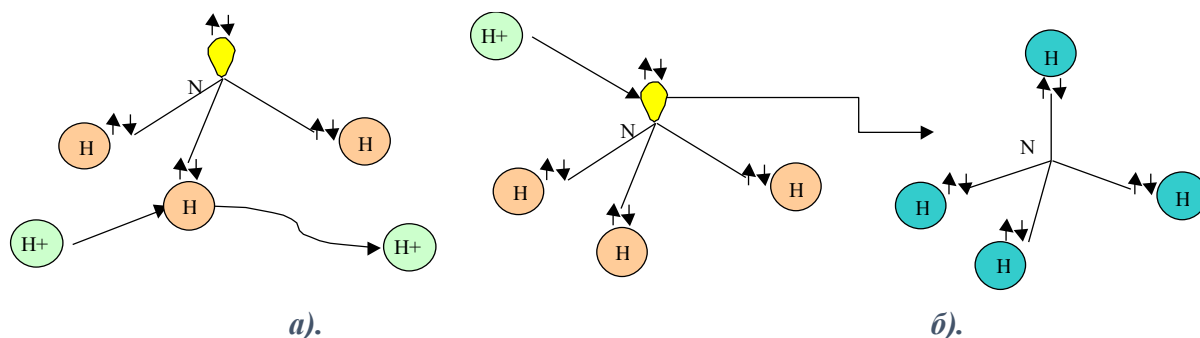


Рис. 6. Вероятность прохождения химической реакции

Если столкновение произойдет с одним из атомов водорода а), оно окажется упругим и реакции не произойдет. Если же ион водорода столкнется с электронной парой аммиака б), реакция осуществится по типу ДА связи.

Физический смысл меры беспорядка связан с условиями прохождения химической реакции, с вероятностью расположения частиц в пространстве (W), с их энергией. $S = f(W)$ или $S = R \ln W$, кДж/(моль·К), где R – универсальная газовая постоянная, характеризующая работу 1 моль вещества, кДж/(моль·К); W – термодинамическая вероятность, характеризующая вероятность расположения частиц в пространстве и их форму.

Величину термодинамической вероятности, упрощенно, можно определить числом перестановок частиц. Математически это связано с понятием факториала.

ПРИМЕР 7. Если имеется 3 частицы: 1 2 3, то число их перестановок в пространстве можно определить, как 3! раз, то есть $1 \cdot 2 \cdot 3 = 6$. Если же имеется N_A частиц, то число перестановок определится, как $6 \cdot 10^{23}!$ раз.

Понятно, что вероятность будет тем больше, чем ближе форма частиц к сферической, чем выше их кинетическая энергия. Таким условиям в большей степени удовлетворяют газообразные вещества, поэтому газы считают носителями энтропии.

Рост беспорядка в расположении частиц – процесс самопроизвольный. Этот факт подтверждают все процессы, происходящие в природе (жизнь – порядок, смерть – беспорядок; явления диффузии; поведение человека в транспорте и т.п.).

Если принять, что S_1 – энтропия исходного состояния системы, а S_2 – энтропия конечного состояния, то S_1 всегда стремится к S_2 . Поскольку S_2 – это

максимальное превращение, то можно сказать, что при самопроизвольном процессе энтропия стремится к своему максимуму $S \rightarrow S_{\max}$.

Т.о. II –ой закон термодинамики говорит о том, что в изолированной системе самопроизвольный процесс сопровождается ростом энтропии $S \rightarrow S_{\max}$ или $\Delta S > 0$.

В момент достижения максимального значения энтропии система достигла своего равновесия, и ее $\Delta S = S_2 - S_1 = 0$.

В отличие от энтальпии образования, энтропия простого вещества может быть рассчитана по значениям Q и T . Эта зависимость выводится из понятия коэффициента полезного действия при работе тепловой машины: $S = Q / T$, или $\Delta S = \Delta Q / T$.

При стандартных условиях значения S°_{f298} для сложных веществ приведены в справочных таблицах (Приложение 5). Для простых веществ, при н.у., S°_{f298} **не равна 0**, поскольку отсутствие теплового движения молекул можно наблюдать лишь при абсолютном нуле. В случае химических реакций изменение энтропии рассчитывается по разности между суммами энтропий образования, с учетом коэффициентов уравнения.

$$\Delta S_{\text{XP}} = \sum S^\circ_{f298} \cdot n_i - \sum S^\circ_{f298} \cdot m_j.$$

продуктов реакции исходных веществ.

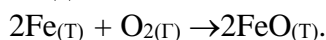
Если химическая реакция протекает в газовой фазе, определить ее направление при стандартных условиях можно по знаку изменения энтропии. Реакция протекает в прямом направлении, если число молей газа увеличивается.

ПРИМЕР 8.

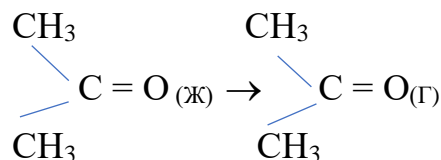
$N_{2\text{г}} + 3H_{2\text{г}} \rightarrow 2NH_{3\text{г}}$, $\Delta S < 0$, реакция обратная, $N_{2\text{г}} + 2O_{2\text{ж}} \rightarrow 2NO_{2\text{г}}$, $\Delta S > 0$, реакция прямая.

В природе протекают два конкурирующих процесса: процесс кристаллизации, то есть образование плотных упорядоченных структур, экономичных с энергетической точки зрения (поскольку при их образовании тепло выделяется), с одной стороны, и процесс нарушения порядка, то есть стремление к максимальной энтропии, с другой стороны. Однако не все реакции, сопровождающиеся выделением тепла, самопроизвольны, так же как рост энтропии во многих гетерофазных процессах не является критерием их самопроизвольности.

ПРИМЕР 9. Испарение ацетона – процесс самопроизвольный при нормальных условиях, хотя является эндотермической реакцией, сопровождающейся ростом энтропии. В то же время реакция окисления железа кислородом воздуха – также процесс самопроизвольный, но сопровождается снижением энтропии, так как число молей газа уменьшается с выделением тепла:



Это приводит к выводу, что для оценки самопроизвольности процесса необходимо объединить оба этих параметра. Параметр, объединяющий обе



функции состояния и являющийся универсальным критерием самопроизвольности протекания химических реакций, при постоянном давлении, **называется энергией Гиббса.**

Энергия Гиббса – это та энергия, которая направлена против течения химических реакций, то есть на их торможение, поэтому имеет знак, противоположный совершению работы:

$$-\Delta G = A; \quad A = P \cdot \Delta V = Q - \Delta U = -(\Delta U - Q) \text{ или } -\Delta G = -(\Delta U - Q),$$

а с учетом произведенных замен знака, при постоянном давлении, получим, что

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S [1].$$

Реакция считается самопроизвольной, если значение ΔG – отрицательно. Изменение энергии Гиббса, рассчитанное при стандартных условиях, называется **изобарно-изотермическим потенциалом ΔG°_{f298} .**

Величину **изобарно-изотермического потенциала** можно рассчитать по разности между суммами ΔG продуктов реакции и исходных веществ.

$$\Delta G_{\text{XP}} = \sum \Delta G^{\circ}_f \cdot n_i \text{ (продуктов реакции)} - \sum \Delta G^{\circ}_f \cdot m_i \text{ (исходных веществ)}$$

ΔG°_f – является функцией температуры. Изменение энергии Гиббса в зависимости от температуры учитывается уравнением Гиббса.

$\Delta G^{\circ}_{fT} = \Delta H^{\circ}_{f298} - 298 \cdot \Delta S^{\circ}_{f298}$, а для простого вещества $\Delta G^{\circ}_{f298} = 0$. Определить энергию Гиббса [1] для любой химической реакции можно по уравнению, которое называется **уравнением изотермы химической реакции.**

$$\Delta G_f = \Delta G^{\circ}_{f298} + RT \cdot \ln K.$$

При наступлении равновесия $\Delta G_f = 0$, поэтому $\Delta G^{\circ}_{f298} + RT \cdot \ln K = 0$, следовательно, $\Delta G^{\circ}_f = -R T \ln K$. Данное уравнение позволяет также определить значение константы равновесия химической реакции по величине изобарно-изотермического потенциала.

Для определения направления протекания многих химических реакций достаточно оценить знак ΔG так:

- при $\Delta H > 0, \Delta S > 0$, реакция самопроизвольна ($\Delta G < 0$) при $\uparrow T$.
- при $\Delta H > 0, \Delta S < 0$, реакция обратная ($\Delta G > 0$) при любой T .
- при $\Delta H < 0, \Delta S > 0$, реакция самопроизвольна ($\Delta G < 0$) при любой T .
- при $\Delta H < 0, \Delta S < 0$, реакция самопроизвольна ($\Delta G < 0$) при $\downarrow T$.

Задания к разделу 7.1

Пользуясь таблицами термодинамических величин (Приложение 5), рассчитайте стандартную энтальпию реакций и установите, являются ли реакции экзо- или эндотермическими, предварительно подберите коэффициенты.

1	$\text{HF}_{\Gamma} + \text{U}_{\Gamma} = \text{UF}_{4\text{K}} + \text{H}_{2\Gamma};$	13	$\text{CS}_{2\text{Ж}} + \text{O}_{2\Gamma} = \text{CO}_{2\Gamma} + \text{SO}_{2\Gamma};$
2	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_{3\text{K}} = \text{Al}_2\text{O}_{3\text{K}} + \text{SO}_{3\Gamma};$	14	$\text{FeO}_{\text{K}} + \text{CO}_{\Gamma} = \text{Fe}_{\text{K}} + \text{CO}_{2\Gamma};$
3	$\text{SO}_{2\Gamma} + \text{H}_2\text{S}_{\Gamma} = \text{S}_{\text{K}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{Ж}};$	15	$\text{CaO}_{\text{K}} + \text{CO}_{2\text{K}} = \text{CaCO}_{3\text{K}};$
4	$\text{P}_{\text{K}} + \text{CaO}_{\text{K}} = \text{P}_2\text{O}_{5\text{K}} + \text{Ca}_{\text{K}};$	16	$\text{Fe}_3\text{O}_{4\text{K}} + \text{H}_{2\Gamma} = \text{FeO}_{\text{K}} + \text{H}_2\text{O}_{\Gamma};$
5	$\text{NiO}_{\text{K}} + \text{Al}_{\text{K}} = \text{Ni}_{\text{K}} + \text{Al}_2\text{O}_{3\text{K}};$	17	$\text{N}_2\text{H}_{4\Gamma} + \text{O}_{2\Gamma} = \text{N}_{2\Gamma} + 2\text{H}_2\text{O}_{\Gamma};$
6	$\text{CuO}_{\text{K}} + \text{C}_{\text{K}} = \text{Cu}_{\text{K}} + \text{CO}_{\Gamma};$	18	$\text{AgNO}_{3\text{K}} = \text{Ag}_{\text{K}} + \text{NO}_{2\Gamma} + \text{O}_{2\Gamma};$
7	$\text{CaCO}_{3\text{K}} = \text{CaO}_{\text{K}} + \text{CO}_{2\Gamma};$	19	$\text{Fe}_2\text{O}_{3\text{K}} + \text{H}_{2\Gamma} = \text{Fe}_3\text{O}_{4\text{K}} + \text{H}_2\text{O}_{\Gamma};$

8	$C_K + BaO_K = CO_{2K} + Ba_K;$	20	$PbS_K + O_{2Г} = PbO_K + SO_{2Г};$
9	$CuO_K + C_K = Cu_K + CO_{Г};$	21	$Fe_3O_{4K} + CO_{Г} = FeO_K + CO_{2Г};$
10	$ZnS_K + O_{2Г} = ZnO_K + SO_{2Г};$	22	$H_2O_{Г} + Fe_K = H_{2Г} + Fe_3O_{4K};$
11	$Fe_2O_{3K} + CO_{Г} = Fe_3O_{4K} + CO_{2Г};$	23	$CuCl_{2K} + H_2O_{Г} = CuO_K + HCl_{Г};$
12	$S_{Cl6K} + Na_K = S_K + NaCl_K;$	24	$Fe_3O_{4K} + C_K = FeO_K + CO_{Г};$

По термохимическим уравнениям установите, являются ли реакции экзо- или эндотермическими, и рассчитайте стандартную энтальпию образования продуктов.

25	$2Al_2O_{3K} + 6SO_{2Г} + 3O_{2Г} = 2Al_2(SO_4)_{3K};$	-1750 кДж;
26	$2CuO_K + 4NO_{2Г} + O_{2Г} = 2Cu(NO_3)_{2K};$	-440 кДж;
27	$4NO_{2Г} + O_{2Г} + 2H_2O_{Ж} = 4HNO_{3Ж};$	-256 кДж;
28	$2H_2O_{Ж} + 2SO_{2Г} + O_{2Г} = 2H_2SO_{4Ж};$	-462 кДж;
29	$H_2O_{Г} + CO_{2Г} + 2CuO_K = (CuOH)_2CO_{3K};$	-101 кДж;
30	$2PbO_K + 4NO_{2Г} + O_{2Г} = 2Pb(NO_3)_{2K};$	-588 кДж;
31	$Na_2O_K + 2SO_{3K} + H_2O_{Ж} = 2NaHSO_{4K};$	-650 кДж;
32	$2NH_3_{Г} + SO_{3Г} + H_2O_{Г} = (NH_4)_2SO_{4K};$	-451 кДж;
33	$Na_2O_K + 2CO_{2Г} + H_2O_{Ж} = 2NaHCO_{3K};$	-338 кДж;
34	$Na_2O_K + SO_{2Г} + S_K = Na_2SO_3S_K;$	-402 кДж;
35	$4KOH_K + P_4O_{10K} + 2H_2O_{Ж} = 4KH_2PO_{4K};$	-1020 кДж;
36	$Ca(OH)_{2K} + H_3PO_{4Ж} = CaHPO_4 \cdot 2H_2O_K;$	-151 кДж;
37	$CaO_K + 3C_K = CaC_{2K} + CO_{Г}$	+460 кДж;
38	$C_{Г} + \frac{1}{2}O_{2Г} = CO_{Г}$	-110 кДж;
39	$Pb_K + \frac{1}{2}O_{2Г} = PbO_K$	-219 кДж;
40	$H_2O_{Г} + CO_{2Г} + 2CuO_K = (CuOH)_2CO_{3K};$	-101 кДж;
41	$4As_K + 3O_{2Г} = 2As_2O_{3K}$	-1328 кДж;
42	$As_2O_{3K} + O_{2Г} = As_2O_{5K}$	-261 кДж.

По заданным термохимическим уравнениям рассчитайте стандартную энтальпию реакций образования указанных сложных веществ.

43	I. $4As_K + 3O_{2Г} = 2As_2O_{3K}$	-1328 кДж	As ₂ O ₅
	II. $As_2O_{3K} + O_{2Г} = As_2O_{5K}$	-261 кДж	
44	I. $2C_K + O_{2Г} = 2CO_{Г}$	-220 кДж	COF ₂
	II. $CO_{Г} + F_{2Г} = COF_{2Г}$	-525 кДж	
45	I. $2Cr_K + 3F_{2Г} = 2CrF_{3K}$	-2224 кДж	CrF ₂
	II. $2CrF_{3K} + Cr_K = 2CrF_{2K}$	-38 кДж	
46	I. $2P_K + 3Cl_{2Г} = 2PCl_{3Г}$	-574 кДж	PCl ₅
	II. $PCl_{5Г} = PCl_{3Г} + Cl_{2Г}$	+88 кДж	
47	I. $2Pb_K + O_{2Г} = 2PbO_K$	-438 кДж	PbO ₂
	II. $2PbO_{2K} = 2PbO_K + O_{2Г}$	+116 кДж	
48	I. $Zr_K + ZrCl_{4Г} = 2ZrCl_{2Г}$	+215 кДж	ZrCl ₂
	II. $Zr_K + 2Cl_{2Г} = ZrCl_{4Г}$	-867 кДж	
49	I. $2As_K + 3F_{2Г} = 2AsF_{3Г}$	-1842 кДж	AsF ₅
	II. $AsF_{5Г} = AsF_{3Г} + F_{2Г}$	+317 кДж	
50	I. $2ClF_{5Г} = Cl_2F_{6Г} + 2F_{2Г}$	+152 кДж	Cl ₂ F ₆
	II. $Cl_{2Г} + 5F_{2Г} = 2ClF_{5Г}$	-478 кДж	
51	I. $Ce_K + O_{2Г} = CeO_{2K}$	-1090 кДж	Ce ₂ O ₃
	II. $3CeO_{2K} + Ce_K = 2Ce_2O_{3K}$	-332 кДж	

52	I. $\text{CuCl}_{2\text{К}} + \text{Cu}_{\text{К}} = 2\text{CuCl}_{\text{К}}$ II. $\text{Cu}_{\text{К}} + \text{Cl}_{2\text{Г}} = \text{CuCl}_{2\text{К}}$	-56 кДж -216 кДж	CuCl
53	I. $\text{HgBr}_{2\text{К}} + \text{Hg}_{\text{Ж}} = \text{Hg}_2\text{Br}_{2\text{К}}$ II. $\text{HgBr}_{2\text{К}} = \text{Hg}_{\text{Ж}} + \text{Br}_{2\text{Ж}}$	-38 кДж +169 кДж	Hg_2Br_2
54	I. $\text{Ir}_{\text{К}} + 2\text{S}_{\text{К}} = \text{IrS}_{2\text{К}}$ II. $2\text{IrS}_{2\text{К}} = \text{Ir}_2\text{S}_{3\text{К}} + \text{S}_{\text{К}}$	-144 кДж +43 кДж	Ir_2S_3
55	I. $\text{C}_{\text{К}} + \text{O}_{2\text{Г}} = \text{CO}_{2\text{Г}}$ II. $\text{CH}_{4\text{Г}} + 2\text{O}_{2\text{Г}} = 2\text{H}_2\text{O}_{\text{Ж}} + \text{CO}_{2\text{Г}}$ III. $\text{H}_{2\text{Г}} + \frac{1}{2}\text{O}_{2\text{Г}} = \text{H}_2\text{O}_{\text{Ж}}$	-393,5кДж -890,3кДж -285,8кДж	CH_4
56	I. $\text{Ca}_{\text{К}} + \frac{1}{2}\text{O}_{2\text{Г}} = \text{CaO}_{\text{К}}$ II. $\text{H}_{2\text{Г}} + \frac{1}{2}\text{O}_{2\text{Г}} = \text{H}_2\text{O}_{\text{Ж}}$ III. $\text{CaO}_{\text{К}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{Ж}} = \text{Ca}(\text{OH})_{2\text{К}}$	-635,6кДж -286 кДж -65,0 кДж	$\text{Ca}(\text{OH})_2$
57	I. $\text{C}_{\text{К}} + \text{O}_{2\text{Г}} = \text{CO}_{2\text{Г}}$ II. $\text{H}_{2\text{Г}} + \frac{1}{2}\text{O}_{2\text{Г}} = \text{H}_2\text{O}_{\text{Г}}$ III. $\text{C}_2\text{H}_{4\text{Г}} + 3\text{O}_{2\text{Г}} = 2\text{CO}_{2\text{Г}} + 2\text{H}_2\text{O}_{\text{Г}}$	-393,5кДж -242 кДж -1323 кДж	C_2H_4
58	I. $\text{C}_{\text{К}} + \text{O}_{2\text{Г}} = \text{CO}_{2\text{Г}}$ II. $2\text{Mg}_{\text{К}} + \text{O}_{2\text{Г}} = 2\text{MgO}_{\text{К}}$ III. $2\text{MgO}_{\text{К}} + \text{CO}_{2\text{Г}} = \text{MgCO}_{3\text{К}}$	-393,5кДж -1202 кДж -117,7кДж	MgCO_3
59	I. $\text{MnO}_{2\text{К}} + 2\text{C}_{\text{К}} = \text{Mn}_{\text{К}} + 2\text{CO}_{\text{Г}}$ II. $\text{C}_{\text{К}} + \frac{1}{2}\text{O}_{2\text{Г}} = \text{CO}_{\text{Г}}$	+293 кДж -110 кДж	MnO_2
60	I. $\text{B}_2\text{O}_{3\text{К}} + 3\text{Mg}_{\text{К}} = 2\text{B}_{\text{К}} + 3\text{MgO}_{\text{К}}$ II. $\text{Mg}_{\text{К}} + \frac{1}{2}\text{O}_{2\text{Г}} = \text{MgO}_{\text{К}}$	-531 кДж -601 кДж	B_2O_3
61	I. $\text{SiO}_{2\text{К}} + 2\text{Mg}_{\text{К}} = \text{Si} + 2\text{MgO}_{\text{К}}$ II. $\text{Mg}_{\text{К}} + \frac{1}{2}\text{O}_{2\text{Г}} = \text{MgO}_{\text{К}}$	-290 кДж -601 кДж	SiO_2
62	I. $3\text{Mg}_{\text{К}} + 2\text{NH}_{3\text{Г}} = \text{Mg}_3\text{N}_{2\text{К}} + 3\text{H}_2$ II. $\frac{1}{2}\text{N}_{2\text{Г}} + \frac{3}{2}\text{H}_{2\text{Г}} = \text{NH}_{3\text{Г}}$	-369 кДж -46 кДж	Mg_3N_2
63	I. $\text{Al}_{\text{К}} + 3\text{H}_2\text{S}_{\text{Г}} = \text{Al}_2\text{S}_{3\text{К}} + 3\text{H}_2$ II. $\text{H}_{2\text{Г}} + \text{S}_{\text{К}} = \text{H}_2\text{S}_{\text{Г}}$	-446 кДж -21 кДж	Al_2S_3
64	I. $2\text{Al}_{\text{К}} + 2\text{NH}_{3\text{Г}} = 2\text{AlN}_{\text{К}} + 3\text{H}_{2\text{Г}}$ II. $\frac{1}{2}\text{N}_{2\text{Г}} + \frac{3}{2}\text{H}_{2\text{Г}} = \text{NH}_{3\text{Г}}$	-544 кДж -46 кДж	AlN
65	I. $8\text{Al}_{\text{К}} + 3\text{Fe}_3\text{O}_{4\text{К}} = 4\text{Al}_2\text{O}_{3\text{К}} + 8\text{Fe}$ II. $\text{Al}_{\text{К}} + \frac{3}{2}\text{O}_{2\text{Г}} = \text{Al}_2\text{O}_{3\text{К}}$	-3346 кДж -1675 кДж	Fe_3O_4
66	I. $2\text{Al}_2\text{O}_{3\text{К}} + 9\text{C}_{\text{К}} = \text{Al}_4\text{C}_{3\text{К}} + 6\text{CO}_{\text{Г}}$ II. $\text{C}_{\text{К}} + \frac{1}{2}\text{O}_{2\text{Г}} = \text{CO}_{\text{Г}}$ III. $\text{Al}_{\text{К}} + \frac{3}{2}\text{O}_{2\text{Г}} = \text{Al}_2\text{O}_{3\text{К}}$	+2482кДж -110 кДж -1675 кДж	Al_4C_3
67	I. $\text{SO}_{2\text{Г}} + 2\text{H}_2\text{S}_{\text{Г}} = 3\text{S}_{\text{К}} + 2\text{H}_2\text{O}_{\text{Ж}}$ II. $\text{S}_{\text{К}} + \text{O}_{2\text{Г}} = \text{SO}_{2\text{Г}}$ III. $\text{H}_{2\text{Г}} + \frac{1}{2}\text{O}_{2\text{Г}} = \text{H}_2\text{O}_{\text{Ж}}$	-234 кДж -297 кДж -286 кДж	H_2S
68	I. $2\text{ZnS}_{\text{К}} + 3\text{O}_{2\text{Г}} = 2\text{ZnO}_{\text{К}} + 3\text{SO}_{2\text{Г}}$ II. $\text{SO}_{2\text{Г}} + \text{O}_{2\text{Г}} = \text{SO}_{3\text{Г}}$ III. $\text{ZnSO}_{4\text{К}} = \text{ZnO}_{\text{К}} + \text{SO}_{3\text{Г}}$	-890 кДж -197 кДж +234 кДж	ZnSO_4

7.2. Химическая кинетика

Химическая кинетика – наука о скоростях и механизмах протекания химических реакций.

Поскольку химическая реакция – это процесс перехода системы из одного состояния в другое, то естественно, что он всегда протекает во времени. С практической точки зрения мы можем быть заинтересованы как в *ускорении* прохождения химических процессов, например, при строительстве дорог, так

и в максимальном их *замедлении*, в случае коррозии металлов. Производственные же процессы, как правило, стараются проводить при *оптимальных* значениях скоростей. **Таким образом, без знания основных законов химической кинетики невозможно создавать химическую аппаратуру и научно обоснованно управлять химическими реакциями и отдельным их стадиями.**

Понятие скорость характеризуется изменением какой либо величины в единицу времени. Чтобы определить скорость химической реакции, необходимо отметить количество реагирующего вещества в данном реакционном пространстве (c_1) в данный момент времени (τ_1), а затем через определенный промежуток времени ($\Delta\tau$) определить, на какую величину изменилось это количество вещества (Δc).

Таким образом, $\Delta c = c_2 - c_1$ – изменение количества реагирующего вещества от c_1 до c_2 за промежуток времени от τ_1 до τ_2 , который определяется значением $\Delta\tau = \tau_2 - \tau_1$, где τ_2 – конечное время, c_2 – конечная концентрация.

Отношение $\Delta c / \Delta\tau$ будет выражать среднюю скорость протекания химической реакции: $v_{\text{ср.}} = \Delta c / \Delta\tau$. Значение средней скорости будет тем точнее, чем меньший промежуток времени $\Delta\tau$ будет выбран для расчета скорости.

$$v = \lim_{\Delta\tau \rightarrow 0} \frac{\Delta c}{\Delta\tau}$$

Истинное значение скорости химической реакции можно определить выражением, которое представляет собой производную количества реагирующего вещества по времени. Полученная величина называется мгновенной скоростью, а сама производная может иметь знак “+” или “–” в зависимости от того, концентрация какого вещества стоит под знаком дифференциала: если скорость определяется относительно продуктов реакции – «+», так как их количество возрастает, если относительно исходных веществ – «–», так как их количество убывает.

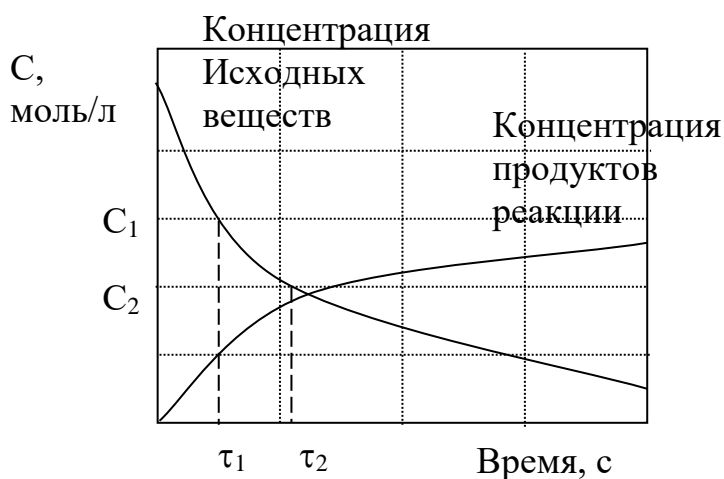


Рис. 7. Скорость химической реакции

Итак: скорость химической реакции характеризуется изменением концентрации реагирующих веществ в единицу времени (рис. 7).

Закон действующих масс – основной закон химической кинетики.

Химическая реакция, под которой понимают превращение веществ, является результатом столкновения частиц (ато-мов, молекул, ионов, радикалов и

т.п.). Очевидно, что чем больше частиц содержится в данном реакционном объеме, тем чаще возможны их столкновения и тем более эти столкновения вероятны.

Если реакции происходят в жидкой среде, количества реагирующих (сталкивающихся) частиц могут быть выражены в различных единицах измерения и отнесены к общему объему или массе реакционной смеси. В любом случае, полученные соотношения представляют собой концентрацию реагирующих веществ. Чем выше концентрация частиц вещества, тем выше вероятность их столкновения и, следовательно, выше вероятность осуществления химической реакции между ними.

Пусть два вещества А и В реагируют друг с другом по схеме



где a , b , c и d – стехиометрические коэффициенты данного уравнения. Для образования веществ C и D , в соответствии со схемой, необходимо, чтобы в какой-то момент времени в какой-либо точке пространства одновременно произошло столкновение “ a ” частиц вещества A и “ b ” частиц вещества B .

Вероятность столкновения реагирующих веществ будет определяться вероятностями их одновременного появления в данной точке, а, следовательно, она должна быть пропорциональна произведению этих вероятностей или произведению концентраций.

$$\vec{v} \sim \underbrace{[A] \cdot [A] \dots [A]}_a \cdot \underbrace{[B] \dots [B] \cdot [B]}_b = [A]^a \cdot [B]^b,$$

где \vec{v} – скорость прямой реакции, a и b – количество частиц A и B , соответственно, которые должны одновременно столкнуться для того, чтобы химическая реакция имела место. $[A]$, $[B]$ – равновесные концентрации исходных веществ A и B .

Аналогичное выражение можно вывести для прохождения обратной реакции:

$$\vec{v} \sim \underbrace{[C] \cdot [C] \dots [C]}_c \cdot \underbrace{[D] \dots [D] \cdot [D]}_d = [C]^c \cdot [D]^d,$$

где \vec{v} – скорость обратной реакции, c и d – количество частиц C и D , соответственно, которые должны одновременно столкнуться для того, чтобы химическая реакция имела место. $[C]$, $[D]$ – концентрации продуктов реакции C и D .

Полученные выражения количественно устанавливают основной закон химической кинетики. Поскольку в химических процессах мы чаще имеем дело с конкретными массами веществ, выведенная закономерность называется *законом действующих масс*.

Скорость химической реакции пропорциональна концентрациям реагирующих веществ, взятых в степенях, соответствующих их стехиометрическим коэффициентам.

Для расчетных целей полученные выражения закона действующих масс преобразуются к виду:

$$\vec{v} = \bar{k} [A]^a \cdot [B]^b \text{ – для прямой реакции,}$$

$$\bar{v} = \bar{k} [C]^c \cdot [D]^d - \text{ для обратной реакции,}$$

где \bar{k} , \bar{k} – коэффициенты пропорциональности, соответственно, прямой и обратной реакций, называемые константами скоростей химических реакций. В общем случае, константа скорости зависит от термодинамических параметров, особенностей строения атомов и молекул, но не зависит от концентрации реагирующих веществ и времени. Последовательный учет всех факторов, которые влияют на константу скорости реакции, позволяет глубже понять ее смысл.

Всякая система самопроизвольно стремится к такому состоянию, в котором она обладает минимальным запасом энергии при данных условиях, такое состояние и называют *равновесным*. Любое изменение расстояния между частицами выводит систему из равновесия и требует затрат энергии. Так, при сближении частиц повышается энергия сил отталкивания, а при удалении частиц друг от друга – возрастает энергия сил кулоновского притяжения.

Общая энергия системы, которая соответствует энергии связи, и есть **энтальпия образования данного вещества** при н.у. (ΔH_f°). В общем случае, энтальпия – это энергетический запас вещества или смесей веществ при данных условиях.

Момент сближения частиц характеризуется **переходным или активированным состоянием**.

Переходное состояние частицы неустойчиво и длится доли секунды. Это время необходимо частице для перехода в новое состояние равновесия. Если энергия молекулы АВ, определяемая, как энтальпия ее образования ($\Delta H_f^\circ_{AB}$), окажется меньше затраченной (E_A), состояние нового равновесия будет устойчивым и АВ будет существовать. В противном случае, переходное состояние вернется к исходному положению A_2 и B_2 и новое вещество не образуется.

Следовательно, для образования нового вещества исходные частицы сначала должны выйти из устойчивого исходного состояния, то есть повысить свою энергию на величину разности между суммарными энергиями их конечного и исходного состояний, то есть на **величину энергии активации (E_A)**.

Энергия активации – это та минимальная энергия, которая необходима частицам для выведения их из равновесия и перехода в активное состояние.

Процесс образования продуктов реакции можно характеризовать изменением энтальпий исходного и конечного состояний с помощью графика. Пусть потенциальная энергия каждой системы: исходной, состоящей из молекул A_2 и B_2 , и конечной – $2AB$ описывается кривыми изменения суммарных потенциальных энергий.

Исходное состояние взаимодействующих молекул характеризуется определенным суммарным значением энтальпии образования H_2 , которое соответствует суммарной потенциальной энергии данной системы (рис. 8.).

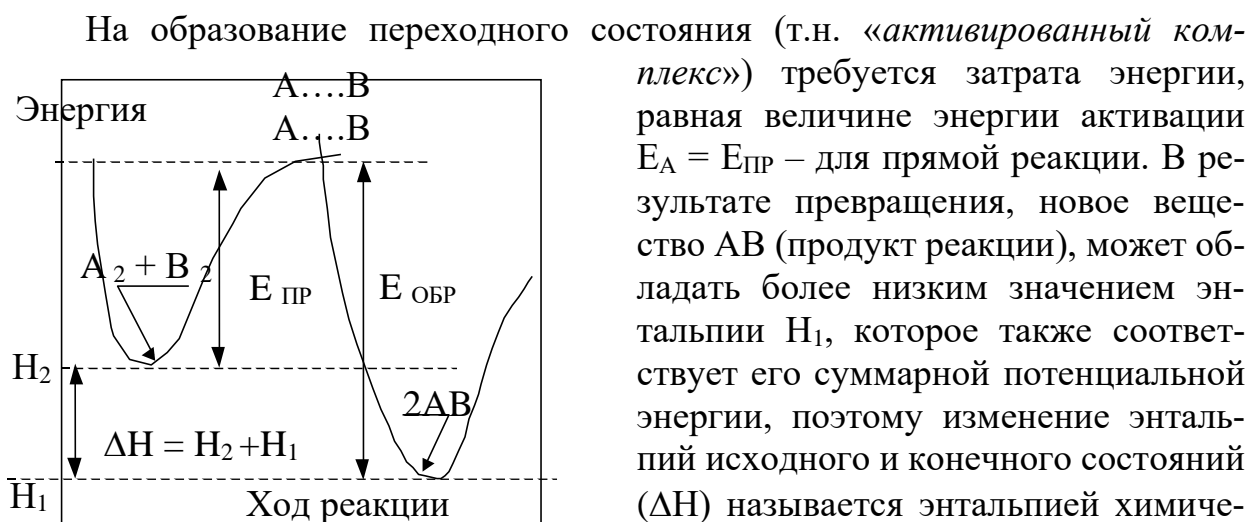


Рис. 8. Изменение энергии активации

Соответственно, если реакция обратима, как в большинстве производственных процессов, она может пойти в обратном направлении. В этом случае затраты энергии на образование активированного комплекса будут характеризоваться другой величиной энергии активации – $E_A = E_{\text{ОБР}}$, а изменение энтальпии равно по величине энтальпии прямой реакции, но обратно ей по знаку. По графику видно, что ΔH также можно рассчитать по разности величин энергий активации прямой и обратной реакций:

$$\Delta H = E_{\text{ОБР}} - E_{\text{ПР}}$$

Влияние температуры на скорость химической реакции впервые установил Вант-Гофф. **Правило Вант-Гоффа** гласит, что **при повышении температуры на каждые 10 ° скорость химической реакции возрастает в 2-4 раза**. Это правило не является строгим, но с помощью теории Аррениуса его справедливость впоследствии была доказана.

$$v_{t1}/v_{t2} = \gamma^{(t2-t1)/10}, \quad k_{t+10}/k_t = \gamma \sim 2-4,$$

где γ – температурный коэффициент.

Данный закон выведен экспериментальным путем для небольшого интервала температур, но часто находит применение в технике. Так в химической кинетике доказывается, что не все частицы, участвующие в химической реакции, способны образовывать новые вещества.

ПРИМЕР 10. При образовании HJ из молекул H_2 и J_2 , находящихся в газообразном состоянии при $T = 700 \text{ K}$ и $P = 101,3 \text{ кПа}$, в 1 см^3 за одну секунду может произойти $2 \cdot 10^{28}$ столкновений молекул. То есть реакция должна произойти мгновенно. Расчет скорости показывает, что теоретически скорость реакции должна соответствовать образованию $1,11 \cdot 10^{11}$ моль вещества в 1 см^3 за 1 секунду. Реально же она протекает в $0,9 \cdot 10^{14}$ раз медленнее.

Согласно закону распределения **Максвелла–Больцмана** все частицы, находящиеся в реакционном пространстве, распределяются по энергиям в соответствии с приближенным графиком (рис. 9).

Пусть z_i – число частиц с заданным значением энергии, а

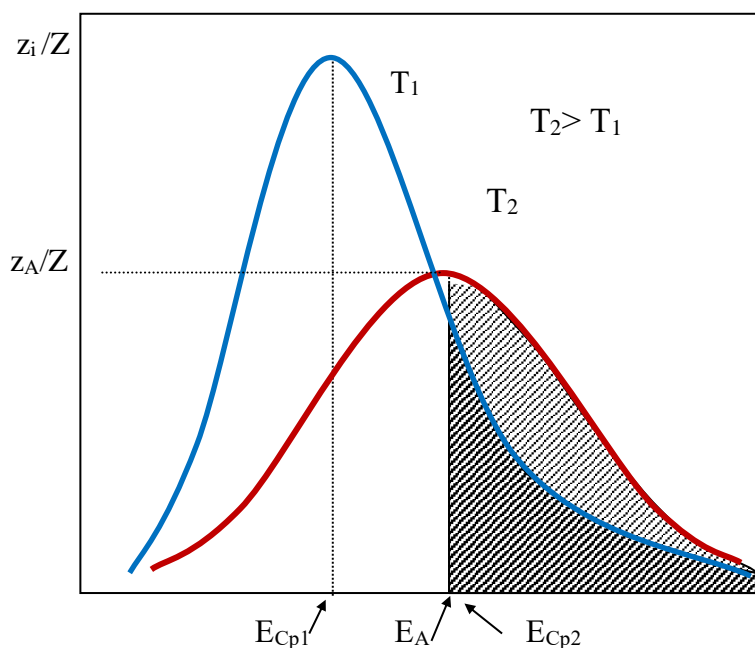


Рис. 9. Распределение Максвелла-Больцмана

ная доля молекул.

Вероятность достижения молекулами энергии, превышающей значение E_A , невелика при низких значениях температур (T_1) и рассчитывается как отношение доли молекул, имеющих энергию активации z_A , к общему числу частиц Z .

Заштрихованная область соответствует доле частиц, обладающих энергией, не меньшей, чем энергия активации. Данные графика свидетельствуют о том, что при низких температурах доля частиц, обладающих энергией, превышающей энергию активации незначительна, а при повышении температуры величина средней энергии частиц может достигать значения энергии активации.

Одно из важных положений химической кинетики состоит в том, что в химической реакции могут принять участие только активные частицы, то есть те, которые обладают энергией, превышающей значение энергии активации. Остальные же в реакцию не вступают. Закон Максвелла–Больцмана позволяет рассчитать количество активных частиц: $z_A = Z \cdot \exp(-E_A/RT)$.

С повышением температуры число активных частиц возрастает, а следовательно, число активных столкновений, приводящих к химической реакции, увеличивается, поэтому скорость ее также возрастает. Причем данное правило характерно как для скорости прямой, так и для скорости обратной химических реакций.

Энергия активации – это энергетический барьер, который должны преодолеть частицы для образования новых веществ. Чем выше величина этого барьера, тем труднее его преодолеть, тем выше требуется поднять температуру реакции.

Способность к осуществлению многих химических реакций зависит от величины энергетического барьера. Для образования новых соединений атомы

z_i/Z – доля частиц с заданным значением энергии от общего количества частиц (Z);

T_1, T_2 – температура реакции, К, где

$T_1 < T_2$;

E_{cp1} и E_{cp2} – средние значения энергии частиц при данных значениях T_i , которым соответствует наибольшая доля реагирующих частиц.

На кривой распределения энергий частиц, участвующих в реакции, имеется максимум, которым обладает значитель-

или молекулы должны преодолеть этот энергетический барьер, называемый энергией активации. Величина ее зависит от особенностей строения самих веществ и внешних термодинамических факторов.

ПРИМЕР 11. Не происходит образования молекулы воды из водорода и кислорода, самовозгорания древесины на воздухе при нормальной температуре (или окисления целлюлозы до углекислого газа и воды) и т.п.

При комнатной температуре обычно происходят лишь те реакции, энергия активации которых не превышает значений 60 – 105 кДж/моль. Если значение $E_A < 60$ кДж/моль, скорость реакций чрезвычайно высока, если же $E_A < 105$ кДж/моль – реакция при комнатной температуре крайне замедлена, при $E_A > 150$ кДж/моль – реакция маловероятна.

Поскольку $v \sim [A] \cdot [B]$, а коэффициентом пропорциональности является k , то именно она и должна учитывать долю активных столкновений частиц, приводящих к химическому взаимодействию, $k = f(z^\circ)$, то есть:

$$k = P \cdot Z \cdot e^{\frac{E_A}{RT}},$$

где $P \cdot Z = k_0$ – коэффициент пропорциональности, постоянная Аррениуса.

$$k = k_0 \cdot e^{\frac{E_A}{RT}}$$

Данное уравнение носит название **уравнения Аррениуса**. Величина z_A входит в значение константы скорости химической реакции, определяя ее зависимость от температуры для прямой и обратной реакции, соответственно, в виде:

$$\vec{k} = \vec{k}_0 \cdot e^{\frac{\vec{E}_A}{RT}}; \quad \overleftarrow{k} = \overleftarrow{k}_0 \cdot e^{\frac{\overleftarrow{E}_A}{RT}}$$

Для осуществления химических реакций, энергия активации которых превышает указанное значение, требуется увеличение кинетической энергии реагирующих частиц либо изменение схемы технологического процесса. Первое осуществляется, как правило, путем изменения термодинамических параметров: T , P , V или концентрации, второе – путем введения веществ, ускоряющих химические реакции – **катализаторов** или тормозящих нежелательные процессы – **ингибиторов**.

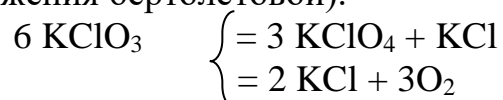
Типы химических реакций.

Все типы химических реакций можно подразделить на **простые и сложные**. К простым – относят реакции, в которых происходит обычное столкновение молекул, приводящее к образованию нового вещества. Сложные подразделяются на:

- **последовательные**, где одна реакция предшествует другой (реакции, лежащие в основе выплавки стали):



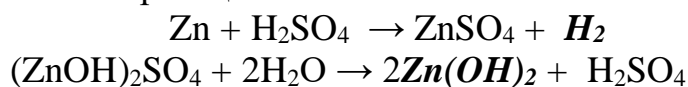
- **параллельные**, идущие в одну сторону, но протекающие одновременно (реакция разложения бертолетовой):



- **сопряженные**, в которых одна реакция идет только в присутствии другой:

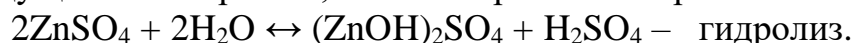


вспомогательная реакция $2\text{ZnSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{ZnOH})_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$
механизм протекания реакции:



Цинк вступает в химическую реакцию с водой при нормальных условиях только в присутствии соли сульфата цинка, поскольку в результате гидролиза образуется серная кислота, которая взаимодействует с активным металлом, вытесняющим из нее водород.

- **обратимые**, идущие как в прямом, так и в обратном направлении:



Обратимые реакции относят к особому типу химических реакций, поскольку в условиях промышленного производства в замкнутой системе практически не существует необратимых процессов. Понятие обратимости тесно связано с учением о равновесных химических процессах.

При решении задач следует учесть, что $C_{\text{исх}} = [C] + \Delta C$, где $C_{\text{исх}}$ – исходная концентрация вещества; $[C]$ – равновесная концентрация вещества; ΔC – концентрация прореагировавшего вещества или ее изменение во времени, соответственно, моль/л.

В начале реакции ее продуктов еще нет, поэтому их концентрации равны 0. Изменения концентраций продуктов реакции при наступлении равновесия, численно равны равновесным концентрациям веществ.

ПРИМЕР 12. Какова скорость реакции превращения $\text{N}_2\text{O}_4 \leftrightarrow 2\text{NO}_2$, при 127°C и давлении 480 мм рт.ст., если $k_0 = 1,9 \cdot 10^{11} \text{c}^{-1}$, $E_A = 82 \text{ кДж/моль}$.

Решение: 1) Для решения задачи необходим перевод единиц измерения в систему СИ. $T = 127 + 273 = 400 \text{ К}$; $480 \text{ мм.рт.ст.} = 480 \cdot 101300/760 = 63979 \text{ Па}$; $R = 8,3 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$.

2) Расчет концентрации газообразных веществ ведется по уравнению: $P \cdot V = m/M \cdot R \cdot T$, где $m/M \cdot V = C_M$ – молярная концентрации N_2O_4 . Следовательно, $C_M = P/R \cdot T = 63979/8,3 \cdot 400 = 19,3 \text{ моль/л}$.

3) Далее, по уравнению Аррениуса, рассчитаем константу скорости прямой реакции:

$$\vec{k} = \vec{k}_0 \cdot e^{-E_A/RT}; \vec{k} = 1,9 \cdot 10^{11} \cdot 2,7^{-82000/8,3 \cdot 400} = 1,9 \cdot 10^{11} \cdot 1,87 \cdot 10^{-11} = 3,55 \text{ c}^{-1};$$

4) Расчет скорости реакции выполним согласно закону действующих масс: $\vec{v} = \vec{k} \cdot C_{\text{N}_2\text{O}_4} = 3,55 \cdot 19,3 = 68,5 \text{ моль/л}\cdot\text{с}$.

ПРИМЕР 13. Во сколько раз нужно уменьшить концентрацию оксида азота (II) в реакции: $2\text{NO} + \text{O}_2(\text{воздух}) \leftrightarrow 2\text{NO}_2$, чтобы скорость реакции уменьшилась в 2 раза (н.у.).

Решение: 1. Все вещества в реакции – газообразные, но концентрация кислорода воздуха в условиях открытой системы практически не меняется, поэтому расчет скорости прямой реакции соответствует уравнению: $\vec{v} = \vec{k} \cdot (C_{\text{NO}})^2$. 2. Выразим концентрацию NO после изменения, как $C_{\text{NO}}^* = C_{\text{NO}}/x$, так мы еще не знаем, во сколько она уменьшилась (в x раз). 3. Скорость реакции после изменения концентрации: $\vec{v}^* = \vec{k} \cdot (C_{\text{NO}}^*)^2 = \vec{k} \cdot (C_{\text{NO}}/x)^2$. 4. Известно, что скорость уменьшилась в 2 раза, поэтому $\vec{v}^* = \frac{\vec{v}}{2}$, при этом константа скорости неизменна. 5. Выразив отношение скоростей, получим: $2 = \vec{v}/\vec{v}^* = (C_{\text{NO}})^2/(C_{\text{NO}}/x)^2 = x^2 \cdot (C_{\text{NO}})^2/(C_{\text{NO}})^2$, откуда $x = 2^{1/2} \cong 1,41$.

ПРИМЕР 14. Дана реакция: $2\text{HCl} = \text{Cl}_2 + \text{H}_2$. Рассчитать равновесные концентрации компонентов, если $C_{\text{исх}}(\text{HCl}) = 0,5$, а прореагировало 0,1 моль/л.

1. Для решения задачи необходимо составить таблицу и заполнить ее исходными данными (В таблице они отмечены серым цветом). 2. Поскольку в начальный момент продукты

реакции отсутствовали, их концентрации равны 0 для водорода и хлора. 3. По исходным данным можно рассчитать равновесную концентрацию $[HCl] = 0,4$ и заполнить среднюю часть таблицы. 4. По уравнению видим, что количество прореагировавших веществ водорода и хлора в 2 раза меньше, чем HCl, следовательно, ΔC для них равно 0,05 для каждого. Занесем их в таблицу. 5. Полученные для водорода и хлора числа и будут равновесными концентрациями (по абсолютной величине).

Условие задачи:	Дано: Вступило в реакцию	Рассчитать:	Дано: Прореагировало	ΔC для H_2 и Cl_2 определяется по соотношению компонентов в уравнении реакции
	$C_{исх}$	$[C] = C_{исх} - \Delta C$	ΔC	
HCl	0,5	$0,5 - 0,1 = 0,4$	0,1	
H_2	0	0,05	0,05	
Cl_2	0	0,05	0,05	

ПРИМЕР 15.

Определить E_A процесса $N_2O_5 \leftrightarrow 2NO_2 + \frac{1}{2}O_2$, если известно, что при изменении t от $0^\circ C$ до $35^\circ C$ скорость реакции увеличилась в 200 раз.

Решение: поскольку известно, что скорость реакции возросла в 200 раз, запишем выражения уравнений Аррениуса, как отношение констант скоростей реакций, каждой из которых соответствует своя температура. 1). Сначала для каждой температуры в отдельности:

$$k_1 = k_0 \cdot e^{\frac{E_A}{RT_1}} \text{ и } k_2 = k_0 \cdot e^{\frac{E_A}{RT_2}}$$

2). Затем в виде отношения: $k_2/k_1 = 200 = \frac{k_0 \cdot e^{\frac{E_A}{RT_2}}}{k_0 \cdot e^{\frac{E_A}{RT_1}}} = e^{\frac{E_A}{R}(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2})}$.

3). Для нахождения E_A , данное уравнение нужно прологарифмировать:

$$\ln 200 = \frac{E_A \times (\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2})}{R},$$

откуда $E_A = \frac{R \times \ln 200}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}$.

4). Подставив значения температур и величину универсальной газовой постоянной ($R=8,3$ Дж/моль·К), получаем, что $E_A = 6364$ Дж/моль.

ПРИМЕР 16.

В сосуд объемом 3 л внесли 18 моль NH_3 и некоторое количество O_2 . Через 10 секунд после начала реакции $2NH_3 + 2O_2 \leftrightarrow N_2O + 3H_2O$ в сосуде находилось 12 моль NH_3 . Рассчитайте среднюю скорость расходования H_2 в этой реакции.

Решение: 1. Определим концентрацию аммиака в начальный момент: $C^0_{NH_3} = 18/3 = 6$ моль/л.

2. Через 10 с. его концентрация в том же объеме составила: $C^t_{NH_3} = 12/3 = 4$ моль/л. 3. $\Delta C = 6-4=2$ моль/л. 4. Средняя скорость реакции рассчитывается, как $v_{ср.} = \Delta C / \Delta \tau = 2/10 = 0,2$ моль/л·с.

Задания к разделу 7.2

При решении задач следует принять во внимание следующие: 1). Для газообразных веществ, изменение давления в системе, соответствует изменению концентраций каждого газообразного вещества. 2). При расчете концентраций реагентов по уравнению состояния идеального газа, давление следует подставлять в формулу в «Па», согласно системе СИ (1 атм = 0,1 Мпа, 1 мм рт. ст. ≈ 133 Па). 3). Любые виды концентраций или количеств веществ, приведенных в задачах следует перевести в моль/л , по необходимости (см. Раздел 3 данного пособия). 4). Значение универсальной газовой постоянной ($R=8,31$) соответствует единицам измерения: $\text{кДж/кмоль}\cdot\text{К}$ или $\text{Дж/моль}\cdot\text{К}$, поэтому при подстановке его в уравнение Аррениуса, требуется перевод единиц в $\text{кДж/моль}\cdot\text{К}$.

1	Константа скорости реакции $2A_{\Gamma} + B_{\Gamma} \leftrightarrow C_{\Gamma}$ равна 0,8. $C_{\text{исх.А}}$ и $C_{\text{исх.В}}$ равны 2,5 моль/л и 1,5 моль/л , соответственно. В результате реакции, при $\tau \neq 0$ [В] оказалась равной 0,5 моль/л . Вычислить, чему стала равна [А] и $v_{\tau \neq 0}$.
2	В системе $2NO_{\Gamma} + Cl_{2\Gamma} \leftrightarrow 2NOCl_{\Gamma}$ $C_{\text{исх.НО}}$ и Cl_2 равны 0,4 моль/л и 0,3 моль/л , соответственно. Во сколько раз изменится скорость реакции по сравнению с начальной, в тот момент, когда успеет прореагировать 50% NO?
3	Скорость химической реакции $2NO_{\Gamma} + O_{2\Gamma} \leftrightarrow 2NO_{2\Gamma}$ при $C_{\text{исх.НО}} = 0,3 \text{ моль/л}$ и $O_2 = 0,15 \text{ моль/л}$ равна $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}\cdot\text{с}$. Найти значение k скорости реакции.
4	При 508°C k скорости реакции $H_2 + I_2 \leftrightarrow 2HI$ равна 0,16, $C_{\text{исх. H}_2}$ и I_2 равны 0,04 моль/л и 0,05 моль/л , соответственно. Определить v_0 реакции и скорость $v_{\tau \neq 0}$, когда $C_{\text{исх}}$ водорода уменьшилась вдвое.
5	В сосуд емкостью 10 л ввели 3,2 г паров серы и 6,4 г O_2 . Во сколько раз скорость химической реакции $S_{\Gamma} + O_{2\Gamma} \rightarrow SO_{2\Gamma}$ в начальный момент будет отличаться от скорости этой же реакции в момент, когда прореагировало 20 % серы?
6	Во сколько раз необходимо увеличить C_A , чтобы при уменьшении C_B в 4 раза скорость реакции $2A_{\Gamma} + B_{\Gamma} \leftrightarrow C_{\Gamma}$ не изменилась?
7	Константа скорости реакции $N_2 + O_2 \leftrightarrow 2NO$ равна 0,8. $C_{\text{исх.}} (\text{моль/л})$ $N_2 = 0,049$, $C_{\text{исх.}O_2} = 0,01$. Определить их концентрацию в момент ($\tau \neq 0$), когда образовалось 0,005 моль/л NO, и v_0 и $v_{\tau \neq 0}$.
8	Реакция идет по уравнению $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$. Концентрации исходных веществ были: NO – 0,03 моль/л , O_2 – 0,05 моль/л . Как изменится скорость реакции, если увеличить концентрацию O_2 до 0,1 моль/л и концентрацию NO до 0,06 моль/л ?
9	Окисление серы и оксида серы (IV) идут по уравнениям: $S_{\text{К}} + O_{2\Gamma} \leftrightarrow SO_{2\Gamma}$; $2SO_{2\Gamma} + O_{2\Gamma} \leftrightarrow 2SO_{3\Gamma}$. Как изменятся скорости этих реакций, если объемы каждой из систем уменьшить в 4 раза.
10	Реакция между веществами А и В протекает по уравнению $2A + B \leftrightarrow C$, концентрация вещества А равна 6 моль/л , а вещества В – 5 моль/л . Константа скорости реакции равна 0,5. Вычислить v_0 химической реакции в начальный момент и $v_{\tau \neq 0}$ в момент, когда в реакционной смеси останется 45 % вещества В.
11	Константа скорости реакции $A_{\Gamma} + 2B_{\Gamma} \leftrightarrow 3C_{\Gamma}$ равна $0,6 \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Начальные концентрации А и В равны 1,0 моль/л и 3,0 моль/л , соответственно. В результате реакции концентрация вещества В уменьшилась на 0,8 моль/л . Вычислить, чему стала равна концентрация вещества А и скорость реакции $v_{\tau \neq 0}$.
12	Начальные концентрации веществ в реакции $CO + H_2O_{\Gamma} \leftrightarrow CO_2 + H_2$ были равны (моль/л): $CO = 0,5$; $H_2O_{\Gamma} = 0,6$; $CO_2 = 0,4$; $H_2 = 0$. Вычислить концентрации всех веществ после того, как прореагировало 60% H_2O и скорости прямой реакции $v_{\tau=0}$ и $v_{\tau \neq 0}$, если $\vec{k} = 0,2$.

13	В процессе реакции $3A + 4B \leftrightarrow C$ концентрация вещества А уменьшилась на $0,06 \text{ моль/л}$. Как изменились концентрации веществ В и С? Рассчитать скорости прямой реакции $v_{\tau=0}$ и $v_{\tau \neq 0}$, если $C_{0,A}$ и $C_{0,B}$ были равны $2,5 \text{ моль/л}$ и $4,5 \text{ моль/л}$, соответственно, а $\vec{k} = 0,3$.
14	Сисх (моль/л) реагентов N_2 и H_2 равны 1,2 и 2,2, соответственно. Определить концентрации N_2 и H_2 в момент достижения продукта реакции NH_3 концентрации $0,4 \text{ моль/л}$? Рассчитать скорости прямой реакции $v_{\tau=0}$ и $v_{\tau \neq 0}$, если $\vec{k} = 0,4$.
15	Рассчитать скорости прямой реакции $CO_{\Gamma} + H_2O_{\Gamma} \leftrightarrow H_{2\Gamma} + CO_{2\Gamma}$ $v_{\tau,1}$ и $v_{\tau,2}$, если $\vec{k} = 0,4$. В при τ_1 концентрации (моль/л) веществ равны: $CO = 0,24$; $H_2O_{\Gamma} = 0,4$; $CO_2 = 0,3$; $H_2 = 0,1$. Вычислить концентрации всех веществ в реакции после того (τ_2), как прореагировало 40 % CO.
16	Рассчитать $v_{\tau,1}$ и $v_{\tau,2}$ прямой реакции $H_2 + I_2 \leftrightarrow 2HI$, если $\vec{k} = 0,4$. В момент времени τ_1 С (моль/л) были: $H_2 - 0,049$; $I_2 - 0,024$ и $HI - 0,01$. Найти концентрации всех участвующих в реакции веществ при τ_2 , когда концентрация водорода уменьшится на $0,012 \text{ моль/л}$.
17	При некоторой температуре константа скорости (\vec{k}) реакции $H_2 + I_2 \leftrightarrow 2HI$ равна 0,16. Начальные концентрации $H_2 - 0,04 \text{ моль/л}$; $I_2 - 0,05 \text{ моль/л}$. Определить начальную скорость реакции и скорость в момент, когда концентрация водорода уменьшилась вдвое.
18	Для реакции $2NO_{\Gamma} + Cl_{2\Gamma} \leftrightarrow 2NOCl_{\Gamma}$ начальные концентрации веществ NO и Cl_2 равны $0,4 \text{ моль/л}$ и $0,6 \text{ моль/л}$, соответственно. Во сколько раз по сравнению с начальной изменится скорость реакции в тот момент, когда успеет прореагировать половина оксида азота?
19	Скорость образования HI из H_2 и I_2 при $443 \text{ }^{\circ}\text{C}$ равна $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}\cdot\text{с}$, когда $[H_2] = [I_2] = 1 \text{ моль/л}$. Скорость распада HI при той же температуре и при $[HI] = 1 \text{ моль/л}$ равна $3,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}\cdot\text{с}$. Вычислить K равновесное при данной температуре.
20	Средняя скорость реакции $H_2 + Cl_2 \leftrightarrow 2HCl$ $0,04 \text{ моль/л}\cdot\text{с}$. Каковы концентрации H_2 и Cl_2 через 20 с после начала реакции, если их начальные концентрации были 2 моль/л и 3 моль/л , соответственно?
21	Во сколько раз следует увеличить концентрацию окиси углерода (II) в системе $2CO_{\Gamma} \leftrightarrow CO_{2\Gamma} + C_{\Gamma B}$, чтобы скорость реакции увеличилась в 4 раза?
22	Рассчитать для $2CO_{\Gamma} + O_{2\Gamma} \leftrightarrow 2CO_{2\Gamma}$ значение константы скорости реакции, если при концентрации веществ CO и O_2 , равных, соответственно $0,02 \text{ моль/л}$ и $0,0065 \text{ моль/л}$, скорость реакции равна $6 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}\cdot\text{с}$.
23	Для прямой реакции $2A_{\Gamma} + B_{\Gamma} \leftrightarrow 2C_{\Gamma}$ $k = 0,8 \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Начальные концентрации (моль/л) $C_{0,A} = 0,3$ и $C_{0,B} = 0,5$. В результате реакции концентрация вещества А уменьшилась на 0,1 моль. Вычислить скорости реакции v_0 и $v_{\tau \neq 0}$.
24	Реакция идет по уравнению $4NH_{3\Gamma} + 5O_{2\Gamma} \leftrightarrow 4NO_{\Gamma} + 6H_2O_{\text{пар}}$. Как изменить скорость прямой реакции, если увеличить давление в 2 раза?
25	Во сколько раз изменится скорость реакции $2CO_{\Gamma} + O_{2\Gamma} \leftrightarrow 2CO_{2\Gamma}$, если концентрацию CO увеличить в 2 раза, а концентрацию вещества O_2 уменьшить в 2 раза?
26	Для прямой гомогенной реакции $A_{\Gamma} + 2B_{\Gamma} \leftrightarrow C_{\Gamma}$ $k = 0,3 \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Начальные концентрации (моль/л) $C_{0,A} = 2$ и $C_{0,B} = 2,5$. В результате реакции концентрация вещества В оказалась равной $0,5 \text{ моль/л}$. Вычислить скорости реакции v_0 и $v_{\tau \neq 0}$.
27	В системе $2NO_{\Gamma} + Cl_{2\Gamma} \leftrightarrow 2NOCl_{\Gamma}$ начальные концентрации NO и Cl_2 равны $0,2 \text{ моль/л}$ и $0,1 \text{ моль/л}$, соответственно. Во сколько раз изменится скорость реакции по сравнению с начальной в тот момент, когда успеет прореагировать половина оксида азота?

28	В сосуд емкостью 1,25 л ввели 0,4 г паров серы и 0,8 г O ₂ . Во сколько раз скорость химической реакции S _г + O _{2г} → SO _{2г} в начальный момент будет отличаться от скорости в момент, когда прореагировало 20 % серы?
29	Реакция между веществами А и В протекает по уравнению 2А + В ↔ С. Константа скорости реакции равна 0,3. Вычислить скорости химической реакции в начальный момент, когда концентрации вещества А равна 3 моль/л, а вещества В – 2 моль/л, и в момент, когда в реакционной смеси останется 60 % вещества В.
30	В процессе реакции 3А + 4В ↔ С концентрация вещества А уменьшилась на 0,1 моль/л. Как при этом изменились концентрации веществ В и С? Рассчитать скорости прямой реакции υ _{τ=0} и υ _{τ≠0} , если C _{о,А} и C _{о,В} были равны 2,0 моль/л и 3,0 моль/л, соответственно, а $\vec{k} = 0,2$.
31	Начальные концентрации (моль/л) реагентов N ₂ и H ₂ равны 1,0 и 2,0, соответственно. Чему равны концентрации азота и водорода в момент достижения продуктом реакции NH ₃ концентрации 0,2 моль/л? Рассчитать скорости прямой реакции υ _{τ=0} и υ _{τ≠0} , если $\vec{k} = 0,3$.
32	Рассчитать скорости прямой реакции CO _г + H ₂ O _г ↔ H _{2г} + CO _{2г} υ _{τ,1} и υ _{τ,2} , если $\vec{k} = 0,3$. В некоторый момент времени (τ ₁) концентрации (моль/л) веществ равны: CO = 0,3; H ₂ O _г = 0,5; CO ₂ = 0,1; H ₂ = 0,2. Вычислить концентрации всех веществ в реакции после того (τ ₂), как прореагировало 20 % CO.
33	Для реакции 2NO _г + Cl _{2г} ↔ 2NOCl _г начальные концентрации веществ NO и Cl ₂ равны 0,2 моль/л и 0,3 моль/л, соответственно. Во сколько раз по сравнению с начальной изменится скорость реакции в тот момент, когда успеет прореагировать 30 % оксида азота?
34	Константа скорости реакции 2А _г + В _г ↔ 2С _г равна 0,4 л ² ·моль ⁻² ·с ⁻¹ , C _{о,А} = 0,2 и C _{о,В} = 0,4. В результате реакции концентрация вещества В уменьшилась на 0,1 моль. Вычислить скорости реакции υ _о и υ _{τ≠0} .
35	Константа скорости реакции 2А _г + 3В _г ↔ С _г равна 0,8 л ⁴ ·моль ⁻⁴ ·с ⁻¹ . Начальные концентрации C _{о,А} и C _{о,В} равны 1,0 моль/л и 1,5 моль/л, соответственно. В результате реакции в момент времени τ ≠ 0 концентрация вещества В оказалась равной 1,0 моль/л. Вычислить, чему стала равна концентрация вещества А и скорость реакции υ _{τ≠0} .
36	Константа скорости реакции 3H ₂ + N ₂ ↔ 2NH ₃ равна 0,16 л ³ ·моль ⁻³ ·с ⁻¹ , начальные концентрации H ₂ и N ₂ равны 0,09 моль/л и 0,03 моль/л, соответственно. Определить начальную скорость (υ _о) реакции и скорость (υ _{τ≠0}), когда концентрация водорода уменьшилась на 20 %.
37	В сосуд емкостью 15 л ввели 4,8 г паров серы и 9,6 г O ₂ . Во сколько раз скорость химической реакции S _г + O _{2г} → SO _{2г} в начальный момент будет отличаться от скорости этой же реакции в момент, когда прореагировало 20 % серы?
38	Константа скорости реакции N ₂ + O ₂ ↔ 2NO равна 0,4 л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹ . С _{исх} (моль/л) C _{о,N₂} = 0,08; C _{о,O₂} = 0,02. Определить концентрацию этих веществ в момент (τ≠0), когда образовалось 0,01 моль/л NO, и скорости (υ _о и υ _{τ≠0}) реакции.
39	Реакция между веществами А и В протекает по уравнению 2А + В ↔ С, начальные концентрации (моль/л) C _{о,А} = 3, а C _{о,В} = 2. Константа скорости реакции равна 0,5 л ² ·моль ⁻² ·с ⁻¹ . Вычислить скорости реакции в начальный момент и в момент, когда в реакционной смеси останется 30 % от исходного количества вещества В.
40	Начальные концентрации (моль/л) реагентов N ₂ и H ₂ равны 0,6 и 1,1, соответственно. Чему равны концентрации азота и водорода в момент достижения продуктом реакции NH ₃ концентрации 0,2 моль/л? Рассчитать скорости прямой реакции υ _{τ=0} и υ _{τ≠0} , если k прямой реакции = 0,4.

41	Для реакции $2\text{NO}_g + \text{Cl}_{2g} \leftrightarrow 2\text{NOCl}_g$ начальные концентрации NO и Cl_2 равны $0,3 \text{ моль/л}$ и $0,2 \text{ моль/л}$, соответственно. Во сколько раз по сравнению с начальной изменится скорость реакции в тот момент, когда успеет прореагировать 40 % оксида азота?
42	Константа скорости реакции $2\text{A}_g + 3\text{B}_g \leftrightarrow \text{C}_g$ равна $0,8 \text{ л}^4 \cdot \text{моль}^{-4} \cdot \text{с}^{-1}$. Концентрации $\text{C}_{0,\text{A}}$ и $\text{C}_{0,\text{B}}$ равны $0,1$ и $0,3 \text{ моль/л}$, соответственно. В результате реакции в момент времени $\tau \neq 0$ концентрация вещества B уменьшилась на $0,1$ моль. Вычислить, чему стала равна концентрация вещества A и скорости реакции $\nu_{\tau=0}$ и $\nu_{\tau \neq 0}$.
43	Известно, что константа скорости реакции первого порядка имеет следующие значения: при $T_1 = 280 \text{ К}$ $K_1 = 1 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, а при $T_2 = 390 \text{ К}$ $K_2 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Определить во сколько раз изменится скорость при повышении температуры от 280 К до 290 К . Соблюдается ли правило Вант-Гоффа?
44	Определить значение k реакции $\text{A} \leftrightarrow \text{B} + \text{C}$ при 700 К , если $K_0 = 1,6 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$, $E_A = 249 \text{ кДж/моль}$. При какой T скорость реакции будет в 2 раза больше, чем при 700 К ?
45	Во сколько раз изменится скорость реакции при увеличении T от 1000 до 1010 К , если $E_A = 581,6 \text{ кДж/моль}$? Можно ли сказать, что для данного процесса выполняется правило Вант-Гоффа?
46	Определить константу скорости реакции: $\text{N}_2\text{O}_4 \leftrightarrow 2\text{NO}_2$ при 27°C , если $K_0 = 10^{16} \text{ с}^{-1}$, $E_A = 54,4 \text{ кДж/моль}$. Во сколько раз увеличится скорость реакции при повышении t от 27°C до 1027°C ?
47	Какой должна быть E_A , чтобы скорость реакции увеличилась в 4 раза при возрастании t на 10^0 в интервале температур: а) около 300 К ; б) около 1000 К ?
48	Определить константы скорости реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 \leftrightarrow 2\text{HI}$ при 862 К и 718 К , если $K_0 = 1,6 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$, $E_A = 39,45 \text{ кДж/моль}$.
49	Определить E_A процесса $\text{N}_2\text{O}_5 \leftrightarrow 2\text{NO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$, если известно, что при изменении t от 20°C до 350°C скорость реакции увеличилась в 100 раз.
50	При $t = 27^\circ\text{C}$ протекает реакция $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$, энергия активации которой равна 45 кДж/моль , $K_0 = 1 \cdot 10^{16} \text{ с}^{-1}$. Во сколько раз увеличится скорость реакции при $t = 127^\circ\text{C}$?
51	Какова скорость реакции $\text{N}_2\text{O}_4 \leftrightarrow 2\text{NO}_2$ при 227°C и давлении 380 мм.рт.ст. , если $K_0 = 10^{15} \text{ с}^{-1}$, $E_A = 58,6 \text{ кДж/моль}$?
52	Во сколько раз увеличится скорость процесса $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{AB}$ при повышении температуры от 400 К до 500 К , если $K_0 = 1 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$, $E_A = 22,88 \text{ кДж/моль}$?
53	Какой должна быть энергия активации, чтобы скорость реакции увеличилась в 3 раза при возрастании температуры на 10 градусов: а) в интервале около 300 К ; б) в интервале около 900 К ?
54	По правилу Вант-Гоффа скорость некоторой химической реакции удваивается при повышении температуры на 10 градусов. Определить E_A реакции, для которой это утверждение выполняется в интервале $\sim 300 \text{ К}$.
55	Во сколько раз возрастает скорость реакции $\text{A} \rightarrow \text{B} + \text{C}$ при увеличении температуры на 10 градусов, если известно, что начальная температура 800 К , а $E_A = 250 \text{ кДж/моль}$? Соблюдается ли здесь правило Вант-Гоффа?
56	На сколько нужно повысить температуру, чтобы скорость реакции возросла в 100 раз, если $\gamma = 2$?
57	Чему равен температурный коэффициент скорости реакции, если при увеличении температуры на 40 градусов скорость возросла в 15 раз?
58	При 393 К реакция заканчивается за 20 мин. За какое время эта реакция закончится при 443 К , если $\gamma = 2$?
59	Чему равна энергия активации реакции, если при повышении T от 290 К до 300 К скорость увеличилась в 2 раза?

60	При 353 К реакция заканчивается за 20 сек. Сколько времени будет длиться та же реакция при 293 К, если температурный коэффициент равен 2?
61	Температурный коэффициент скорости прямой реакции $2\text{HI} \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$ равен 2. Вычислить константу скорости этой реакции при 670 К, если при 650 К константа скорости равна $9 \cdot 10^{-5} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.
62	Константа скорости некоторой реакции равна $1 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ при 273 К, а при 303 К $6 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Рассчитайте температурный коэффициент скорости реакции.
63	При 373 К некоторая реакция заканчивается за 10 минут. Принимая температурный коэффициент скорости реакции равным 2, рассчитать, через какое время заканчивается эта реакция, если проводить ее: а) при 573 К; б) при 300 К?
64	Чему равна энергия активации реакции, если при повышении Т от 290 К до 300 К скорость увеличилась в 2 раза?
65	Вычислить энергию активации реакции $2\text{NO}_{2\Gamma} \leftrightarrow 2\text{NO}_{\Gamma} + \text{O}_{2\Gamma}$, если константы скорости этой реакции при 600 К и 640 К соответственно равны $64 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и $407 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.
66	Энергия активации реакции $\text{N}_2\text{O}_{5\Gamma} \leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_{4\Gamma} + \frac{1}{2} \text{O}_{2\Gamma}$ равна 103 кДж/моль . Константа скорости этой реакции при 298 К равна $2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Вычислить константу скорости этой реакции при 288 К.
67	Вычислить E_A и константу скорости реакции $\text{CO}_{\Gamma} + \text{H}_2\text{O}_{\text{пар}} \leftrightarrow \text{CO}_{2\Gamma} + \text{H}_{2\Gamma}$ при 303 К, если константы скорости этой реакции при 288 К и 313 К соответственно равны $3 \cdot 10^{-4} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и $8 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.
68	E_A реакции $\text{NO}_{\Gamma} + \text{O}_{3\Gamma} \leftrightarrow \text{NO}_{2\Gamma} + \text{O}_{2\Gamma}$ равна 10 кДж/моль . Во сколько раз изменится скорость этой реакции при повышении температуры от 300 до 310 К?
69	Константы скорости некоторой реакции при 303 К и 306 К соответственно равны $2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ и $4 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Рассчитайте энергию активации этой реакции.
70	Энергия активации реакции $2\text{HI}_{\Gamma} \leftrightarrow \text{H}_{2\Gamma} + \text{I}_{2\Gamma}$ равна 186 кДж/моль . Рассчитайте константу скорости реакции при 700 К, если константа скорости этой реакции при 456 К равна $9,4 \cdot 10^{-7} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.
71	Каково значение E_A некоторой реакции, скорость которой при 300 К в 10 раз больше, чем при 280 К?
72	Во сколько раз увеличится скорость реакции, протекающей при 298 К, если энергию активации уменьшить на 4 кДж/моль ?
73	Константа скорости некоторой реакции, выраженная в условных единицах, равна 8,5 при температуре 500 К и 400 при 550 К. Рассчитайте энергию активации и константу скорости реакции при 600 К.
74	Константа скорости некоторой реакции, выраженная в условных единицах, равна 7,5 при температуре 600 К и 450 при 650 К. Рассчитайте энергию активации и константу скорости реакции при 700 К.
75	Рассчитайте энергию активации и константу скорости реакции при 30 °С, если при температуре 20 °С $k_1 = 3 \cdot 10^{-2} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, а при 50 °С $k_2 = 4 \cdot 10^{-1} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.
76	При 10 °С реакция заканчивается за 95 с, а при 20 °С – за 60 с. Рассчитайте энергию активации.
77	При 37 °С реакция заканчивается за 150 с, а при 47 °С – за 60 с. Рассчитайте энергию активации.
78	В реакции, протекающей по схеме $\text{A}_{(\Gamma)} + 2\text{B}_{(\Gamma)} \rightarrow \text{C}$ концентрацию вещества А уменьшили в 2 раза, а концентрацию вещества В увеличили в 8 раз. Как при этом изменится скорость реакции?
79	В реакции, протекающей по схеме $\text{A}_{(\Gamma)} + 2\text{B}_{(\Gamma)} \rightarrow \text{C}$ концентрацию вещества А уменьшили в 3 раза, а концентрацию вещества В увеличили в 6 раз. Как при этом изменится скорость реакции?

80	Как изменится скорость прямой химической реакции $A_{(r)} + 2B_{(r)} \leftrightarrow C$ при увеличении давления в 8 раз?
81	Как изменится скорость химической реакции $A_{(r)} + 2B_{(r)} \leftrightarrow C$ если одновременно уменьшить концентрацию вещества А в 5 раз и увеличить концентрацию вещества В в 4 раза?
82	Как изменится скорость химической реакции $A_{(r)} + 2B_{(r)} \leftrightarrow C$ если одновременно уменьшить концентрацию вещества А в 4 раза и увеличить концентрацию вещества В в 2 раза?
83	Во сколько раз возрастет скорость химической реакции $A_{(r)} + 2B_{(r)} \leftrightarrow C$ при увеличении концентрации вещества А в 3 раза?
84	Как изменится скорость прямой химической реакции $A_{(r)} + 2B_{(r)} \leftrightarrow C$ при увеличении давления в 6 раз?
85	В реакции, протекающей по схеме $A_{(r)} + 2B_{(r)} \rightarrow C$ концентрацию вещества А уменьшили в 3 раза, а концентрацию вещества В увеличили в 6 раз. Как при этом изменится скорость реакции?
86	Рассчитайте, во сколько раз нужно увеличить давление, чтобы скорость химической реакции $A_{(r)} + 2B_{(r)} \leftrightarrow C$ возросла в 400 раз?
87	В реакции, протекающей по схеме $2A_{(r)} + B_{(r)} \leftrightarrow C$ концентрацию вещества А увеличили в 3 раза, а концентрацию вещества В уменьшили в 6 раз. Как при этом изменится скорость реакции?
88	Как изменится скорость прямой химической реакции $2A_{(r)} + B_{(r)} \leftrightarrow C$ при увеличении давления в 2 раза?
89	Как изменится скорость химической реакции $A_{(r)} + 2B_{(r)} \leftrightarrow C$ если одновременно уменьшить концентрацию вещества А в 3 раза и увеличить концентрацию вещества В в 8 раз?
90	Во сколько раз возрастет скорость химической реакции $A_{(r)} + 2B_{(r)} \leftrightarrow C$ при увеличении концентрации вещества А в 4 раза?
91	Рассчитайте, во сколько раз нужно увеличить давление, чтобы скорость химической реакции $2A_{(r)} + B_{(r)} \leftrightarrow C$ возросла в 1000 раз?
92	Рассчитайте, во сколько раз нужно увеличить концентрацию вещества А чтобы скорость химической реакции $2A_{(r)} + B_{(r)} \leftrightarrow C$ возросла в 40 раз?
93	Во сколько раз возрастет скорость прямой химической реакции $2A_{(r)} + B_{(r)} \leftrightarrow C$ при увеличении давления в системе в 12 раз?
94	Как изменится скорость химической реакции $2A_{(r)} + B_{(r)} \leftrightarrow C$ если одновременно уменьшить концентрацию вещества А в 5 раз и увеличить концентрацию вещества В в 3 раза?
95	Как изменится скорость прямой химической реакции $A_{(r)} + 2B_{(r)} \leftrightarrow C$ при увеличении давления в 2 раза?
96	В реакции, протекающей по схеме $2A_{(r)} + B_{(r)} \rightarrow C$ концентрацию вещества А увеличили в 10 раз, а концентрацию вещества В уменьшили в 4 раза. Как при этом изменится скорость реакции?
97	Рассчитайте, во сколько раз нужно увеличить концентрацию вещества А чтобы скорость химической реакции $3A_{(r)} + B_{(r)} \leftrightarrow C$ возросла в 300 раз?
98	Как изменится скорость прямой химической реакции $3A_{2(r)} + B_{2(r)} \leftrightarrow C$ при увеличении давления в системе в 12 раз?
99	Как изменится скорость химической реакции $3A_{(r)} + B_{(r)} \leftrightarrow C$ если одновременно уменьшить концентрацию вещества А в 2 раза и увеличить концентрацию вещества В в 8 раз?
100	Как изменится скорость прямой химической реакции $3A_{(r)} + B_{(r)} \leftrightarrow C$ при увеличении давления в системе в 4 раза?

101	В реакции, протекающей по схеме $3A_{(г)} + B_{(г)} \leftrightarrow C$ концентрацию вещества А увеличили в 7 раз, а концентрацию вещества В уменьшили в 3 раза. Как при этом изменится скорость реакции?
102	Через 4 секунды после начала реакции $2CO + O_2 \leftrightarrow 2CO_2$ в сосуде объемом 10 л образовалось 56 л CO_2 (н.у.). Определите среднюю скорость образования углекислого газа.
103	В сосуд объемом 5 л внесли 20 моль N_2 и некоторое количество H_2 . Через 10 секунд после начала реакции $N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3$ в сосуде находилось 15 моль N_2 . Рассчитайте среднюю скорость расходования H_2 в этой реакции.
104	Средняя скорость реакции $H_2 + Cl_2 \leftrightarrow 2HCl$ равна 0,05 моль/(л·с). Определите концентрацию H_2 в сосуде через 20 секунд после начала реакции, если известно, что исходная концентрация H_2 была равна 2,5 моль/л.
105	Как изменится скорость прямой химической реакции $3A_{(г)} + 2B_{(к)} \leftrightarrow C$ при увеличении давления в системе в 12 раз?

7.3. Химическое равновесие

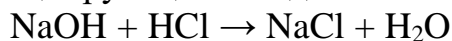
Все химические процессы можно подразделить на обратимые, если они протекают в гомогенной среде или в *закрытой системе*¹¹, и необратимые, если они гетерогенны и происходят в *открытой системе*. Однако в промышленных реакторах это деление весьма *условно*, так как большинство реакторов является закрытыми системами, в которых продукты реакции сравнительно долгое время вынуждены находиться вместе в одном сосуде. Теоретически, продукты реакции могут снова вступать в реакцию с образованием исходных веществ, поэтому абсолютно необратимых реакций не существует.

Необратимыми называются процессы, скорость которых в прямом направлении намного превышает скорость обратной реакции. Такие реакции при определенных условиях практически идут до конца. Факторами необратимости являются:

выделение газа: $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2 \uparrow$

образование осадка: $AgNO_3 + HCl \rightarrow AgCl \downarrow + HNO_3$

образование малодиссоциирующего соединения:



Обратимыми называются химические реакции, которые могут идти как в прямом, так и обратном направлении, с близкими значениями скоростей. К ним относятся многие реакции, идущие в гомогенных средах (в газовой фазе, растворах и расплавах):

реакции гидролиза: $Na_2CO_3 + H_2O \leftrightarrow NaHCO_3 + NaOH$

реакции растворения: $SO_3 + H_2O \leftrightarrow H_2SO_4$

некоторые реакции разложения: $NH_4Cl \leftrightarrow NH_3 + HCl$

Константа равновесия химической реакции

Если какая-либо химическая реакция: $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$ протекает в условиях закрытой системы, происходит постепенное накопление продуктов реакции в данном объеме реакционного пространства. В начале реакции, когда

¹¹ *Закрытые системы* – системы, в которых отсутствует обмен массой с окружающей средой, но возможен обмен энергией.

новых частиц мало, вероятность из взаимного столкновения невелика, а следовательно и скорость течения обратного процесса также невелика. С течением времени скорость прямой реакции замедляется, а обратной – возрастает. Если термодинамические условия процесса остаются постоянными, то через определенный момент времени скорости прямой и обратной реакций станут равными: $\vec{v} = \vec{v}$. Величины же констант скоростей (*интенсивность прямой и обратной реакций*) постоянны, но не равны друг другу: $\vec{k} \neq \vec{k}$.

Концентрации реагентов в состоянии равновесия называются **равновесными концентрациями**. Равновесные концентрации могут быть выражены в моль/л, либо как парциальные давления (в случае газо-фазных реакций). Разделив обе части равенства

$$\vec{k} [A]^a \cdot [B]^b = \vec{k} [C]^c \cdot [D]^d \text{ на } \vec{k} [C]^c \cdot [D]^d,$$

получим отношение констант скоростей, то есть постоянную величину, которая называется **константой равновесия** – K : $K = \vec{k} / \vec{k}$.

В отличие от скорости реакции и ее константы

1) константа равновесия не зависит от механизма протекания химического процесса.

2) константа равновесия может быть рассчитана непосредственно из значений равновесных концентраций и определяется соотношением произведений равновесных концентраций реагентов, взятых в степенях, соответствующих стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции:

$$K = [C]^c \cdot [D]^d / [A]^a \cdot [B]^b.$$

3) константа равновесия зависит от фазового состояния исходных веществ и продуктов реакции. Если химическая реакция протекает в гетерогенной газо-фазной среде, константа равновесия определяется лишь компонентами, находящимися в газообразном, жидком или растворенном состоянии и не зависит от количества твердой фазы.

ПРИМЕР 17: $\text{Cu}^{\circ}_{\text{тв}} + 2\text{H}_2\text{SO}_{4\text{жидк}} \leftrightarrow \text{CuSO}_{4\text{р-р}} + 2\text{H}_2\text{O}_{\text{жидк}} + \text{SO}_{2\text{газ}} \uparrow$

$$K = ([\text{CuSO}_{4\text{р-р}}] \cdot [\text{H}_2\text{O}_{\text{жидк}}]^2 [\text{SO}_{2\text{газ}}]) / [\text{H}_2\text{SO}_{4\text{жидк}}]^2$$

4) константа равновесия определяет условия смещения этого равновесия, а также полноту протекания химической реакции. Если значение $K = 1$, можно считать, что химическая реакция полностью обратима, поскольку продукты реакции и исходные вещества находятся в эквимолярных соотношениях, то есть в полном соответствии с уравнением реакции. Чем больше величина константы равновесия отклоняется от единицы, тем более необратимой является реакция.

ПРИМЕР 18:

Константа равновесия реакции диссоциации уксусной кислоты в водном растворе $\text{CH}_3\text{COOH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$ составляет $1,75 \cdot 10^{-5}$. Это означает, что продуктов реакции в растворе практически не существует, то есть равновесие сильно смещено в сторону исходных веществ. Иными словами, в водном растворе существуют не ионы, а молекулы кислоты. – Диссоциация HI в водном растворе протекает практически до конца, так как константа равновесия этой реакции: $\text{HI} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{I}^-$ составляет 10^{11} . При таком значении константы можно считать, что вся кислота в водном растворе существует только в виде ионов.

5) константа равновесия характеризует состояние равновесия всего процесса. Это означает, что поскольку при постоянных термодинамических параметрах константа равновесия – величина постоянная, изменение хотя бы одной из концентраций реагирующих веществ неизбежно влечет за собой изменение всех других равновесных концентраций, то есть приводит к сдвигу равновесия.

Состояние равновесия определяется только равенством скоростей прямой и обратной реакций, при этом сами значения скоростей могут быть сколь угодно большими или маленькими. Равновесие данной системы может длиться сколь угодно долго, пока существуют заданные термодинамические условия.

Существует принцип, согласно которому при изменении внешних условий, происходит сдвиг равновесия, называемый принципом Ле Шателье.

Если равновесная система подверглась внешнему воздействию, то реакция системы будет направлена на уменьшение этого воздействия.

1. Повышение давления сдвигает равновесие в сторону уменьшения объема газообразных продуктов (в сторону уменьшения числа молей газа)



2. Увеличение объема снижает давление, следовательно, равновесие направлено на увеличение числа молей газа $\text{SO}_{3\text{г}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{ж}} \leftrightarrow \text{H}_2\text{SO}_{4\text{ж}}$.

3. Увеличение концентрации одного из веществ (например, H_2O) сдвигает процесс в сторону его уменьшения $\text{SO}_{3\text{г}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{ж}} \leftrightarrow \text{H}_2\text{SO}_{4\text{ж}}$.

4. Изменение температуры химической реакции влияет на сдвиг равновесия обратимых процессов. Влияние температуры реакции на константу равновесия зависит от того, экзотермическим является процесс или эндотермическим.

В случае экзотермического процесса, при повышении температуры, реакция системы будет направлена в сторону уменьшения температуры, то есть в сторону эндотермической реакции.

В случае эндотермического процесса, при повышении температуры, реакция системы будет направлена также в сторону уменьшения температуры, но в сторону экзотермической реакции.

ПРИМЕР 19.

1. $\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}} \rightarrow \text{охл.} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{\text{лед}}$, $\Delta H < 0$ (экзотермический процесс), поэтому $\uparrow T$ способствует обратной реакции.

2. $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CaO}$, $\Delta H > 0$ (эндотермический процесс), поэтому $\uparrow T$ смещает равновесие в прямом направлении, то есть в сторону продуктов реакции.

Задания к разделу 7.3

При решении задач требуется расчет концентраций реагентов, который осуществляется в соответствии с примером 3, раздел 2.

1	При смешении А и В протекает реакция $2\text{A}_{\text{г}} + \text{B}_{\text{г}} \leftrightarrow 2\text{C}_{\text{г}} + \text{D}_{\text{г}}$. Через некоторое время после начала реакции наступило равновесие и концентрации (моль/л) веществ составили: $[\text{A}] = 2$; $[\text{B}] = 1$; $[\text{C}] = 1,6$. Вычислить $C_{\text{исх}}$ А и В.
2	Константа равновесия реакции: $\text{FeO}_{\text{к}} + \text{CO}_{\text{г}} \leftrightarrow \text{Fe}_{\text{к}} + \text{CO}_{2\text{г}}$ при некоторой температуре равна 0,5. Найти равновесные концентрации СО и CO_2 , если начальные концентрации этих веществ составляли $\text{СО} - 0,05 \text{ моль/л}$, $\text{CO}_2 - 0,01 \text{ моль/л}$.

3	Равновесие реакции $\text{CO}_{\Gamma} + \text{H}_2\text{O}_{\Gamma} \leftrightarrow \text{H}_2_{\Gamma} + \text{CO}_{2\Gamma}$ установилось при следующих концентрациях (моль/л): $[\text{CO}] = 1$, $[\text{H}_2\text{O}] = 4$, $[\text{H}_2] = 2$, $[\text{CO}_2] = 2$. Вычислить равновесные концентрации, устанавливающиеся в системе после повышения концентрации CO по сравнению с начальной в 3 раза. В какую сторону сместится равновесие?
4	$4\text{HCl}_{\Gamma} + \text{O}_{2\Gamma} \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}_{\Gamma} + 2\text{Cl}_{2\Gamma}$. Через некоторое время после начала реакции концентрации (моль/л) веществ стали: $[\text{HCl}] = 0,25$; $[\text{O}_2] = 0,2$; $[\text{Cl}_2] = 0,1$. Определить начальные концентрации исходных веществ.
5	В замкнутом сосуде протекает обратимый процесс диссоциации $\text{PCl}_5 \leftrightarrow \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$. Начальная концентрация PCl_5 равна $2,4 \text{ моль/л}$. Равновесие установилось после того, как 33,3 % PCl_5 диссоциировало. Вычислить K равновесия.
6	Равновесие в системе $\text{H}_2 + \text{I}_2 \leftrightarrow 2\text{HI}$ установилось при концентрациях $\text{H}_2 - 0,25 \text{ моль/л}$; $\text{I}_2 - 0,05 \text{ моль/л}$ и $\text{HI} - 0,09 \text{ моль/л}$. Определить константу равновесия и начальные концентрации H_2 и I_2 .
7	Вычислить изменение ΔG° в реакции димеризации оксида азота при температурах 0°C и 100°C . Определить K равновесия при температурах 0°C и 100°C . Реакция: $2\text{NO}_{2\Gamma} \leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_{4\Gamma}$.
8	Найти K реакции $2\text{NO}_{2\Gamma} \leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_{4\Gamma}$, если начальная концентрация N_2O_4 составляла $0,08 \text{ моль/л}$, а к моменту наступления равновесия продиссоциировало 50 % N_2O_4 .
9	Константа равновесия реакции $\text{A}_{\Gamma} + \text{B}_{\Gamma} \leftrightarrow \text{C}_{\Gamma} + \text{D}_{\Gamma}$ равна 1. Сколько процентов вещества А подвергнется превращению, если смешать 3 моль А и 5 моль В?
10	В реакции $\text{H}_{2\Gamma} + \frac{1}{2}\text{O}_{2\Gamma} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_{\Gamma}$ $\Delta G^{\circ}_{298} = -54,6 \text{ ккал/моль}$. Вычислить $K_{\text{равн}}$ при комнатной температуре.
11	Для реакции $\text{H}_{2\Gamma} + \text{Br}_{2\Gamma} \leftrightarrow 2\text{HBr}_{\Gamma}$ при некоторой температуре $K = 1$. Определить состав смеси (в процентах по объему) равновесной реакционной смеси, если исходная смесь состояла из 3 моль H_2 и 2 моль Br_2 .
12	$K_{\text{равн}}$ реакции $\text{A} + \text{B} \leftrightarrow \text{C} + \text{D}$ равна 1. Начальная концентрация А равна 2 моль/л . Сколько процентов вещества А подвергается превращению, если начальные концентрации В равны 2; 10; 20 моль/л ?
13	Для реакций $\text{PCl}_5 \leftrightarrow \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$; $\text{C}_2\text{H}_6 \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$ константы равновесия и начальные концентрации, соответственно, равны $K_{\text{C1}} = 5,45$; $C_{\text{исх}} = 0,74 \text{ моль/л}$; $K_{\text{C2}} = 2,45$; $C_{\text{исх}} = 1,65 \text{ моль/л}$. Рассчитать равновесные концентрации всех веществ.
14	Для гомогенной реакции, с заданными константой равновесия и начальной концентрацией реагентов, рассчитайте равновесные концентрации всех веществ: $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \leftrightarrow 2\text{HCl}$, $K_{\text{C}} = 0,27$, $C_{\text{исх}} = 0,64 \text{ моль/л}$.
15	Для реакции: $\text{H}_2 + \text{I}_2 \leftrightarrow 2\text{HI}$ константа равновесия $K_{\text{C}} = 0,54$, начальные концентрации реагентов $C_{\text{исх}} = 0,37 \text{ моль/л}$. Рассчитайте равновесные концентрации всех веществ.
16	Для гомогенной реакции с заданными константой равновесия и начальной концентрацией реагентов рассчитайте равновесные концентрации всех веществ: $2\text{HBr} \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{Br}_2$, $K_{\text{C}} = 0,36$; $C_{\text{исх}} = 0,44 \text{ моль/л}$.
17	Для гомогенной реакции: $2\text{NO} \leftrightarrow \text{O}_2 + \text{N}_2$, $K_{\text{C}} = 0,29$, начальная концентрация реагентов $C_{\text{исх}} = 0,27 \text{ моль/л}$. Рассчитайте равновесные концентрации всех веществ.
18	Для реакции $\text{FeO}_{\text{K}} + \text{CO}_{\Gamma} \leftrightarrow \text{Fe}_{\text{K}} + \text{CO}_{2\Gamma}$ заданы константа равновесия и начальные концентрации газообразных реагентов, соответственно, $K_{\text{C}} = 13,64$; $C_{\text{исх}} = 2,05 \text{ моль/л}$. Рассчитать равновесные концентрации газообразных веществ.
19	Для реакции $\text{CoO}_{\text{K}} + \text{CO}_{\Gamma} \leftrightarrow \text{Co}_{\text{K}} + \text{CO}_{2\Gamma}$ заданы константа равновесия ($K_{\text{C}} = 18,67$) и начальная концентрация CO_{Γ} ($C_{\text{исх}} = 1,77 \text{ моль/л}$). Рассчитать равновесные концентрации газообразных веществ.

20	Для реакции $4\text{HCl}_{\Gamma} + \text{O}_{2\Gamma} \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}_{\Gamma} + 2\text{Cl}_{2\Gamma}$ определить константу равновесия, если начальные количества веществ были 2,4 моль HCl; 1,2 моль O_2 , а к моменту наступления равновесия при $T = \text{const}$ осталось непрореагировавшим 0,8 моль HCl. Объем реактора равен 4 л.
21	Для реакции $\text{CH}_{4\Gamma} + \text{H}_2\text{O}_{\Gamma} \leftrightarrow \text{CO}_{\Gamma} + 3\text{H}_{2\Gamma}$ определите константу равновесия, если в начальный момент концентрация CH_4 была 0,05 моль/л, $\text{H}_2\text{O} = 0,04$ моль/л, а к моменту равновесия прореагировало 50 % начального количества метана.
22	Для реакции $\text{CS}_2 + 3\text{O}_{2\Gamma} \leftrightarrow \text{CO}_{2\Gamma} + 2\text{SO}_{2\Gamma}$ рассчитайте константу равновесия и $C_{\text{исх}}$ концентрации реагентов (моль/л), если $[\text{CS}_2] = 0,5$; $[\text{O}_2] = 0,3$; $[\text{CO}_2] = 0,6$ (моль/л).
23	ΔH° реакции $\text{A}_2 + \text{B}_2 \leftrightarrow 2\text{AB}$ при 298 К равно 8 КДж/моль. Начальные концентрации A_2 и B_2 равны по 1 моль/л. Найти K реакции и равновесные концентрации всех веществ.
24	В системе $\text{N}_{2\Gamma} + 3\text{H}_{2\Gamma} \leftrightarrow 2\text{NH}_3$, $\Delta H^\circ = -92,4$ кДж концентрации (моль/л) веществ составили: $[\text{NH}_3] = 4$; $[\text{N}_2] = 3$; $[\text{H}_2] = 9$. Определить: а) начальные концентрации N_2 и H_2 ; б) в каком направлении сместится равновесие реакции с ростом температуры.
25	В замкнутом сосуде протекает реакция $\text{AB}_{\Gamma} \leftrightarrow \text{A}_{\Gamma} + \text{B}_{\Gamma}$. $K_{\text{равн}} = 0,4$, а $[\text{B}] = 0,9$ моль/л. Найти начальную концентрацию вещества АВ. Сколько процентов вещества АВ разложилось?
26	$K_{\text{равн}}$ реакции $\text{A} + \text{B} \leftrightarrow \text{C} + \text{D}$ равна 1, объем системы 4 л. Сколько процентов вещества А прореагировало к моменту равновесия, если в начале реакции система содержала 12 моль А и 8 моль В?
27	На основании принципа Ле Шателье установить, в каком направлении сместится равновесие в следующих системах при повышении давления ($t = \text{const}$): а) $\text{CO}_{2\Gamma} + 2\text{N}_{2\Gamma} \leftrightarrow \text{C}_{\text{K}} + 2\text{N}_2\text{O}_{\Gamma}$; б) $\text{CH}_{4\Gamma} + 4\text{S}_{\text{K}} \leftrightarrow \text{CS}_{2\text{K}} + 2\text{H}_2\text{S}_{\Gamma}$.
28	На основании принципа Ле Шателье установить, увеличится ли выход продуктов при одновременном понижении температуры и давления в системах: а) $\text{CO}_{2\Gamma} + 2\text{N}_{2\Gamma} \leftrightarrow \text{C}_{\text{K}} + 2\text{N}_2\text{O}_{\Gamma}$; б) $\text{CH}_{4\Gamma} + 4\text{S}_{\text{K}} \leftrightarrow \text{CS}_{2\text{K}} + 2\text{H}_2\text{S}_{\Gamma}$.

На основании принципа Ле Шателье определить, в каком направлении сместится равновесие в следующих системах при повышении температуры (I), при повышении давления (II).

29	$\text{H}_{2\Gamma} + \text{I}_{2\Gamma} \leftrightarrow 2\text{HI}_{\Gamma}$	$\Delta H^\circ > 0$	36	$2\text{SO}_{3\Gamma} \leftrightarrow 2\text{SO}_{2\Gamma} + \text{O}_{2\Gamma}$	$\Delta H^\circ > 0$
30	$\text{N}_2\text{O}_{4\Gamma} \leftrightarrow 2\text{NO}_{2\Gamma}$	$\Delta H^\circ > 0$	37	$6\text{HF}_{\Gamma} + \text{N}_{2\Gamma} \leftrightarrow 2\text{NF}_{3\Gamma} + 3\text{H}_{2\Gamma}$	$\Delta H^\circ > 0$
31	$\text{C}_{\text{K}} + \text{CO}_{2\Gamma} \leftrightarrow 2\text{CO}_{\Gamma}$	$\Delta H^\circ > 0$	38	$2\text{C}_{\Gamma} + 2\text{NO}_{2\Gamma} \leftrightarrow 2\text{CO}_{2\Gamma} + \text{N}_{2\Gamma}$	$\Delta H^\circ < 0$
32	$2\text{NH}_{3\Gamma} \leftrightarrow \text{N}_{2\Gamma} + 3\text{H}_{2\Gamma}$	$\Delta H^\circ > 0$	39	$2\text{CO}_{\Gamma} \leftrightarrow 2\text{C}_{\Gamma} + \text{O}_{2\Gamma}$	$\Delta H^\circ > 0$
33	$\text{C}_{\text{K}} + 2\text{Cl}_{2\Gamma} \leftrightarrow \text{CCl}_{4\Gamma}$	$\Delta H^\circ < 0$	40	$\text{C}_{\text{K}} + \text{H}_2\text{O}_{\Gamma} \leftrightarrow \text{CO}_{\Gamma} + \text{H}_{2\Gamma}$	$\Delta H^\circ > 0$
34	$2\text{O}_{3\Gamma} \leftrightarrow 3\text{O}_{2\Gamma}$	$\Delta H^\circ < 0$	41	$2\text{NO}_{\Gamma} + \text{O}_{2\Gamma} \leftrightarrow 2\text{NO}_{2\Gamma}$	$\Delta H^\circ < 0$
35	$\text{C}_{\Gamma} + \text{O}_{2\Gamma} \leftrightarrow \text{CO}_{2\Gamma}$	$\Delta H^\circ < 0$	42	$2\text{H}_2\text{S}_{\Gamma} + 2\text{I}_{2\Gamma} \leftrightarrow \text{S}_{2\text{K}} + 4\text{HI}_{\Gamma}$	$\Delta H^\circ > 0$

8. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ

8.1. Понятие о степени окисления элементов

Под окислительно-восстановительными превращениями понимают такие процессы, в которых происходит передача электронов от одних частиц к другим. Заряд элемента, полученный при этом, является расчетной *степенью окисления*.

Потеря электронов называется *окислением*, а приобретение – *восстановлением*. Соответственно, элемент, теряющий электроны – *восстановитель*, а приобретающий – *окислитель*.

ПРИМЕР 1. Для реакции: $\text{Fe} + \text{S} \rightarrow \text{FeS}$
 $\text{Fe}^{\circ} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ – окисление,
 $\text{S}^{\circ} + 2\bar{e} \rightarrow \text{S}^{2-}$ – восстановление.

С потерей электронов положительный заряд возрастает:



Приобретение электронов сопровождается увеличением отрицательного заряда:



Понятие степени окисления для большинства элементов в соединении имеет условный характер (это расчетное значение), так как не отражает реальный эффективный заряд частицы. Расчетное значение получается из условия, что все атомы и молекулы электрически нейтральны: Mn° , $\text{H}_2\text{O}^{\circ}$, а некоторые элементы имеют, **в большинстве соединений**, постоянную степень окисления (H^{+} ; O^{-2}). Так, в молекуле серной кислоты ($\text{H}_2\text{S}^{+6}\text{O}_4^{-2}$) $^{\circ}$ ион S^{+6} реально не существует, а его заряд показывает расчетное значение. Реально же существует ион $(\text{SO}_4)^{2-}$. В первом случае знак ставят перед цифрой, а во втором – после.

Окислителями называют атомы, молекулы или ионы, способные *только принимать* электроны, то есть находящиеся в максимальной степени окисления (S^{+6} в составе H_2SO_4 , N^{+5} в составе HNO_3 и т.п.). **Восстановителями** называют атомы, молекулы или ионы способные *только отдавать* электроны, то есть находящиеся в минимальной степени окисления (S^{-2} в составе H_2S , H_2° и т.п.) (См. Приложение 5). Значение **степени окисления** может не совпадать с **валентностью**, которая характеризует число химических связей между элементами, образованными за счет электронных пар.

ПРИМЕР 2. В молекуле азотной кислоты расчетная степень окисления азота +5, хотя азот не проявляет такой валентности из-за отсутствия пяти неспаренных электронов. Азот в молекуле HNO_3 может образовать лишь четыре электронных пары: три – за счет обменной связи с атомами кислорода и одну общую между имеющейся электронной парой азота и двумя неспаренными электронами, оставшимися у атомов кислорода.

Аналогичное несовпадение встречается и у других атомов, например, атом углерода в молекулах $\text{C}_2^{-2}\text{H}_5\text{OH}$, $\text{C}_6^{\circ}\text{H}_{12}\text{O}_6$ и т.п. имеет валентность IV.

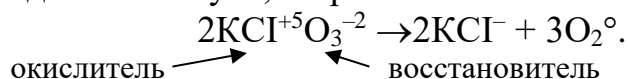
8.2. Типы окислительно-восстановительных реакций

Различают три основных типа окислительно-восстановительных превращений:

1) **межмолекулярные реакции** – окислитель и восстановитель находятся в различных молекулах: $2\text{H}_2\text{S}^{-2} + \text{H}_2\text{S}^{+4}\text{O}_3 \rightarrow 3\text{S}^{\circ} + 3\text{H}_2\text{O}$.



2) **внутримолекулярные реакции** – окислитель и восстановитель принадлежат одной молекуле, но разным атомам:



3) **реакции диспропорционирования** – один и тот же элемент в молекуле является и окислителем, и восстановителем:



окислитель восстановитель

Для составления окислительно-восстановительных уравнений пользуются общими правилами:

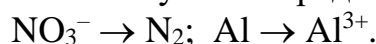
1). Записывают исходные данные и условия проведения реакции.



2). Определяют окислитель и восстановитель среди заданных реагентов.

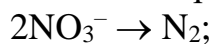
Окислитель имеет наивысшую (положительную) степень окисления атома, а **восстановитель** – минимальную (отрицательную). Кроме того, учитывают, что некоторые элементы в промежуточной степени окисления обладают преимуществом окислительных или восстановительных свойств (S° – восстановитель, N^{+2}O – окислитель). (См. Приложение 5). В указанном примере HN^{+5}O_3 – окислитель, а Al° – металл, следовательно, восстановитель.

3. Согласно схеме окислительно-восстановительных переходов или таблице электродных потенциалов (Приложение 6), определяют характер превращений восстановителя и окислителя с учетом среды.

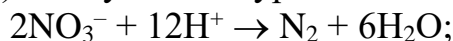


4. Подводят материальный баланс полуреакций по атомам в следующей последовательности:

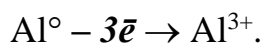
- уравнивают число атомов азота в правой и левой частях уравнения, ставя коэффициент:



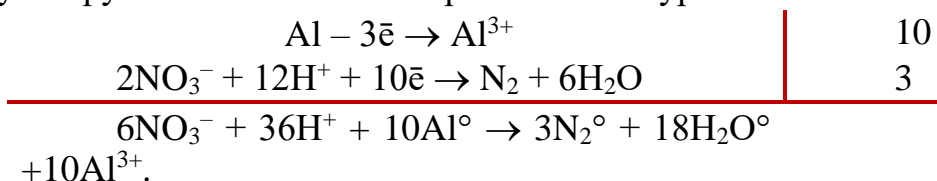
- уравнивают число атомов кислорода (их 6), связывая его шестью молекулами воды в правой части и, поскольку среда кислотная, вводят соответствующее число H^+ (их 12) в левую часть уравнения:



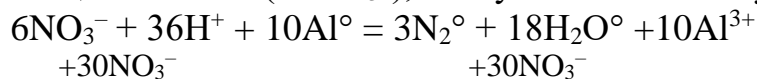
5. Уравнивают заряды прибавлением или вычитанием электронов в ионно-молекулярных уравнениях полуреакций: $2 \cdot (-1) + 12 \cdot (+1) = 10$, следовательно, недостает $10 \bar{e}$ азоту и $3 \bar{e}$ лишних у алюминия.



6. Общее число переданных электронов должно быть одинаково, поэтому устанавливают баланс путем умножения на соответствующий коэффициент и суммируют ионы в левой и правой частях уравнения:



7. Полученное уравнение в правой и левой части дополняют одинаковым числом недостающих ионов (30NO_3^-), получая итоговое уравнение:



Задания к разделу 8.1

Определить, какое из следующих соединений является только окислителем, только восстановителем, обладает окислительно-восстановительной двойственностью

1	KF; NH ₂ Cl; NaNH ₂ ; Cr ₂ S ₃	22	Cu; Cu ₂ O; HAlO ₂ ; NaNO ₃
2	Na ₂ S ₂ ; C; Al ₂ O ₃ ; Al(OH) ₃	23	P; H ₂ PbO ₂ ; PbO; PbO ₂
3	KNO ₂ ; KBrO ₃ ; NO; PbO ₂	24	H ₂ O ₂ ; H ₂ O; HIO; Hg(NO ₃) ₂
4	Na ^o ; NaNO ₃ ; K ₂ S ₂ ; MnO ₂	25	H ₂ SO ₄ ; SO ₂ ; H ₂ S ₂ O ₇ ; SO ₃
5	GeH ₄ ; K ₂ O; NaNO ₃ ; PH ₄ ⁺	26	MnO ₂ ; NH ₂ (OH); Fe(OH) ₂ ; Al
6	NaHSO ₄ ; Cu(OH) ₂ ; HAlO ₂	27	Na ₂ S ₂ O ₃ ; NaMnO ₄ ; HI; HNO ₃
7	K ₂ MnO ₄ ; K ₂ S ₂ O ₃ ; KBr; S	28	CoCl ₂ ; S; HClO ₃ ; KClO ₃
8	8SCl ₄ ; KHSO ₃ ; F ₂ ; ZnSO ₄	29	O ₂ ; (NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇ ; NO ₂ ; PH ₃
9	K ₂ SO ₃ ; NiCl ₂ ; NaPO ₃ ; SO ₂ Cl ₂	30	FeCl ₃ ; MnSO ₄ ; I ₂ ; H ₂ Cr ₂ O ₇
10	SnO; Sn; H ₂ SnO ₃ ; (NH ₄) ₂ SO ₃	31	FeCl ₃ ; MnSO ₄ ; I ₂ ; O ₂
11	H ₂ O ₂ ; SO ₂ ; HPO ₃ ; MnO ₂	32	SO ₃ ; Cl ₂ ; SnCl ₄ ; H ₂ SeO ₄
12	NH ₂ OH; Na ₂ ZnO ₂ ; P ₂ O ₅ ; Br ₂	33	Co(OH) ₃ ; HNO ₃ ; FeCl ₂ ; N ₂
13	Ca(H ₂ PO ₂) ₂ ; NaHS; P; SbH ₃	34	MgCl ₂ ; PCl ₃ ; H ₂ S; HClO ₄
14	H ₃ PO ₄ ; Cu ₂ O; HNO ₃ ; HClO ₄	35	K ₂ FeO ₄ ; N ₂ ; Na[Cr(OH) ₄]; O ₂
15	AlCl ₃ ; K ₃ [Fe(CN) ₃]; FeS; S	36	K ₂ S ₂ O ₃ ; GeO ₂ ; N ₂ O ₃ ; NaFeO ₂
16	HClO ₃ ; H ₄ P ₂ O ₇ ; SnO ₂ ; MnO ₂	37	Cr(OH) ₂ ; PH ₃ ; NaCrO ₂
17	N ₂ H ₄ ; H ₂ SO ₄ ; H ₂ S; Cr ₂ (SO ₄) ₃	38	Pb ₃ O ₄ ; Fe ₂ (SO ₄) ₃ ; P; NaI
18	CrO ₃ ; HCl; HClO ₃ ; PbO ₂	39	NaClO; HN ₃ ; Cr ₂ (SO ₄) ₃ ; PI ₃
19	NaBiO ₃ ; KI; Fe(OH) ₃ ; K ₂ Cr ₂ O ₇	40	Cr ₂ O ₃ ; NH ₄ NO ₃ ; Sn(NO ₃) ₂
20	H ₃ AsO ₄ ; K ₂ Cr ₂ O ₇ ; NaNO ₂	41	K ₂ S; KClO ₂ ; CuSO ₄ ; NaClO ₄
21	H ₄ P ₂ O ₇ ; KCrO ₂ ; CuSO ₄ ; PH ₃	42	H ₃ AsO ₄ ; Cr(OH) ₂ ; NO ₂ ; Sb ₂ O ₃

Задания к разделу 8.2

Составить ОВР методом полуреакций. Для определения продуктов реакции воспользуйтесь схемой (Приложение б)

1	Mg + HNO ₃ (Оч. разб.) → ...	2	Zn + NaOH → ...
3	Al + HNO ₃ (Оч. разб.) → ...	4	Mg + HNO ₃ (К.) → ...
5	Mn + HNO ₃ (Оч. разб.) → ...	6	Sn + H ₂ SO ₄ (К.) → SnO ₂ + ...
7	Zn + HNO ₃ (Оч. разб.) → ...	8	MnO ₂ + H ₂ S → ...
9	Fe + HNO ₃ (Оч. разб.) → ...	10	Zn + H ₂ SO ₄ (К.) → ...
11	Sn + HNO ₃ (Оч. разб.) → ...	12	Cr + H ₂ SO ₄ (К.) → ...
13	Cd + HNO ₃ (Оч. разб.) → ...	14	Cd + H ₂ SO ₄ (К.) → ...
15	Pb + HNO ₃ (Оч. разб. т) → ...	16	Sn + H ₂ SO ₄ (К.) → SnO ₂ + ...
17	Mg + HNO ₃ (разб.) → ...	18	Pb + H ₂ SO ₄ (К., К) → ...
19	Al + KOH → ...	20	NO + H ₂ SO ₄ (К.) → ...
21	Mn + HNO ₃ (разб.) → ...	22	Cu + H ₂ SO ₄ (К.) → ...
23	Zn + HNO ₃ (разб.) → ...	24	Hg + H ₂ SO ₄ (К.) → ...
25	Cr + HNO ₃ (разб.) → ...	26	Pb + H ₂ SO ₄ (К, т) → ...
27	Fe + HNO ₃ (разб.) → ...	28	Ag + H ₂ SO ₄ (К., т) → ...
29	Ni + HNO ₃ (разб.) → ...	30	Ge + HNO ₃ (К.) → GeO ₂ + ...
31	Cd + HNO ₃ (разб.) → ...	32	S + HNO ₃ (К.) → ...
33	PH ₃ + HNO ₃ (разб.) → ...	34	P + HNO ₃ (К.) → ...
35	Sn + HNO ₃ (разб.) → ...	36	CO + HNO ₃ (К.) → ...
37	KMnO ₄ + HCl → ...	38	KI + HNO ₃ (К.) → ...
39	Cu + HNO ₃ (разб.) → ...	40	As + HNO ₃ (К.) → ...
41	Ag + HNO ₃ (разб.) → ...	42	C + HNO ₃ (К.) → ...
43	Pb + HNO ₃ (разб. т□) → ...	44	Pb + HNO ₃ (К.) → Pb(NO ₃) ₄ ⁺ + ...
45	FeO + HNO ₃ (К.) → ...	46	KMnO ₄ + HCl → ...
47	SO ₂ + HNO ₃ (К.) → ...	48	PH ₃ + HNO ₃ (разб.) → ...

49	$\text{Te} + \text{HNO}_{3(\text{к.})} \rightarrow \text{TeO}_2 + \dots$	50	$\text{Fe} + \text{HNO}_{3(\text{разб.})} \rightarrow \dots$
51	$\text{Pb} + \text{HNO}_{3(\text{к.})} \rightarrow \text{Pb}(\text{NO}_3)_4 + \dots$	52	$\text{S} + \text{HNO}_{3(\text{к.})} \rightarrow \dots$
53	$\text{Sn} + \text{HNO}_{3(\text{к.})} \rightarrow \text{H}_2\text{SnO}_3 + \dots$	54	$\text{Pb} + \text{HNO}_{3(\text{к.})} \rightarrow \text{Pb}(\text{NO}_3)_4 + \dots$
55	$\text{KMnO}_4 + \text{NO} \rightarrow \dots$	56	$\text{Sn} + \text{HNO}_{3(\text{к.})} \rightarrow \text{H}_2\text{SnO}_3 + \dots$
57	$\text{Cd} + \text{HNO}_{3(\text{к.})} \rightarrow \dots$	58	$\text{As} + \text{HNO}_{3(\text{к.})} \rightarrow \dots$
59	$\text{Sn} + \text{HNO}_{3(\text{к.})} \rightarrow \dots$	60	$\text{Pb} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{к. т.})} \rightarrow \dots$
61	$\text{Ag} + \text{HNO}_{3(\text{к.})} \rightarrow \dots$	62	$\text{Mg} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \dots$
63	$\text{Cu} + \text{HNO}_{3(\text{к.})} \rightarrow \dots$	64	$\text{Ge} + \text{HNO}_{3(\text{к.})} \rightarrow \text{GeO}_2 \rightarrow + \dots$

9. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

Окислительно-восстановительные реакции, протекающие с участием заряженных частиц и сопровождающиеся их переносом, лежат в основе электрохимических процессов. Все они по видам превращения подразделяются на две группы.

1. Процессы превращения энергии химических реакций в электрическую протекают в *гальваническом элементе*.

2. Процессы превращения электрической энергии в энергию химических реакций называются *электролизом* [5].

Электрохимические процессы протекают согласно общим законам, установленным в 1833 г. Английским физиком Майклом Фарадеем, по экспериментальным данным¹²:

1. Масса вещества, которая образуется в результате реакции при электролизе раствора, прямо пропорциональна количеству электричества, прошедшего через электролит

$$m = (\mathcal{E}_{\bar{e}} / F) \cdot I \cdot \tau,$$

где I – сила тока, А;

τ – время, с;

$I \cdot \tau = q$ – количество электричества, прошедшее через электролит, Кл;

F – число Фарадея, Кл/моль

В электрохимических процессах частицами, несущими единичный заряд, являются электроны, 1 моль которых равен числу Авогадро N_A , или $6 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹. Каждый из них имеет единичный заряд ($q_{\bar{e}} = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл), следовательно, 1 моль \bar{e} несет количество электричества, определяемое числом Фарадея (F): $F = q_{\bar{e}} \cdot N_A = 6 \cdot 10^{23} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \approx 96500$ Кл/моль.

$\mathcal{E}_{\bar{e}}$ – *молярная масса электрохимических эквивалентов вещества*¹³, передающих $n_{\bar{e}}$ электронов от окислителя или восстановителя, поэтому она рассчитывается как $\mathcal{E}_{\bar{e}} = M / n_{\bar{e}}$.

¹² Глинка Н. Л. Общая химия: учебное пособие для вузов/под ред. А.И. Ермакова. – Изд. 30-е, исправленное. – М.: Интеграл-Пресс, 2002. – 285 с.

¹³ Понятие «молярная масса электрохимических эквивалентов вещества» иногда в литературе подменяется понятием «эквивалентная масса окислителя или восстановителя», Степин Б. Д., Цветков А. А. Неорганическая химия: учеб. для хим. и химико-технол. спец. вузов. – М.: Высшая Школа., 1994. – с. 10.

Согласно 1 закону Фарадея, масса вещества (m) пропорциональна количеству электричества (q): $m = (\mathcal{E}_e / F) \cdot q$, поэтому коэффициентом пропорциональности является величина \mathcal{E}_e / F – называемая **электрохимическим эквивалентом**. M – молярная масса вещества, г / моль.

2. Массы различных веществ, образовавшихся в ходе электрохимического процесса, пропорциональны массам их **электрохимических эквивалентов**.

Закон можно описать следующим выражением:

$$m_1 / m_2 = \mathcal{E}_{e1} / \mathcal{E}_{e2},$$

где m (m_1, m_2) – масса вещества, г.

Поскольку реакция идет с участием электронов, то их эквивалентное число n_e – определяется по электронному балансу в окислительно-восстановительной реакции.

ПРИМЕР 1.

Рассчитать молярную массу электрохимических эквивалентов KMnO_4 , который в ходе окислительно-восстановительной реакции превращается 1. в Mn^{2+} в кислой среде и 2. в MnO_4^{2-} в щелочной среде.

Решение: 1. В кислой среде $8\text{H}^+ + \text{MnO}_4^- + 5e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$, откуда $\mathcal{E}_e = M / n_e = (39+55+64)/5 = 31,6$ г/Кл. 2. В щелочной среде $\text{MnO}_4^- + e^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$, откуда $\mathcal{E}_e = M / n_e = (39+55+64)/1 = 158$ г/Кл.

ПРИМЕР 2.

Рассчитать массу KMnO_4 , которую нужно взвесить для приготовления 0,1н раствора, объемом 500 мл, если в ходе окислительно-восстановительной реакции он превращается в MnO_2 в слабокислой среде.

Решение: 1. В слабокислой среде протекает полуреакция: $4\text{H}^+ + \text{MnO}_4^- + 3e^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, откуда $\mathcal{E}_e = M / n_e = (39+55+64)/3 = 52,7$ г/Кл. 2. Таким образом, 52,7 г KMnO_4 соответствует 1 эквиваленту вещества.

9.1. Гальванический элемент

Окислительно-восстановительный процесс сопровождается передачей электронов от одних элементов к другим. Поскольку подобные реакции протекают в жидкой среде или в растворе, хаотичное движение ионов и электронов приводит к их столкновению. Энергия столкновения превращается в тепловую. Для предотвращения этого явления движение электронов и ионов должно быть пространственно разделено. С этой целью используется устройство, называемое **гальваническим элементом** (рис. 10) и состоящее из сосуда, разделенного на две части полупроницаемой мембраной, либо имеются два сосуда, объединенных «U» – образной трубкой, заполненной желатинизированным раствором KCl . Такая трубка называется **электролитическим ключом**¹⁴.

¹⁴ Наличие электролитического ключа позволяет избежать возникновения дополнительного диффузионного потенциала на границе раздела электролитов (в случае мембраны).

В каждое из пространств налит раствор электролита ($M^I Cl_2$ и $M^{II} Cl_2$) и опущены металлические пластины (электроды M^{oI} и M^{oII}), соединенные между собой внешним металлическим проводником. К внешней цепи подключен гальванометр, фиксирующий прохождение тока в цепи.

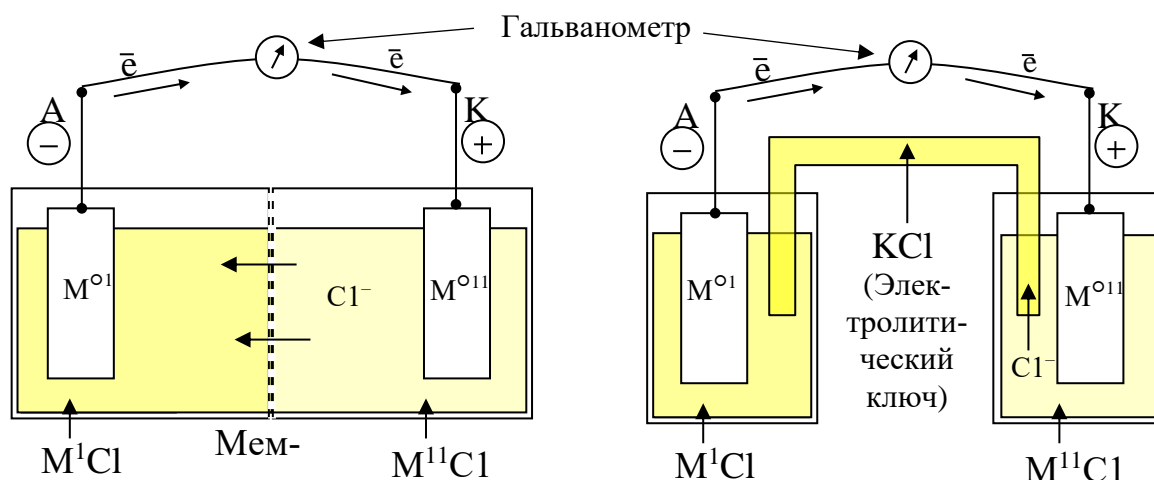


Рис. 10. Схема гальванического элемента

Для удобства изображения типов гальванических элементов существуют условные обозначения, позволяющие изобразить рисунок в виде схемы:

- с электролитическим ключом: $A \langle \leftrightarrow \rangle M^{oI} | M^I Cl_2 || M^{II} Cl_2 | M^{oII} \langle \leftrightarrow \rangle K$,
- с мембраной: $A \langle \leftrightarrow \rangle M^{oI} | M^I Cl_2 \vdots M^{II} Cl_2 | M^{oII} \langle \leftrightarrow \rangle K$.

Один из электродов способен отдавать электроны во внешнюю цепь, а другой – принимать их из внешней цепи. Процессы принятия или отдачи электронов обусловлены микропроцессами, протекающими на границе раздела двух фаз (металл – электролит).

9.1.1. Двойной электрический слой. Межфазный скачок потенциала

Рассмотрим процессы, протекающие на поверхности металлической пластины, погруженной в воду. Любое вещество, в том числе и металл, хотя бы в ничтожной степени способно растворяться в воде. Процессы растворения малорастворимых веществ рассмотрены ранее в разделе 6. Поскольку растворение сопровождается изменением агрегатного состояния веществ (твердое \rightarrow жидкость), происходит возрастание энтропии, что может свидетельствовать о самопроизвольности данной реакции при условии экзотермического процесса (см. Раздел 7). В результате в системе может установиться подвижное равновесие:



Равновесие сопровождается отрывом положительно заряженных ионов (катионов) металла с помощью полярных молекул воды, находящихся на его поверхности, и переходом их в жидкую фазу, и обратным процессом.

В случае *прямого процесса* (реакция, идущая слева – направо) на поверхности металла возникает избыток электронов и накопление гидратированных катионов в прилегающем к поверхности металла слое жидкости, вследствие их притяжения к отрицательно заряженной поверхности.

На границе раздела: металл – раствор, таким образом, возникает **двойной электрический слой** и соответствующий ему скачок потенциала – электродный потенциал (ϕ). Скачок потенциала, установившийся между металлом и раствором электролита в условиях равновесия, называют **равновесным электродным потенциалом**, а электрод–металл, опущенный в раствор соли этого же металла, называют **полуэлементом** (Me^{n+}/Me°).

Для всех металлов, погруженных в чистую воду, характерен одинаковый механизм образования двойного электрического слоя. Металлический электрод заряжается отрицательно, а на его поверхности в растворе сосредотачиваются гидратированные положительные ионы металла. Причем концентрация этих ионов может очень сильно отличаться для разных металлов. Если металлический электрод погрузить в раствор его соли, то процессы, протекающие на границе металл – раствор, будут аналогичны рассмотренным выше, однако равновесный процесс может оказаться смещенным в *обратном направлении*, так как в растворе присутствуют избыточные ионы металла.

ПРИМЕР 3. Рассмотрим микропроцессы, происходящие в гальваническом элементе (рис. 11) Даниэля–Якоби [7]. Он состоит из двух электродов – цинкового и медного, погруженных в растворы сульфатов цинка и меди, соответственно.

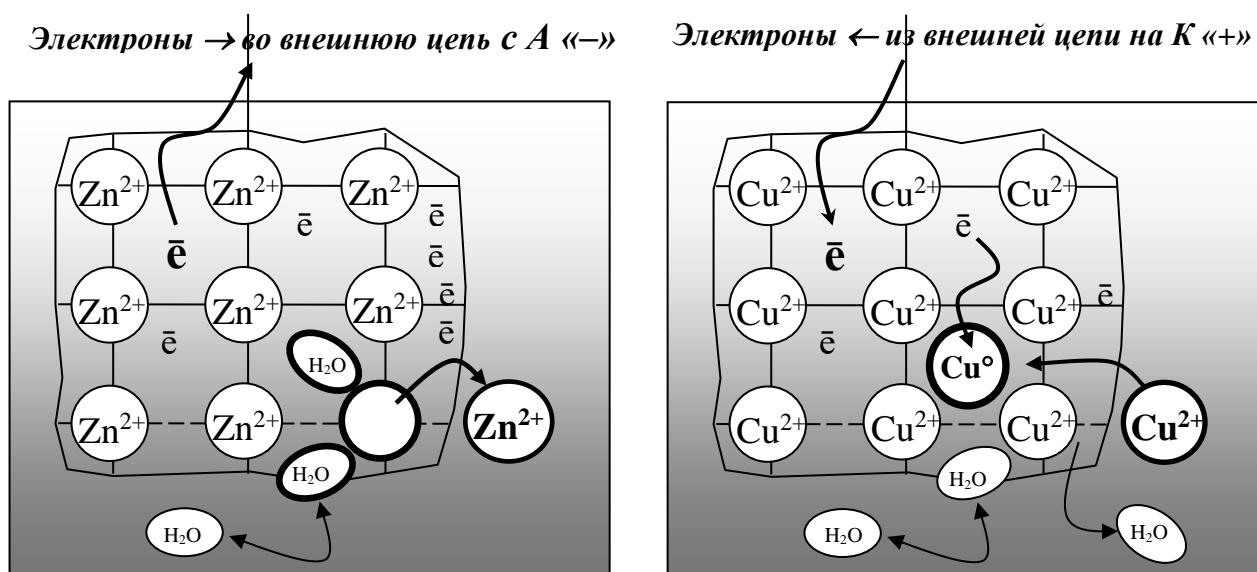


Рис.11. Микропроцессы, происходящие в гальваническом элементе

Для химически активных металлов равновесие смещено в сторону образования ионов металлов в жидкой фазе: $Zn^{\circ} \rightarrow Zn^{2+} + 2\bar{e}$, а для благородных или малоактивных – в противоположную: $Cu^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Cu^{\circ}$. В первом случае электрод заряжается отрицательно, за счет избытка электронов в приграничном слое, а во втором – положительно, за счет избытка ионов металла, проникающих из раствора.

Цинковый электрод, по сравнению с медным, имеет **избыточное число электронов** и **заряжается отрицательно**. При замыкании внешней цепи электроны от цинка начнут

переходить к меди, т.е. в цепи возникнет электрический ток. При этом равновесие на цинковом электроде нарушится и в раствор перейдет дополнительное количество ионов цинка, т. е. цинк начнет самопроизвольно окисляться. На медном электроде будет протекать противоположный процесс – появление **избытка ионов меди**, при этом **электрод заряжается положительно**. Избыточные ионы меди, получая электроны из внешней цепи, будут восстанавливаться, достраивая кристаллическую решетку медной пластины.

Электрод, на котором происходит процесс окисления, принято называть **анодом**. Электрод, на котором происходит процесс восстановления, принято называть **катодом**. Анионы в растворе движутся в противоположную электронам сторону – от катода к аноду.

9.1.2. Электрохимический ряд напряжений металлов

Абсолютные значения электродных потенциалов металлов экспериментально определить невозможно. По этой причине для их оценки пользуются относительными значениями электродных потенциалов. Для этого с помощью гальванометра измеряют разность потенциалов (E) исследуемого электрода и

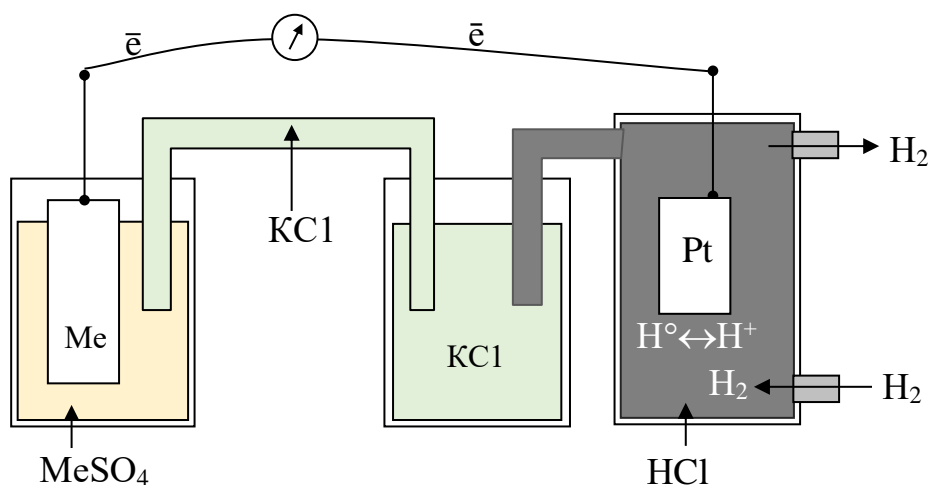


Рис.12. Стандартный водородный электрод

электрода, потенциал которого заранее известен.

$$E = \varphi_{\text{K}} - \varphi_{\text{A}},$$

где φ_{K} – потенциал катода или потенциал окислителя, В;

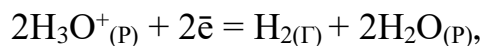
φ_{A} – потенциал анода или потенциал восстановителя, В.

В качестве известной величины используется потенциал **стандартного водородного электрода**¹⁵ (рис. 12), который условно принято считать равным нулю ($\varphi^{\circ}_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0$).

На рисунке 12 платиновая пластина опущена в стеклянный баллончик с раствором соляной (серной) кислоты, активность ионов водорода в которой составляет 1 моль/л. В баллончик при постоянном давлении подается газооб-

¹⁵ Стандартный водородный электрод называют электродом сравнения.

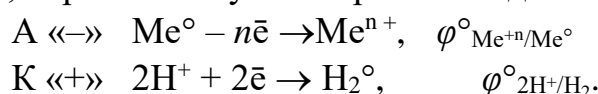
разный водород, который, осаждаясь на платине, разлагается на атомы. Атомарный водород играет роль металла, и на границе раздела платина – электролит устанавливается равновесие:



которое в упрощенном виде записывается как $2\text{H}^+(\text{p}) + 2\bar{e} = \text{H}_{2(\Gamma)}$.

Электродные потенциалы, измеренные по отношению к водородному электроду в стандартных условиях ($T = 298 \text{ K}$, $p = 101,3 \text{ кПа}$ и активность частиц, принимающих участие в окислительно-восстановительном процессе, составляет 1 моль/л), называются **стандартными электродными потенциалами**.

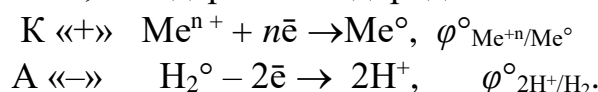
Если в паре со стандартным водородным электродом стоит электрод из активного металла, первый выступает в роли катода:



В этом случае значение E° , определяемое потенциалом металла, будет иметь отрицательный знак, так как

$$E^\circ = \varphi^\circ_{2\text{H}^+/\text{H}_2} - \varphi^\circ_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^\circ}, \text{ при } \varphi^\circ_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0, \quad E^\circ = -\varphi^\circ_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^\circ}$$

Если в паре со стандартным водородным электродом стоит электрод из малоактивного металла, стандартный водородный электрод играет роль анода:



В этом случае значение E° , определяемое потенциалом металла, будет иметь положительный знак, так как

$$E^\circ = \varphi^\circ_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^\circ} - \varphi^\circ_{2\text{H}^+/\text{H}_2}, \text{ при } \varphi^\circ_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0, \quad E^\circ = +\varphi^\circ_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^\circ}.$$

В зависимости от величины и знака стандартного электродного потенциала все металлы можно расположить в ряд, называемый **электрохимическим рядом напряжений металлов**.

Значения электродных потенциалов сведены в таблицы **стандартных электродных потенциалов** (см. ПРИЛОЖЕНИЕ 7), которые фактически представляют собой ряд активности, эмпирически установленный Н.Н. Бекетовым по взаимному вытеснению металлов.

Все активные металлы в стандартных условиях имеют отрицательные значения электродного потенциала, а все малоактивные – положительные значения. Стандартные электродные потенциалы являются потенциалами восстановления, и их знак характеризует процесс восстановления.

Знаки стандартных потенциалов при расчетах величины E° менять не рекомендуется.

9.1.3. Расчет потенциала гальванического элемента

Энергия окислительно-восстановительной реакции (ОВР) определяется работой электрического тока ($A_{\text{Э}}$), которую можно определить как произведение величины ЭДС (E) на количество электричества (q), прошедшего через электролит: $A_{\text{Э}} = q \cdot E = n_{\text{э}} \cdot F \cdot E$. Поскольку выделение электрической

энергии в данном случае – процесс самопроизвольный, его можно характеризовать отрицательной величиной изобарно-изотермического потенциала ΔG

$$n_{\bar{e}} \cdot F \cdot E = -\Delta G,$$

где $n_{\bar{e}}$ – эквивалентное число электронов, участвующих в данной химической реакции.

Таким образом, можно выразить значение E гальванического элемента

$$E = -\Delta G / (n_{\bar{e}}F).$$

Зависимость энергии Гиббса от свойств среды, температуры химической реакции и константы равновесия отражает **уравнение изотермы химической реакции**¹⁶. Используя его, можно записать

$$E = -(\Delta G^{\circ} + RT \cdot \ln K) / (n_{\bar{e}}F).$$

После некоторых математических преобразований, выражение примет вид:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{n_{\bar{e}}F} \times \ln K_p,$$

где $K_p = 1/K$, то есть константа равновесия окислительно-восстановительной реакции, записанная в сторону восстановления, $K_p = [\text{окисл}] / [\text{восст}]$.

Данное выражение называется **уравнением Нернста**.

ОВР, происходящая в гальваническом элементе Даниэля–Якоби, соответствует уравнению: $Zn^{\circ} + Cu^{2+} \rightarrow Cu^{\circ} + Zn^{2+}$, поэтому уравнение Нернста для него будет иметь вид:

$$E_{Cu^{2+}/Zn^{2+}} = E^{\circ}_{Cu^{2+}/Zn^{2+}} + \frac{RT}{2F} \times \ln \frac{[Cu^{2+}]}{[Zn^{2+}]},$$

где $[Cu^{2+}]$, $[Zn^{2+}]$ – равновесные активные концентрации окислителя или восстановителя.

Концентрации простых веществ, *находящихся в твердом состоянии*, не учитываются. По данному уравнению видно, что под знаком логарифма стоит отношение концентраций окисленной и восстановленной форм.

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{n_{\bar{e}}F} \times \ln \frac{[\text{окисл}]}{[\text{восст}]}.$$

Если значение E представить как разность потенциалов, то можно записать $E = \varphi_K - \varphi_A$, $E^{\circ} = \varphi_K^{\circ} - \varphi_A^{\circ}$, тогда

$$\varphi_K - \varphi_A = \varphi_K^{\circ} - \varphi_A^{\circ} + \frac{RT}{n_{\bar{e}}F} \times \ln \frac{[\text{окисл}]}{[\text{восст}]},$$

откуда, разделив переменные по окислителю и восстановителю, можно получить: $\varphi_K - \varphi_A = (\varphi_K^{\circ} + \frac{RT}{n_{\bar{e}}F} \times \ln [\text{окисл}]) - (\varphi_A^{\circ} + \frac{RT}{n_{\bar{e}}F} \times \ln [\text{восст}])$.

Таким образом, значения потенциалов окислителя и восстановителя можно рассчитать по отдельности, пользуясь также уравнением Нернста:

$$\varphi_K = \varphi_K^{\circ} + \frac{RT}{n_{\bar{e}}F} \times \ln [\text{окисл}],$$

$$\varphi_A = \varphi_A^{\circ} + \frac{RT}{n_{\bar{e}}F} \times \ln [\text{восст}].$$

¹⁶ $\Delta G_T = \Delta G^{\circ} + RT \cdot \ln K$, [кДж/моль], где ΔG_T – изменение энергии Гиббса при заданных условиях протекания химических реакций, ΔG° – стандартное изменение энергии Гиббса, K – константа равновесия химической реакции.

Если рассчитать отдельно выражение, стоящее перед знаком логарифма, заменив натуральный логарифм на десятичный

$$\frac{RT}{n\bar{e}F} \cdot \ln [...] = (8,31 \cdot 298 \cdot 2,3 / (96500n\bar{e})) \cdot \lg [...],$$

получим $0,0592/n\bar{e} \cdot \lg [...]$.

В этом случае уравнение Нернста принимает вид:

$$E = E^o + \frac{0,0592}{n\bar{e}} \times \ln \frac{[\text{окисл}]}{[\text{восст}]},$$

или для расчета потенциалов:

$$\varphi_K = \varphi_K^o + \frac{0,0592}{n\bar{e}} \times \lg [\text{окисл}],$$

$$\varphi_A = \varphi_A^o + \frac{0,0592}{n\bar{e}} \times \lg [\text{восст}].$$

Величина E служит критерием правильности выбора в гальваническом элементе электрода, выполняющего функцию катода, и электрода, выполняющего функцию анода. В этом случае E всегда величина положительная, так как работа гальванического элемента – самопроизвольно протекающий процесс, для которого $\Delta G < 0$. Если же в результате расчета получена величина $E < 0$, то это означает, что функции электродам приписаны неверно.

Исследуя уравнение Нернста, можно увидеть, что могут существовать различные типы гальванических элементов:

Обычные (построенные на электродах из разных металлов, при этом все другие параметры: температуры и концентрации электролитов, могут быть одинаковыми), **концентрационные** (построенные за счет разных концентраций электролитов, при одинаковых металлических электродах и температурах анодной и катодной части), **температурные** (работающие только за счет разных температур), а также построенные **на инертных электродах**.

В качестве инертных электродов могут использоваться металлические пластины, состоящие из малоактивных металлов, таких как Pt, Ir, Os, либо графитовые электроды ($C_{гр}$). В таком элементе сами электроды не вступают в химическую реакцию, то есть являются инертными, а окислитель и восстановитель присутствуют в растворе.

9.2. Электролиз

Электролизом называется процесс превращения электрической энергии в энергию химических реакций.

Для осуществления данного процесса необходима электролитическая ванна (рис. 13) или **электролизер**. Это сосуд с раствором электролита, в который опущены электроды. На электроды подается из внешней цепи постоянный электрический ток. При этом **положительный полюс источника постоянного тока подсоединен к аноду, а отрицательный – к катоду**. Знаки электродов противоположны знакам электродов в гальваническом

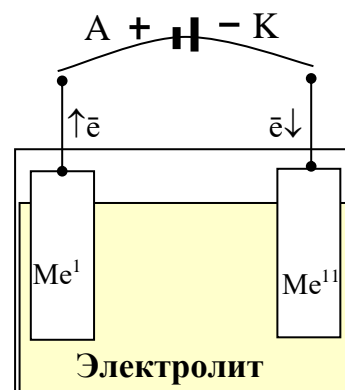


Рис. 13. Электролизер

элементе, поскольку их функции сохраняются (анод – окислитель, а катод, источник электронов – восстановитель).

В качестве электродов могут быть использованы как инертные Pt, Ir, Os, C_(гра), так и растворимые электроды Cu, Fe, Zn, Ni и т. п. Существуют **общие правила**, согласно которым происходят окислительно-восстановительные процессы на электродах.

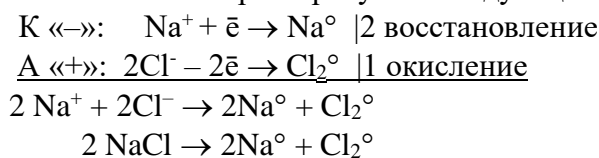
1. На **катоде** всегда в первую очередь восстанавливается наиболее сильный окислитель, то есть тот, у которого наиболее высокое значение электродного потенциала.

2. На **аноде** всегда окисляется в первую очередь наиболее сильный восстановитель, то есть тот, у которого наиболее низкое значение электродного потенциала.

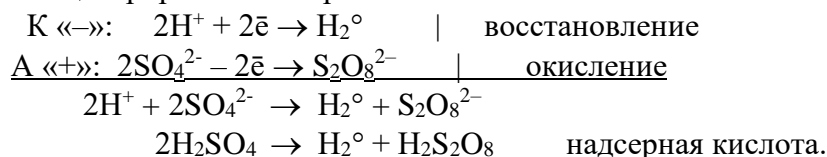
Различают электролиз **растворов** и **расплавов** соединений.

При **электролизе расплавов** в электролитической ванне присутствуют положительно заряженные ионы металла (если это соль или основание) или водорода (если это концентрированная или безводная кислота), а также отрицательно заряженные анионы кислотного остатка или гидроксильные группы.

ПРИМЕР 4. Электролиз расплава соли NaCl характеризуется следующими процессами:



ПРИМЕР 5. Электролиз концентрированной серной кислоты:



При **электролизе водных растворов** в составе электролита присутствуют не только ионы солей, оснований или кислот, но также и молекулы воды. В ходе процесса, в результате расходования реагентов, могут изменяться условия прохождения реакций. Это связано с изменением концентрации ионов, pH среды или температуры. Меняется таким образом, площадь поверхности самого металлического электрода и, как следствие, величина его потенциала.

При этом нарушаются правила окисления – восстановления. Поэтому существуют «практические» правила окислительно-восстановительных процессов при электролизе.

Катодные процессы определяются положением катиона металла в ряду напряжений.

1. Если металлы имеют стандартный электродный потенциал $< -1,67$ В (потенциал алюминия), то на катоде восстанавливается H_2° из воды.

2. Если металлы имеют стандартный электродный потенциал в пределах от $-1,67$ В до 0 В (металл в ряду напряжений стоит между алюминием и водородом), то на катоде параллельно происходит восстановление Me° и H_2° .

3. Если металлы имеют стандартный электродный потенциал > 0 В, то восстанавливается Me° .

4. Если же в растворе присутствует несколько катионов, то их восстановление происходит в порядке уменьшения стандартного электродного потенциала.

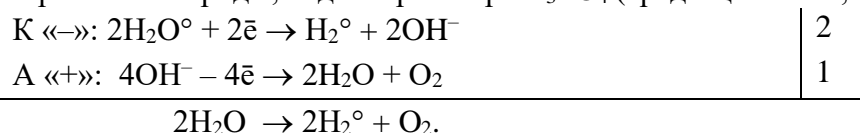
Анодные процессы:

1. Если соединение содержит бескислородный анион (Cl^- , Br^- , I^-) то на аноде всегда окисляется сам анион: галоген, сера или азот.

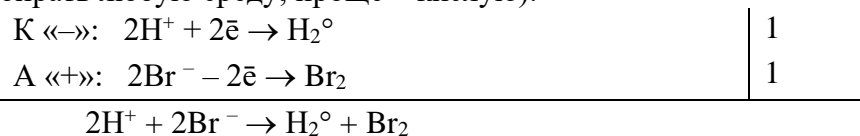
2. Если соединение содержит кислородсодержащий анион (SO_4^{2-} , NO_3^-), то на аноде всегда окисляется кислород из воды.

3. Если в качестве анода выступает любой растворимый электрод, то он сам и подвергается окислению.

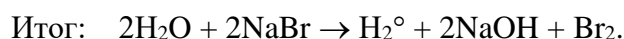
ПРИМЕР 6. Инертные электроды, водный раствор Na_3PO_4 (среда щелочная, см. Раздел 6.6).



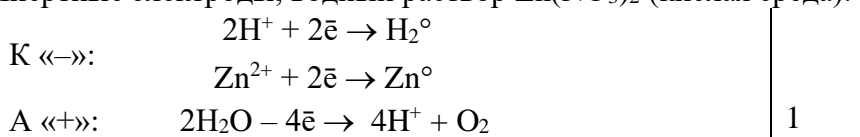
ПРИМЕР 7. Инертные электроды, водный раствор NaBr (среда нейтральная, для уравнивания можно выбирать любую среду, проще – кислую).



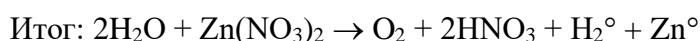
Доб. недост. ионы: 2OH^- слева и 2Na^+ и столько же справа



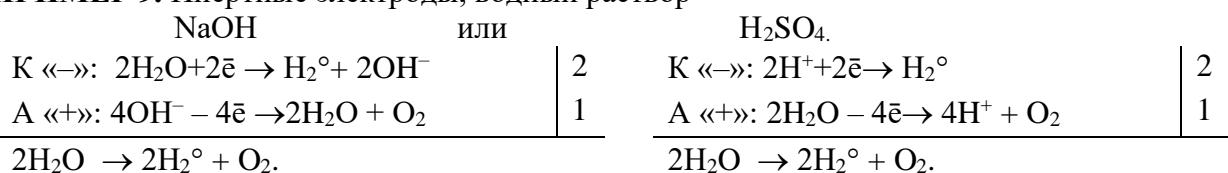
ПРИМЕР 8. Инертные электроды, водный раствор $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (кислая среда).



Доб. недост. ионы: 2NO_3^- слева и столько же справа



ПРИМЕР 9. Инертные электроды, водный раствор



Задания к разделам 9.1-9.2

1. Составить схемы гальванических элементов (см. Приложение 7), указать в них функции каждого полуэлемента, написать анодные и катодные полуреакции. Для расчета необходимо использовать уравнение Нернста. В скобках указаны концентрации ионов, в моль/л для подстановки их в уравнение.

2. Составить схемы электролиза на инертных электродах.

Вар.	Гальваническая пара		Электролиз, Pt-электроды	
1	$\text{Sc}^{3+}(10^{-3}) / \text{Sc}$	$\text{Be}^{2+}(10^{-2}) / \text{Be}$	AlCl_3 p-в	AlCl_3 p-р
2	$\text{Be}^{2+}(10^{-4}) / \text{Be}$	$\text{Ac}^{3+}(10^{-2}) / \text{Ac}$	$\text{CuS}_{\text{p-в}}$	CuSO_4 p-р

3	$\text{Sc}^{3+}(10^{-2}) / \text{Sc}$	$\text{Ti}^{2+}(10^{-5}) / \text{Ti}$	ZnCl_2 p-в	ZnCl_2 p-р
4	$\text{Hf}^{4+}(10^{-3}) / \text{Hf}$	$\text{Ti}^{2+}(10^{-6}) / \text{Ti}$	PbCl_2 p-в	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ p-р
5	$\text{V}^{2+}(10^{-4}) / \text{V}$	$\text{Ti}^{3+}(10^{-2}) / \text{Ti}$	FeI_3 p-в	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ p-р
6	$\text{Mn}^{2+}(10^{-4}) / \text{Mn}$	$\text{Ti}^{3+}(10^{-2}) / \text{Ti}$	FeS p-в	FeSO_4 p-р
7.	$\text{Nb}^{3+}(10^{-8}) / \text{Nb}$	$\text{V}^{2+}(10^{-1}) / \text{V}$	Fe_2S_3 p-в	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ p-р
8	$\text{Nb}^{3+}(10^{-1}) / \text{Nb}$	$\text{Cr}^{2+}(10^{-8}) / \text{Cr}$	PbCl_2 p-в	PbCl_2 p-р
9	$\text{V}^{3+}(10^{-6}) / \text{V}$	$\text{Cr}^{2+}(10^{-1}) / \text{Cr}$	FeCl_3 p-в	FeCl_3 p-р
10	$\text{V}^{3+}(10^{-2}) / \text{V}$	$\text{Zn}^{2+}(10^{-6}) / \text{Zn}$	FeCl_2 p-в	$\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ p-р
11	$\text{Cr}^{3+}(10^{-5}) / \text{Cr}$	$\text{Zn}^{2+}(10^{-1}) / \text{Zn}$	H_3PO_4 конц	FePO_4 p-р
12	$\text{Ga}^{3+}(10^{-2}) / \text{Ga}$	$\text{Ga}^{2+}(10^{-5}) / \text{Ga}$	H_2SO_4 p-в	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ p-р
13	$\text{Fe}^{2+}(10^{-3}) / \text{Fe}$	$\text{Ga}^{2+}(10^{-1}) / \text{Ga}$	AlCl_3 p-в	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ p-р
14	$\text{Cd}^{2+}(10^{-5}) / \text{Cd}$	$\text{Fe}^{2+}(10^{-2}) / \text{Fe}$	AlBr_3 p-в	$\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ p-р
15	$\text{Al}^{3+}(10^{-3}) / \text{Al}$	$\text{Tl}^{2+}(10^{-6}) / \text{Tl}$	NaOH конц	NaOH p-р
16	$\text{Al}^{3+}(10^{-2}) / \text{Al}$	$\text{Zn}^{2+}(10^{-5}) / \text{Zn}$	Na_2S p-в	NaCO_3 p-р
17	$\text{Tl}^{+}(10^{-4}) / \text{Tl}$	$\text{In}^{3+}(10^{-3}) / \text{In}$	K_2S p-в	Na_2SO_4 p-р
18	$\text{Tl}^{+}(10^{-5}) / \text{Tl}$	$\text{Ga}^{3+}(10^{-2}) / \text{Ga}$	NaCl p-в	NaCl p-р
19	$\text{Sn}^{2+}(10^{-5}) / \text{Sn}$	$\text{Ga}^{3+}(10^{-2}) / \text{Ga}$	H_2SO_4 конц	Na_3PO_4 p-р
20	$\text{Fe}^{2+}(10^{-2}) / \text{Fe}$	$\text{Tl}^{+}(10^{-4}) / \text{Tl}$	KOH конц	KOH p-р
21	$\text{Tl}^{+}(10^{-4}) / \text{Tl}$	$\text{Cd}^{2+}(10^{-3}) / \text{Cd}$	KCl p-в	K_2CO_3 p-р

Металлический электрод погружён в раствор его соли с определённой концентрацией. Заполните недостающие данные в соответствии с номером варианта. Для расчета используйте уравнение Нернста и таблицу стандартных электродных потенциалов.

Вар.	Электрод	C, моль/л	Me^{n+}	φ° , В
22	цинк	0,1	Zn^{2+}	?
23	медь	?	Cu^{2+}	0,219
24	серебро	?	Ag^+	0,622
25	олово	0,18	Sn^{2+}	?
26	свинец	$2 \cdot 10^{-3}$	Pb^{2+}	?
27	никель	?	Ni^{2+}	-0,3975
28	кобальт	?	Co^{2+}	-0,306
29	марганец	?	Mn^{2+}	-1,297
30	кадмий	0,15	Cd^{2+}	?
31	железо	$2,5 \cdot 10^{-3}$	Fe^{2+}	?
32	цинк	?	Zn^{2+}	-0,85
33	медь	0,025	Cu^{2+}	?
34	серебро	0,06	Ag^+	?
35	олово	?	Sn^{2+}	-0,26
36	свинец	?	Pb^{2+}	-0,3148
37	никель	0,03	Ni^{2+}	?
38	кобальт	0,008	Co^{2+}	?

39	марганец	$5 \cdot 10^{-3}$	Mn^{2+}	?
40	кадмий	?	Cd^{2+}	-0,5092
41	железо	?	Fe^{2+}	-0,508
42	магний	0,024	Mg^{2+}	?

Напишите уравнения реакций, протекающих при электролизе расплавов или водных растворов солей. Катод – платина, анод указан для каждой соли. Используйте практические правила электролиза.

Вар.	Электролит	Анод	Электролит	Анод
43	NaI_{p-p}	Медь	$Cu(NO_3)_{2p-p}$	Платина
44	Na_2SO_{4p-p}	Никель	$CuCl_{2p-p}$	Графит
45	$CuSO_{4p-p}$	Графит	$CuCl_{2p-p}$	Медь
46	$AlCl_{3p-p}$	Медь	$NiSO_{4p-p}$	Графит
47	$Al(NO_3)_{3p-p}$	Олово	$CuBr_{2p-p}$	Платина
48	$AgNO_{3p-p}$	Свинец	$NaCl_{p-p}$	Платина
49	K_3PO_{4p-p}	Медь	$Fe_2(SO_4)_{3p-p}$	Графит
50	AgF_{p-p}	Железо	$Ni(NO_3)_{2p-p}$	Иридий
51	$Cu(NO_3)_{2p-p}$	Свинец	KF_{p-p}	Платина
52	$Hg(NO_3)_{2p-p}$	Олово	$NaBr_{p-p}$	Графит
53	$AgNO_{3p-p}$	Платина	Na_3PO_{4p-p}	Никель
54	$Al_2(SO_4)_{3p-p}$	Олово	$ZnSO_{4p-p}$	Платина
55	Na_2SO_{4p-p}	Свинец	$FeCl_{3p-p}$	Графит
56	KNO_{3p-p}	Медь	$CuCl_{2p-p}$	Осмий
57	$Cr_2(SO_4)_{3p-p}$	Железо	AgF_{p-p}	Платина
58	$LiNO_{3p-p}$	Никель	$BaCl_{2p-p}$	Графит
59	NaF_{p-p}	Графит	$CoSO_{4p-p}$	Железо
60	$NiCl_{2p-p}$	Олово	$Al(NO_3)_{3p-p}$	Платина
61	K_2SO_{4p-p}	Свинец	$Cr(NO_3)_{3p-p}$	Графит
62	$CuBr_{2p-p}$	Медь	KNO_{3p-p}	Осмий
63	AgF_{p-p}	Железо	$NiCl_{2p-p}$	Платина
64	$Cu(ClO_3)_{2p-p}$	Свинец	KCl_{p-p}	Платина

9.3. Электрохимические процессы в технике

Все электрохимические процессы, с которыми часто приходится встречаться в технике и в быту, можно условно подразделить на следующие основные категории:

- 1) Коррозионные процессы и методы защиты от коррозии;
- 2) Электрохимическая обработка металлов;
- 3) Химические источники тока.

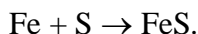
Коррозией называется процесс естественного разрушения металлов под действием внешних факторов: характера среды или термодинамических условий. Различают **два основных типа коррозионных процессов**:

1 – **химическая коррозия** (коррозия в среде органических веществ или в среде газов при высокой температуре). В этом случае между металлом и химическим реагентом протекает обычная окислительно-восстановительная реакция;

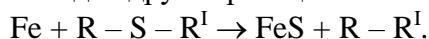
2 – **электрохимическая коррозия** (коррозия в среде электропроводящих жидкостей или в среде влажного газа – атмосферная коррозия).

Коррозия в **среде органических жидкостей** протекает благодаря наличию различных примесей в составе металла или его сплава либо за счет реакционно-способных функциональных групп в составе среды.

ПРИМЕР 10. В состав топлива могут входить примеси, не связанные с ним химически – это свободная сера или ее соединения, соединения фосфора или азота. В этом случае между металлом и примесью происходит обычная химическая реакция его окисления

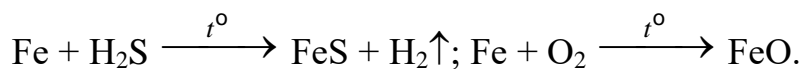


ПРИМЕР 11. Если же примесь химически связана с органическим веществом, то есть входит в состав его формулы, то происходит другая реакция взаимодействия



Примеси, входящие в состав органического топлива, смазочных масел или других углеводородов, являются результатом их органического синтеза, очистки или крекинга нефтепродуктов. Этому типу коррозии подвергаются детали машин, требующие смазки, или камеры двигателей внутреннего сгорания.

Газовая коррозия в среде сухого газа. В процессе газовой коррозии происходит обычная химическая реакция между металлом и самим газом (Cl_2 , O_2 , H_2S , HCl и т.п.)



Такие процессы гетерогенны, протекают при высоких температурах ($>100^\circ\text{C}$) и, следовательно, при отсутствии жидкой воды (то есть при отсутствии ее ионов в растворе). Этот тип коррозии характерен для выхлопных труб автомобилей, газовых печей, камер сгорания газообразного топлива и т.п.

9.3.1. Электрохимическая коррозия в среде проводящих жидкостей

К электропроводящим жидкостям относят любые электролиты: растворы кислот, щелочей, солей, обычная водопроводная, речная, морская или грунтовая вода. Такому виду коррозии подвергаются фермы подводной части мостов, подводные лодки, днища морских судов, а также оборудование химических заводов и трубопроводы. Процессы коррозии, возникающие в этом случае, обусловлены наличием различных примесей, которые содержатся в составе самих металлов. Так, например, железо в виде различных марок сталей всегда может содержать углерод, марганец, никель, медь или другие включения.

Рассмотрим коррозию железа в кислой среде (Рис.14), где металл (железо), содержащий в своем составе примеси углерода, в среде электролита-кислоты проявляет функцию анода и заряжается отрицательно, поскольку углерод – инертный материал. Отрицательный заряд на границе раздела металл – раствор создает отрицательный потенциал. При

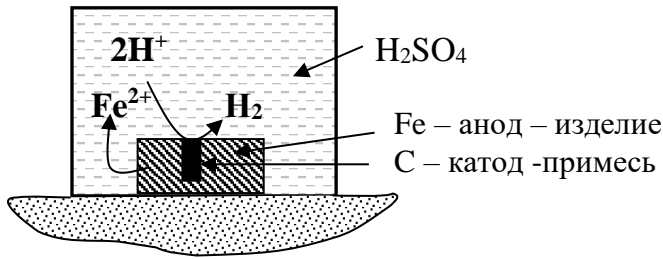


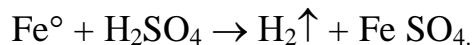
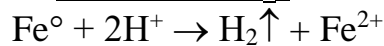
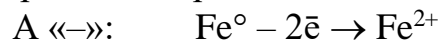
Рис. 14. Коррозия железа в кислой среде

стандартных условиях величина этого потенциала $\varphi^{\circ}_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{\circ}} = -0,44 \text{ В}$. Углерод в этой паре выступает в роли инертного электрода *катода* но, поскольку он участия в реакции не принимает, на нем из раствора восстанавливается водород. Стандартный потенциал такого катода равен $\varphi^{\circ}_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0$. Таким образом, возникает гальванический элемент, E которого характеризуется разностью этих потенциалов. При стандартных условиях

При стандартных условиях

$$E^{\circ} = \varphi^{\circ}_{2\text{H}^+/\text{H}_2} - \varphi^{\circ}_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{\circ}} = 0 - (-0,44) = 0,44 \text{ В}.$$

В результате происходят реакции:



Любой металл, который входит в состав стали в виде микровключения и является менее активным, чем железо, то есть обладает большим значением стандартного электродного потенциала по отношению к железу, будет выступать в роль катода. Обычная, не легированная сталь, попадая в раствор любого электролита, будет подвергаться подобному виду коррозии.

9.3.2. Атмосферная коррозия

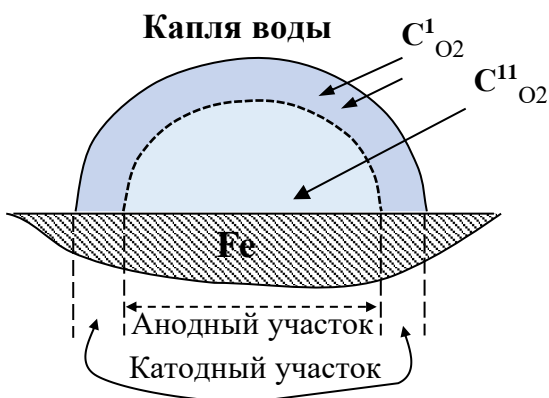


Рис. 15. Атмосферная коррозия

Электрохимической коррозией в среде влажного газа является, например, *атмосферная коррозия*. Этому типу коррозии подвергаются надводные металлические конструкции, линии электропередач, кузова машин, поверхностные трубопроводы и т.п.

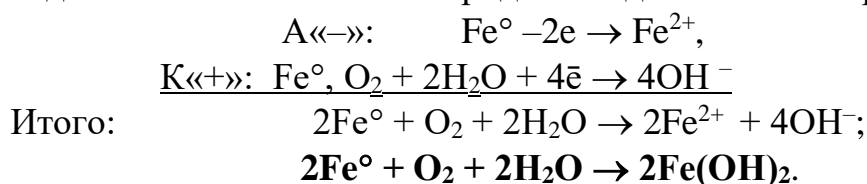
Рассмотрим *атмосферную коррозию* железа под каплей воды (рис. 15).

В каплю со стороны атмосферы проникают молекулы кислорода, которые растворяются в ней: $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Концентрация кислорода у поверхности

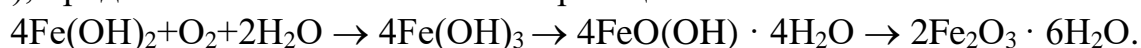
капли (C^1) всегда немного выше, чем концентрация кислорода в центре, у поверхности железа (C^{11}).

В результате этого поверхность металла оказывается под воздействием разных концентраций окислителя (концентрационный гальванический элемент, см. Раздел 9.1.3). На предполагаемой границе раздела концентраций возникает разность потенциалов металла, обусловленная различной концентрацией электролита. По разные стороны границ раздела железо выступает *анодом – внутри* и *катодом – снаружи*.

Происходят следующие электродные процессы: само железо окисляется на аноде, поскольку его потенциал оказывается меньше потенциала кислородного полуэлемента ($\varphi^{\circ}_{\text{O}_2+2\text{H}_2\text{O}/4\text{OH}^-} = +0,40 \text{ В} > \varphi^{\circ}_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{\circ}} = -0,44 \text{ В}$), а на катоде происходит восстановление кислорода из воды по той же причине.



Отдельные виды коррозии практически никогда не происходят в чистом виде, поэтому данный процесс не заканчивается образованием гидроксида железа (II), продолжается его окисление по реакции:



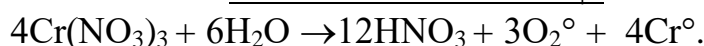
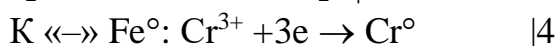
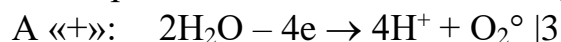
Всю смесь продуктов окисления железа называют *ржавчиной*.

9.3.3. Методы защиты металлов от коррозии

Все методы защиты можно подразделить на *электрохимические* (гальваностегия, протекторная защита, анодное окислирование) и *не электрохимические* (легирование металлов, нанесение неметаллических покрытий и рациональное конструирование).

Гальваностегией называется метод нанесения защитных покрытий электролитическим способом, при котором в качестве *катада выступает металл изделия*, к нему подключается отрицательный полюс постоянного источника тока. На нем происходит восстановление металла покрытия. *Анодом служит черновой металл или инертный электрод*, к нему подключается положительный полюс постоянного источника тока. В качестве электролита обычно выбирают раствор, содержащий те ионы металла, которые необходимо восстановить на изделии.

Так, при хромировании стального изделия (рис. 16) в качестве анода применяется *инертный электрод*. На аноде происходит окисление кислорода из воды, в кислой среде, или галогенид – иона (в случае бескислородного аниона).



Покрытия, наносимые методом гальваностегии, могут содержать металл, более активный, чем тот, который покрывают (*анодное покрытие*), и менее активный (*катодное покрытие*).

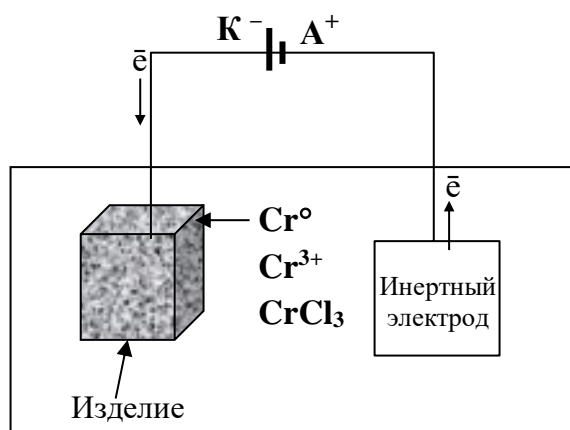


Рис. 16. Схема процесса хромирования

В качестве **анодных** покрытий выбирают металл, обладающий прочной оксидной пленкой. Анодные покрытия используют для изделий, подвергающихся механическим повреждениям и истиранию. В этом случае поверхность самого материала не корродирует при нарушении целостности покрытия, так как металл играет роль катода и на нем восстанавливается водород (ведра, поручни, ножи и вилки и т.п.). Так, для железа анодным покрытием может

служить Ni, Cr, Al, Zn.

Катодные покрытия применяют в случаях, когда износа детали можно избежать (внутренняя поверхность консервных банок, серебрение и золочение украшений). При нарушении материала покрытия коррозии подвергается сама деталь, так как она выступает в роли анода. Если исходный материал – Fe, то металлом покрытия служит Ag, Au, Cu, Sn.

Прочность защитного покрытия зависит от методов, которыми пользуются при их нанесении, толщины, свойств самого металла и металла покрытия. Высокая скорость покрытия обеспечивается величиной пропускаемого тока, а также числом ионов металла в растворе. Однако такая скорость приводит к непрочному слою нанесенного металла. Для оптимизации процесса в качестве электролитов выбирают соли, способные подавать ионы металла в раствор постепенно во времени. Такими свойствами обладают, например, комплексные соединения (например, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$), где концентрация иона хрома зависит от скорости распада комплексного иона.

Протекторной защите металлов от коррозии подвергают днища морских судов, шлюзовые ворота, трубопроводы и подводные металлические конструкции, то есть большие поверхности, на которые трудно нанести покрытие. Суть ее заключается в следующем: к изделию подсоединяется более активный металл – протектор, и искусственно создается гальваническая пара с помощью постоянного источника тока. Отрицательный полюс (К) подсоединяют к самой конструкции, положительный полюс (А) – к металлу протектора. При этих условиях на металле конструкции будет восстанавливаться водород из воды, а протектор постепенно разрушается.

Анодное окисливание – процесс образования оксидной пленки на поверхности металла путем электрохимического воздействия. Обработка заключается в том, что алюминиевое изделие опускают в электролизер с раствором серной, хромовой, борной или щавелевой кислоты, где в роли анода выступает само изделие, а в роли катода любой металл, не взаимодействующий с электролитом (например, свинец). На катоде восстанавливается водород, а на аноде протекает реакция взаимодействия алюминия с водой с образованием прочной

оксидной пленки. Процесс сложный и многоступенчатый, в результате его происходит увеличение толщины оксидной пленки. Оксидная пленка в дальнейшем может быть пропитана специальными составами, повышающими ее коррозионную активность, а также окрашена в различные цвета с декоративной целью.

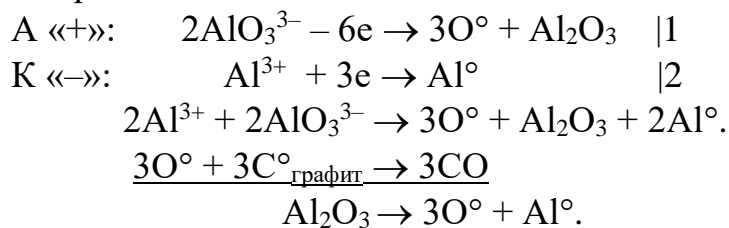
Процессу оксидирования подвергают чаще всего медь, магний и алюминий.

Методы электрохимической обработки металлов. Под электрохимической обработкой металлов подразумевают изменение формы изделия, поверхности, создание слепков, электрохимическую выплавку. Некоторые из них: *гальванопластика, размерная обработка, выплавка алюминия.*

Гальванопластика – метод создания тонких слепков с поверхности изделия, аналогичен гальваностегии, но отличается тем, что перед нанесением покрытия изделие покрывают сначала тонкой алюминиевой фольгой (металлом, легко растворяющимся в соляной кислоте) или слоем легкоплавкого ($t^{\circ}_{\text{кип.}} = 30^{\circ}\text{C}$) галлия. На полученный слепок электрохимическим способом наносят покрытие толщиной от 1 до 4 мкм ($\sim 10^{-6}$ м).

Электрохимическая выплавка алюминия. Выплавка алюминия из оксида алюминия (Al_2O_3 глинозем) – энергоемкий процесс. Он требует создания высоких температур $\sim 1000^{\circ}\text{C}$. С целью снижения энергозатрат электролиз оксида алюминия производят в расплаве криолита – гексафтороалюмината натрия ($\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$). При этом оксид алюминия диссоциирует по схеме: $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Al}^{3+} + \text{AlO}_3^{3-}$.

В качестве катода при электролизе используют графитовое дно печи, на котором восстанавливается алюминий, а в качестве анода – графитовые стержни. Износ стержней постоянно восполняется.



Размерная обработка металла (рис. 17) применяется при обработке изделий из металлов высокой твердости и кислотоупорных сталей, не поддающихся обычному шлифованию и фрезерованию, а также для изготовления отверстий сложной конфигурации. Такой тип обработки называется анодной, так как металл изделия служит анодом, а инструмент – катодом. Подобная обработка требует значительных затрат энергии, но ее преимуществом является то, что сам инструмент практически не изнашивается. Аналогичным образом производят травление или изготовление нестирающихся надписей.

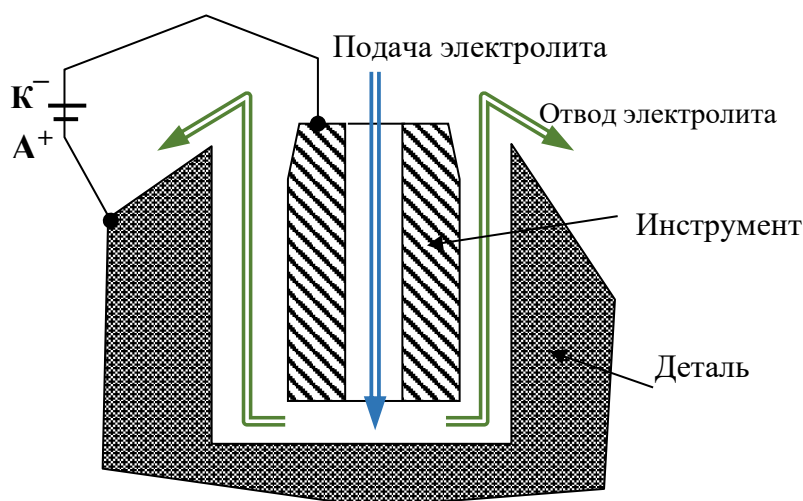


Рис. 17. Схема размерной обработки металла

9.3.4. Химические источники тока

Химические источники тока – устройства, позволяющие вырабатывать электрический ток за счет энергии окислительно-восстановительных реакций.

Электрическая энергия, которая вырабатывается на электростанциях, является результатом превращения энергии химических реакций (при горении топлива), либо результатом превращения механической энергии падающей воды, первоначально в тепловую энергию. Все это вызывает ухудшение экологической обстановки. Подобные электростанции невозможно установить на самолетах, космических кораблях или портативных устройствах. Причем КПД таких мощных систем составляет не более 15 – 40 %.

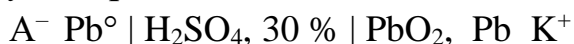
К химическим источникам тока относят:

первичные – гальванические элементы одноразового действия;

вторичные – аккумуляторы – элементы многократного действия.

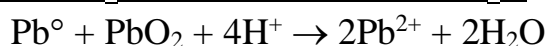
Преимущества: бесшумность, высокий КПД, безвредность, малые размеры. Приборы многократного действия получили наибольшее распространение, среди них различают **кислотные и щелочные аккумуляторы**.

Кислотные аккумуляторы – типичным кислотным аккумулятором является **свинцовый аккумулятор**.



Представляет собой систему, состоящую из двух свинцовых перфорированных пластин, одна из которых покрыта губчатым свинцом – **анод**, а другая оксидом свинца (IV) – **катод**. Обе пластины опущены в раствор 30 % серной кислоты.

Процессы, протекающие на электродах:



$\text{Pb}^\circ + \text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ – процесс разрядки,

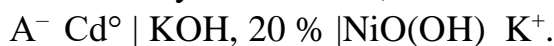
$2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Pb}^\circ + \text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$ – процесс зарядки.

Свинцовые кислотные аккумуляторы, имеют относительно большие размеры и используются в автомобилях, самолетах, автотранспорте, на предприятиях.

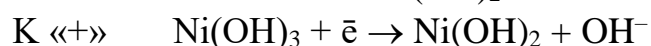
Краткие характеристики устройства: КПД = 80 %, срок службы от 2 до 5 лет, выходное напряжение $E = 2,041$ В.

Щелочные аккумуляторы – железо-никелевые, металл-гидридные и прочее. Большое разнообразие их видов связано с поиском более эффективных и дешевых вариантов. Такие устройства имеют гораздо меньшие размеры по сравнению с кислотными. Чем больше разность потенциалов между выбранными металлами, тем эффективнее их работа, но, возможно, большая стоимость. Используют их в приборах, часах, компьютерах и т. п.

Принцип их работы можно проследить на примере **никеле-кадмиевого аккумулятора**, где анодом служит кадмий, а катодом – гидроксид никеля (III):



Процессы, протекающие на электродах:



$\text{Cd}^\circ + 2\text{Ni}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Cd}(\text{OH})_2 + 2\text{Ni}(\text{OH})_2$ – процесс разрядки,

$\text{Cd}(\text{OH})_2 + 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Cd}^\circ + 2\text{Ni}(\text{OH})_3$ – процесс зарядки.

К характеристикам устройств можно отнести: КПД = 60 – 65 %, срок службы до 10 лет, выходное напряжение $E = 1,45$ В.

К современному типу аккумуляторов, которые широко распространены в современной бытовой электронной технике, а также в качестве источника энергии в таких устройствах, как сотовые телефоны, ноутбуки, цифровые фотоаппараты и видеокамеры, относят **литий-ионный аккумулятор**¹⁷.

Характеристики литий-ионных аккумуляторов зависят от химического состава составляющих компонентов и варьируются в следующих пределах: КПД до 95 %, срок службы до 10 лет, выходное напряжение $E = 2,5 - 4,2$ В. Однако их стоимость превышает в сотни раз стоимость кислотных и щелочных.

¹⁷ Литий-ионный аккумулятор состоит из электродов (**катодного материала на алюминиевой фольге и анодного материала на медной фольге**), разделённых пористым сепаратором, пропитанным электролитом. Литий-ионные аккумуляторы различаются по типу используемого катодного материала. Переносчиком заряда в нем является положительно заряженный ион лития, который имеет способность внедряться (интеркалироваться) в кристаллическую решётку других материалов (например, в графит, окислы и соли металлов) с образованием химической связи, например: в графит с образованием LiC_6 , окислы (LiMnO_2) и соли (LiMn_xO_y) металлов.

Задания к разделу 9.3

При расчетах и составлении анодных и катодных реакций использовать таблицы стандартных электродных потенциалов (Приложение 7).

- 1 Из таблицы стандартных электродных потенциалов подобрать анодное и катодное покрытие для Fe. Составить электронные уравнения анодного и катодного процессов.
- 2 В каком случае цинк корродирует быстрее: в контакте с никелем или с висмутом? Ответ пояснить с помощью таблицы стандартных электродных потенциалов. Составить уравнения электрохимической коррозии в растворе хлорида натрия.
- 3 Из таблицы стандартных электродных потенциалов подобрать анодное и катодное покрытие для Cu. Составить электронные уравнения анодного и катодного процессов.
- 4 В каком случае железо корродирует быстрее: в контакте с никелем или с оловом? Ответ пояснить с помощью таблицы стандартных электродных потенциалов. Составить уравнения электрохимической коррозии в растворе хлорида натрия.
- 5 Железное изделие покрыто никелем. Какое это покрытие: анодное или катодное? Написать соответствующее уравнение реакции.
- 6 Будет ли оксидная пленка, образующаяся на алюминии, обладать защитными свойствами в кислой или в щелочной среде? Ответ пояснить с помощью уравнений химических реакций.
- 7 Почему химически чистое железо более стойкое против коррозии, чем техническое железо? Составьте электронное уравнение соответствующих процессов.
- 8 Приведите примеры двух металлов, пригодных для протекторной защиты Fe. Для обоих случаев написать уравнение электрохимической коррозии во влажной среде, насыщенной кислородом.
- 9 Из таблицы стандартных электродных потенциалов подобрать анодное и катодное покрытие для Zn. Составить электронные уравнения анодного и катодного процессов.
- 10 Железное изделие покрыто никелем. Какое это покрытие: анодное или катодное? Составить электронное уравнение анодного и катодного процессов коррозии при его нарушении в морской воде.
- 11 Железное изделие покрыто оловом. Какое это покрытие: анодное или катодное? Составить электронное уравнение анодного и катодного процессов коррозии при нарушении покрытия во влажной атмосфере.
- 12 Из таблицы стандартных электродных потенциалов подобрать анодное и катодное покрытие для Cd. Составить электронные уравнения анодного и катодного процессов.

-
- 13 С целью защиты от коррозии цинковое изделие покрыли оловом. Какое это покрытие: анодное или катодное? Напишите уравнение атмосферной коррозии данного изделия при нарушении целостности покрытия.
-
- 14 Деталь сделана из стали, в состав которой входит магний и марганец. Какой из компонентов сплава будет разрушаться при электрохимической коррозии? Ответ подтвердите уравнениями анодного и катодного процесса коррозии в кислой среде.
-
- 15 Как протекает атмосферная коррозия хромированного железа при нарушении покрытия в морской воде? Написать анодные и катодные процессы.
-
- 16 Как протекает атмосферная коррозия никелированного железа при нарушении покрытия в грунтовой воде? Написать анодные и катодные процессы.
-
- 17 Как протекает атмосферная коррозия оцинкованного железа при нарушении покрытия во влажной атмосфере? Написать анодные и катодные процессы.
-
- 18 Описать процесс коррозии железной пластинки с включениями меди, опущенной в раствор соляной кислоты. Привести схему образующегося при этом гальванического элемента.
-
- 19 Хром находится в контакте с медью. Какой из металлов будет окисляться при коррозии, если пара металлов находится в кислой среде (в соляной кислоте). Привести схему образующегося при этом гальванического элемента.
-
- 20 Две железные пластинки частично покрыты одна цинком, другая медью. Они находятся во влажном воздухе. На какой из этих пластинок быстрее образуется ржавчина? Написать анодные и катодные процессы.
-
- 21 Если на стальной предмет нанести каплю воды, то какая часть металла подвергается коррозии под каплей: внутренняя или внешняя? Чем это можно объяснить? Какой участок металла является анодным, а какой катодным? Написать анодные и катодные процессы.
-
- 22 Привести примеры материалов, используемых в качестве защитного металлического покрытия для стальной пластины. Написать анодные и катодные процессы.
-
- 23 Написать уравнение анодного и катодного процессов системы Fe – Cu, погруженной в H₂SO₄. Написать анодные и катодные процессы.
-
- 24 Какой из металлов будет служить лучшим катодным покрытием для стальных изделий: медь, никель или серебро? Написать уравнения электрохимических процессов.
-
- 25 Будет ли оксидная пленка PbO, образующаяся на свинце, обладать защитными свойствами к воде при н.у. и водному раствору серной кислоты? Доказать с помощью химических свойств этого соединения.

-
- 26 Приведите примеры двух металлов, пригодных для протекторной защиты Ni. Для обоих случаев напишите уравнение электрохимической коррозии в среде водного раствора серной кислоты.
-
- 27 Какой из металлов Fe или Zn корродирует в морской воде быстрее? Составить уравнения реакций и доказать, используя таблицы стандартных электродных потенциалов.
-
- 28 Какие процессы могут идти при погружении металлической пластины из сплава меди и алюминия в водном растворе NaOH? Доказать на примере анодной и катодной реакций.
-
- 29 Два стальных изделия покрыты: одно – никелем, другое – оловом. К какому виду (анодное, катодное) относятся эти покрытия? Напишите уравнение электронных процессов.
-
- 30 Как протекает атмосферная коррозия изделия из стали с никелевым покрытием в случае нарушения герметичности последнего? Напишите уравнение электронных процессов.
-
- 31 Какой из металлов будет служить лучшим катодным покрытием для стальных изделий: кобальт, молибден или медь? Напишите уравнения электронных процессов.
-
- 32 Корпус стального изделия ржавеет на воздухе. Изменится ли скорость коррозии, если на корпус попала капля ртути? Напишите уравнения электронных процессов.
-
- 33 Стальная конструкция находится в речной воде. Какой металл целесообразнее выбрать в качестве протектора: Al, Mg, K или Pb? Доказать расчетами. Напишите уравнения электронных процессов.
-
- 34 От длительной эксплуатации позолота на серебряном изделии поцарапалась, а покрытие на серебре, покрытом родием, отслоилось. В каком случае серебро, находящееся в контакте с реакционной средой почернеет быстрее? Доказать расчетом.
-
- 35 Какие процессы протекают при коррозии железа в контакте с цинком и медью в нейтральной среде? Напишите анодные и катодные процессы.
-
- 36 Какие металлы могут служить в качестве протектора при защите железа от коррозии? Привести два примера. Почему? Напишите уравнение электронных процессов.
-
- 37 Почему химически чистое железо является более стойким против коррозии, чем техническое железо? Составьте уравнения анодного и катодного процессов, происходящих при коррозии технического железа во влажном воздухе.
-
- 38 Напишите уравнения анодных и катодных процессов, протекающих при коррозии оцинкованного и луженого железа в атмосферных условиях при нарушении покрытия. Напишите анодные и катодные процессы.
-
- 39 В каком случае Fe корродирует быстрее: в контакте со Pb или с Cu? Ответ пояснить с помощью таблицы стандартных электродных потенциалов.

Составить уравнения электрохимической коррозии в растворе хлорида натрия.

40 Из таблицы стандартных электродных потенциалов подобрать анодное и катодное покрытие для Ni. Составить электронные уравнения анодного и катодного процессов.

41 В каком случае Mn корродирует быстрее: в контакте с никелем или с оловом? Ответ пояснить с помощью таблицы стандартных электродных потенциалов. Составить уравнения электрохимической коррозии в растворе хлорида натрия.

42 Железное изделие покрыто кадмием. Какое это покрытие: анодное или катодное? Написать соответствующее уравнение реакции.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

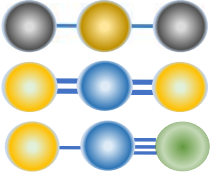
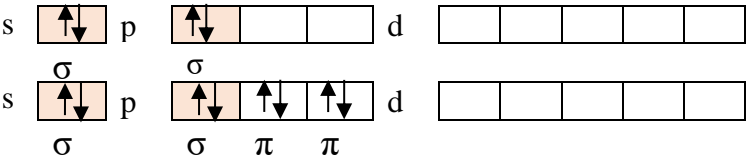
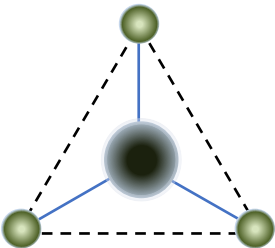
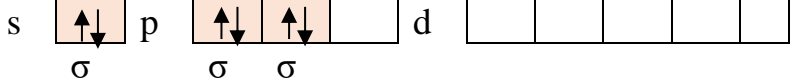
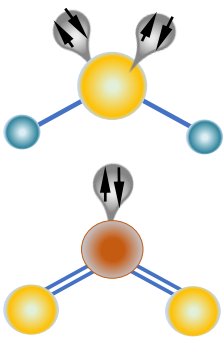
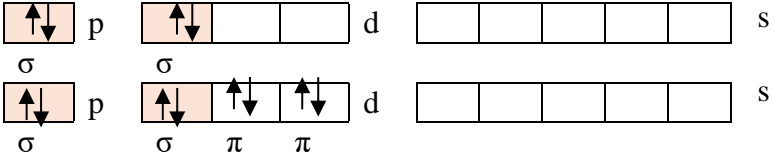
1. Коровин, Н. В. Общая химия [Текст]: учебник / Н. В. Коровин. – Изд. 12-е, испр. – М.: Высшая школа, 2010. – 557 с.
2. Лидин, Р. А. Задачи по неорганической химии [Текст] / Р. А. Лидин, В. А. Молочко, Л. Л. Андреева. – М.: Высшая школа, 1990. 319 с.
3. Глинка, Н. Л. Общая химия [Текст] : учебник для бакалавров / Н. Л. Глинка; под ред. В. А. Попкова, А. В. Бабкова. – Изд. 18-е, перераб. и доп. – М.: Юрайт, 2012. – 898 с.
4. Ахметов, А. С. Общая и неорганическая химия [Текст] / А. С. Ахметов. – М.: Высшая школа, 2009. – 740 с.
5. Гольбрайх, З. Е. Сборник задач и упражнений по химии [Текст] : учеб. пособие / З. Е. Гольбрайх, Е. И. Маслов. – Изд. 5-е, перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 1997. – 384 с.
6. Суворов, А. В. Общая химия [Текст] / А. В. Суворов, А. Б. Никольский. – Изд. 2-е, испр. – СПб.: Химия, 1995. – 623 с.
7. Луканина, Т. Л. Общая химия в комплексной химической переработке древесины. Классификация неорганических соединений. Строение вещества. Растворы [Текст]: учебное пособие / Т. Л. Луканина, Т. Т. Овчинникова. – СПб.: СПб ГТУРП, 2013. – 155 с.
8. Полинг Л. Общая химия [Текст] / Л. Полинг. – пер. с англ. – М.: Мир, 1974. – 846 с.

ПРИЛОЖЕНИЯ

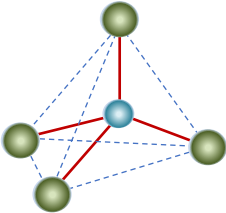



1. Традиционные и систематические названия некоторых кислот

Традиционные названия некоторых кислот	Формула	Систематические названия некоторых кислот
Азотистая	HNO_2	Диоксонитрат водорода
Алюминиевая (мета)	HAIO_2	Диоксоалюминат водорода
Борная (мета)	HBO_2	Диоксоборат (III) водорода
Борная (орто)	H_3BO_3	Триоксоборат (III) водорода
Борная (тетра)	$\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$	Гептаоксотетраборат (III) водорода
Бромноватистая	HBrO	Оксобромат (I) водорода
Тиоциановая	HCNS	Тиоцианид водорода
Тиосерная	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Триоксодисульфат(II), водорода
Йодноватая	HIO_3	Триоксохлорат водорода
Йодноватистая	HIO	Оксохлорат водорода
Кремниевая (мета)	H_2SiO_3	Триоксосиликат водорода
Кремниевая (орто)	H_4SiO_4	Тетраоксосиликат водорода
Муравьиная	HCOOH	Метанкарбоновая
Мышьяковая (орто)	H_3AsO_4	Тетраоксоарсенат (V) водорода
Мышьяковистая (орто)	H_3AsO_3	Триоксоарсенит (III) водорода
Пероксид водорода	H_2O_2	Пероксид водорода
Фтороводородная	HF	Фторид водорода
Хлорная	HClO_4	Тетраоксохлорат (VII) водорода
Селеновая	H_2SeO_4	Тетраоксосселенат (VI) водорода
Серная	H_2SO_4	Тетраоксосульфат (VI) водорода
Сернистая	H_2SO_3	Тетраоксосульфит (IV) водорода
Сероводородная	H_2S	Сульфид водорода
Циановодородная	HCN	Цианид водорода
Пероксодисерная	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6(\text{O}_2)$	Пероксогексаоксодисульфат (VI) водорода

2. Типы гибридизации Лайнуса Полинга [8]

Тип гибридизации (или участия электронных пар)	Пространственная конфигурация молекулы, центральный атом которой подвергается гибридизации	Расположение атомов в молекуле	Примеры соединений
sp	Линейная		BeCl_2 CO_2 HCN
sp – линейная sp – линейная			
sp^2 $sd^2 p^2 d$ spd	Тригональная (плоский треугольник) Неправильный треугольник		BF_3 , AlCl_3 , NO_3^- , $[\text{HgI}_3]^-$, $[\text{CdCl}_3]^-$
sp^2 – пл. треугольник			
$sp^3(\rightarrow p^2)$ $sp^3 d(\rightarrow p^2)$	Угловая		H_2O SO_2
$sp^3(\rightarrow p^2)$ $sp^3 d(\rightarrow p^2)$			

Окончание приложения 2

sp^3	Тетраэдрическая		$\text{CH}_4, \text{CCl}_4,$ $\text{XeO}_4,$ $[\text{HgI}_4]^-$ $[\text{BF}_4]^-$
sp^3 – тетра-эдр	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> s  σ </div> <div style="text-align: center;"> p  $\sigma \quad \sigma \quad \sigma$ </div> <div style="text-align: center;"> d  </div> </div>		

3. Константы диссоциации некоторых электролитов

Электролит	Константа диссоциации	Название аниона
	$K_1/ K_2/ K_3$	
А• Кислоты		
Азотистая HNO_2	$5,1 \cdot 10^{-4}$	Нитрит
Азотная HNO_3	10°	Нитрат
Алюминиевая (мета) HAlO_2	$4,0 \cdot 10^{-13}$	Метаалюминат
Борная (мета) HBO_2	$7,5 \cdot 10^{-10}$	Метаборат
Борная (орто) H_3BO_3	$5,8 \cdot 10^{-10}$	Ортоборат
Борная (тетра) $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$	$1,8 \cdot 10^{-4}$ $2 \cdot 10^{-8}$	Гидротетраборат Тетраборат
Бромноватистая HBrO	$2,5 \cdot 10^{-9}$	Гипобромит
Бромоводородная HBr	10^9	Бромид
Бромная HBrO_4	$\sim 10^8$	Пербромат
Бромноватая HBrO_3	$2,0 \cdot 10^{-1}$	Бромат
Винная $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$	$9,1 \cdot 10^{-4}$ $4,3 \cdot 10^{-5}$	Гидротартрат Тартрат
Дихромовая $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	- $2,3 \cdot 10^{-2}$	- Дихромат
Иодноватистая HIO	$2,3 \cdot 10^{-11}$	Гипоиодид
Йодноватая HIO_3	$1,6 \cdot 10^{-1}$	Иодат
Иодная H_5IO_6	$2,45 \cdot 10^{-2}$ $4,3 \cdot 10^{-9}$ $1,0 \cdot 10^{-15}$	Тетрагидропериодат Тригидропериодат Дигидропериодат
Иодоводородная HI	10^{11}	Иодид

Продолжение приложения 3

Кремниевая (мета) H_2SiO_3	$2,2 \cdot 10^{-10}$ $1,6 \cdot 10^{-12}$	Гидрометасиликат Метасиликат
Кремниевая (орто) H_4SiO_4	$2,0 \cdot 10^{-10}$ $2,0 \cdot 10^{-12}$ $1,0 \cdot 10^{-12}$	Тригидроортосиликат Дигидроортосиликат Гидроортосиликат
Марганцовая HMnO_4	$2,0 \cdot 10^2$	Перманганат
Марганцовистая H_2MnO_4	$\sim 10^{-1}$	Гидроманганат
	$7,1 \cdot 10^{-11}$	Манганат
Электролит	Константа диссоциации	Название аниона
	$K_1/ K_2/ K_3$	
А• Кислоты		
Муравьиная HCOOH	$1,8 \cdot 10^{-4}$	Формиат
Мышьяковая (орто) H_3AsO_4	$6,0 \cdot 10^{-3}$ 10^{-7} $3,0 \cdot 10^{-12}$	Дигидрооргоарсенат Гидроортоарсенат Ортоарсенат
Мышьяковистая H_3AsO_3	- $5,1 \cdot 10^{-10}$ $3 \cdot 10^{-14}$	Дигидрооргоарсенит Гидроортоарсенит Ортоарсенит
Пероксид водорода H_2O_2	$2,0 \cdot 10^{-12}$	-
Плавиковая HF	$6,8 \cdot 10^{-4}$	Фторид
Роданистоводородная HSNC	~ 10	Роданид
Селенистая H_2SeO_3	$2,4 \cdot 10^{-3}$ $4,8 \cdot 10^{-9}$	Гидроселенит Селенит
Селеновая H_2SeO_4	$1 \cdot 10^3$ $1,3 \cdot 10^{-2}$	Гидроселенат Селенат
Серная H_2SO_4	$1,0 \cdot 10^3$ $1,2 \cdot 10^{-2}$	Гидросульфат Сульфат
Синильная HCN	$6,2 \cdot 10^{-10}$	Цианид
Сернистая $\text{H}_2\text{S O}_3$	$1,7 \cdot 10^{-2}$ $6,2 \cdot 10^{-8}$	Гидросульфит Сульфит
Сероводород H_2S	$1 \cdot 10^{-7}$ $1 \cdot 10^{-14}$	Гидросульфид Сульфит
Тиосерная $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$2,5 \cdot 10^{-1}$ $1,9 \cdot 10^{-2}$	Гидротиосульфат Тиосульфат
Тиоциановая HCNS	$1,4 \cdot 10^{-1}$	Тиоцианат
Угольная H_2CO_3	$4,5 \cdot 10^{-7}$ $4,8 \cdot 10^{-11}$	Гидрокарбонат Карбонат
Уксусная CH_3COOH	$1,8 \cdot 10^{-5}$	Оксалат
Фосфористая $\text{H}_2(\text{H}) \text{PO}_3$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	Гидроортофосфит

Продолжение приложения 3

H(H)PO_3^-	$2 \cdot 10^{-7}$	Ортофосфит
Электролит	Константа диссоциации	Название аниона
	$K_1/ K_2/ K_3$	
А• Кислоты		
Фосфорная (ди) $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	10^{-1} 10^{-2} 10^{-9}	Тригидродифосфат Дигидродифосфат Гидродифосфат
Фосфорная (мета) HPO_3	-	Метафосфат
Фосфорная (орто) H_3PO_4	$7,6 \cdot 10^{-3}$ $6,2 \cdot 10^{-8}$ $4,2 \cdot 10^{-13}$	Дигидроортофосфат Гидроортофосфат Ортофосфат
Фосфорноватистая $\text{H(H}_2\text{)PO}_2$	$7,9 \cdot 10^{-2}$	Гипофосфит
Фтороводородная HF	$6,6 \cdot 10^{-4}$	Фторид
Хлористая HClO_2	$1,1 \cdot 10^{-2}$	Хлорит
Хлорная HClO_4	$\sim 10^8$	Перхлорат
Хлорноватая HClO_3	$\sim 10^3$	Хлорат
Хлорноватистая HClO	$5 \cdot 10^{-8}$	Гипохлорит
Хлороводородная HCl	10^7	Хлорид
Хромовая H_2CrO_4	$1,1 \cdot 10^{-1}$ $3,2 \cdot 10^{-7}$	Гидрохромат Хромат
Щавелевая $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$5,6 \cdot 10^{-2}$ $5,4 \cdot 10^{-5}$	Гидрооксалат Оксалат
Цианистоводородная HCN	$5,6 \cdot 10^{-10}$	Цианид
Электролит	Константа диссоциации	Название катиона
	$K_1/ K_2/ K_3$	
Б•Основания		
Аммиак $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$1,76 \cdot 10^{-5}$	Аммония (.....)
Гидразин $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$	$9,8 \cdot 10^{-7}$	Гидрозин (.....)
Гидроксиламин $\text{NH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	$9,6 \cdot 10^{-9}$	Гидроксиламин (.....)
Гидроксид алюминия Al(OH)_3	$8,3 \cdot 10^{-9}$ $2,1 \cdot 10^{-9}$ $1,38 \cdot 10^{-9}$	Дигидроксоалюминия... Гидроксоалюминия... Алюминия.....

Окончание приложения 3

Электролит	Константа диссоциации	Название катиона
	$K_1/ K_2/ K_3$	
Б•Основания		
Гидроксид бария $Ba(OH)_2$	- $2,3 \cdot 10^{-1}$	Гидроксобария... Бария
Гидроксид железа $Fe(OH)_2$	$1,2 \cdot 10^{-2}$ $1,3 \cdot 10^{-4}$	Гидроксожелеза... Железа (II).....
Гидроксид железа $Fe(OH)_3$	$4,8 \cdot 10^{-11}$ $1,3 \cdot 10^{-11}$ $1,3 \cdot 10^{-12}$	Дигидроксожелеза (III).... Гидроксожелеза (III).... Железа (III)....
Гидроксид кальция $Ca(OH)_2$	- $4,0 \cdot 10^{-2}$	Гидроксокальция... Кальция ...
Гидроксид лития $LiOH$	$6,8 \cdot 10^{-1}$	Лития....
Гидроксид магния $Mg(OH)_2$	- $2,5 \cdot 10^{-3}$	Гидроксомагния... Магния
Гидроксид меди $Cu(OH)_2$	- $3,4 \cdot 10^{-7}$	Гидроксомеди... Меди
Гидроксид никеля $Ni(OH)_2$	- $3,4 \cdot 10^{-5}$	Гидроксоникеля... Никеля
Гидроксид хрома $Cr(OH)_3$	- - $1,0 \cdot 10^{-10}$	Дигидроксохрома (III)... Гидроксохрома (III)... Хрома (III).....
Гидроксид серебра $AgOH$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	Серебра
Гидроксид цинка $Zn(OH)_2$	$8,3 \cdot 10^{-5}$ $1,5 \cdot 10^{-7}$	Гидроксоцинка Цинка
Гидроксид свинца $Pb(OH)_2$	$9,6 \cdot 10^{-4}$ $3,0 \cdot 10^{-8}$	Гидроксосвинца (II).... Свинца (II)....

**4. Производство растворимости малорастворимых в воде соединений
(при 25 °С)**

СОЛЬ	ПР	СОЛЬ	ПР	СОЛЬ	ПР
Ag ₂ C ₂ O ₄	3,5·10 ⁻¹¹	Bi ₂ (C ₂ O ₄) ₃	4,0·10 ⁻³⁶	Ca(H ₂ PO ₄) ₂	1,0·10 ⁻³
Ag ₂ CO ₃	1,2·10 ⁻¹²	Bi ₂ S ₃	1,0·10 ⁻⁹⁷	Ca ₃ (AsO ₄) ₂	6,8·10 ⁻¹¹
Ag ₂ Cr ₂ O ₇	1,0·10 ⁻¹⁰	BiAsO ₄	2,8·10 ⁻¹⁰	CaCO ₃	3,8·10 ⁻⁹
Ag ₂ CrO ₄	1,1·10 ⁻¹²	BiI ₃	8,1·10 ⁻¹⁹	CaSO ₃	1,3·10 ⁻⁸
Ag ₂ S	6,3·10 ⁻⁵⁰	BiOCl	7,0·10 ⁻⁹	CdC ₂ O ₄	1,5·10 ⁻⁸
Ag ₂ SO ₃	1,5·10 ⁻¹⁴	BiPO ₄	1,3·10 ⁻²³	CdSeO ₃	1,3·10 ⁻⁹
Ag ₂ SO ₄	1,6·10 ⁻⁵	Ba(IO ₃) ₂	1,5·10 ⁻⁹	CdCO ₃	5,2·10 ⁻¹²
Ag ₃ AsO ₄	1,1·10 ⁻²²	Ba(OH) ₂	5,0·10 ⁻³	Cd(OH) ₂	2,2·10 ⁻¹⁴
Ag ₃ PO ₄	1,3·10 ⁻²⁰	Ba(BrO ₃) ₂	5,5·10 ⁻⁶	CoS α	4,0·10 ⁻²¹
AgBr	5,3·10 ⁻¹³	Ba ₂ P ₂ O ₇	3,0·10 ⁻¹¹	CoS β	2,0·10 ⁻²⁵
AgCH ₃ COO	4,0·10 ⁻³	Ba ₃ (AsO ₄) ₂	7,8·10 ⁻⁵¹	Co ₃ (AsO ₄) ₂	7,6·10 ⁻²⁹
AgCl	1,8·10 ⁻¹⁰	Ba ₃ (PO ₄) ₂	6,0·10 ⁻³⁹	Co(OH) ₃	4,0·10 ⁻⁴⁵
AgClO ₂	2,0·10 ⁻⁴	BaC ₂ O ₄	1,1·10 ⁻⁷	CoCO ₃	1,4·10 ⁻¹³
AgClO ₃	5,0·10 ⁻²	BaCO ₃	4,0·10 ⁻¹⁰	Co(OH) ₂	2,0·10 ⁻¹⁶
AgCN	1,4·10 ⁻¹⁶	BaCrO ₄	1,2·10 ⁻¹⁰	CoC ₂ O ₄	6,3·10 ⁻⁸
AgI	8,3·10 ⁻¹⁷	BaS ₂ O ₃	1,6·10 ⁻⁵	Cu(IO ₃) ₂	7,4·10 ⁻⁸
AgIO ₃	3,0·10 ⁻⁸	BaSO ₃	8,0·10 ⁻⁷	Cu(OH) ₂	2,2·10 ⁻²⁰
AgNO ₃	1,6·10 ⁻⁴	Be(OH) ₂	6,3·10 ⁻²²	Cu ₃ (AsO ₄) ₂	7,6·10 ⁻³⁶
AgSCN	1,1·10 ⁻¹²	BeCO ₃	1,0·10 ⁻³	CuBr	5,2·10 ⁻⁹
AgBrO ₃	5,8·10 ⁻⁵	CaC ₂ O ₄	2,3·10 ⁻⁹	CuCl	1,2·10 ⁻⁶
Al(OH) ₃	3,7·10 ⁻¹⁵	CaCrO ₄	7,1·10 ⁻⁴	CuCrO ₄	3,6·10 ⁻⁶
AlAsO ₄	1,6·10 ⁻¹⁶	CaF ₂	4,0·10 ⁻¹¹	CuI	1,1·10 ⁻¹²
AlPO ₄	5,7·10 ⁻¹⁹	CaHPO ₄	2,7·10 ⁻⁷	CuS	6,3·10 ⁻³⁶
Ba(NO ₃) ₂	4,5·10 ⁻³	CaSO ₄	9,1·10 ⁻⁶	CuSe	1,0·10 ⁻⁴⁹
BaF ₂	1,1·10 ⁻⁶	Ca ₃ (PO ₄) ₂	2,0·10 ⁻²⁹	CrAsO ₄	7,8·10 ⁻²¹
BaSO ₄	1,1·10 ⁻¹⁰	Ca(IO ₃) ₂	7,0·10 ⁻⁷	CrPO ₄	1,0·10 ⁻¹⁷
BaMnO ₄	2,5·10 ⁻¹⁰	Ca(OH) ₂	6,3·10 ⁻⁶	Cr(OH) ₂	1,0·10 ⁻¹⁷
Cr(OH) ₃	6,3·10 ⁻³¹	MgSO ₃	3,0·10 ⁻³	Pb ₃ (AsO ₄) ₂	4,1·10 ⁻³⁶

Окончание приложения 4

СОЛЬ	ПР	СОЛЬ	ПР	СОЛЬ	ПР
Cr(OH) ₃	6,3·10 ⁻³¹	MgSO ₃	3,0·10 ⁻³	Pb ₃ (AsO ₄) ₂	4,1·10 ⁻³⁶
Fe(OH) ₂	8,0·10 ⁻¹⁶	Mn ₃ (AsO ₄) ₂	1,9·10 ⁻²⁹	Pb ₃ (PO ₄) ₂	7,9·10 ⁻⁴³
Fe(OH) ₃	6,3·10 ⁻³⁸	MnNH ₄ PO ₄	1,0·10 ⁻¹²	PbBr ₂	9,1·10 ⁻⁶
FeC ₂ O ₄	2,0·10 ⁻⁷	Mn(OH) ₂	1,9·10 ⁻¹³	PbC ₂ O ₄	4,8·10 ⁻¹⁰
FePO ₄	1,3·10 ⁻²²	MnS	25·10 ⁻¹⁰	PbCl ₂	1,6·10 ⁻⁵
FeS	5,0·10 ⁻¹⁸	Mn(OH) ₃	1,0·10 ⁻³⁶	PbCO ₃	7,5·10 ⁻¹⁴
FeS ₂	6,3·10 ⁻³¹	Mn(OH) ₄	1,0·10 ⁻⁵⁶	Sn(OH) ₂	6,3·10 ⁻²⁷
FeAsO ₄	5,8·10 ⁻²¹	Na[Sb(OH) ₆]	4,0·10 ⁻⁸	Sn(OH) ₄	1,0·10 ⁻⁵⁷
FeCO ₃	3,5·10 ⁻¹¹	NaIO ₄	3,0·10 ⁻³	SnI ₂	8,3·10 ⁻⁶
Hg ₂ Br ₂	5,8·10 ⁻²³	Ni(CN) ₂	3,0·10 ⁻²³	SnS	2,5·10 ⁻²⁷
Hg ₂ Cl ₂	1,3·10 ⁻¹⁸	Ni(IO ₃) ₂	1,4·10 ⁻⁸	Sr ₃ (AsO ₄) ₂	1,3·10 ⁻¹⁸
Hg ₂ I ₂	4,5·10 ⁻²⁹	Ni(OH) ₂	2,0·10 ⁻¹⁵	SrC ₂ O ₄	5,6·10 ⁻⁸
HgS	1,6·10 ⁻⁵²	Ni ₃ (AsO ₄) ₂	3,1·10 ⁻²⁶	SrCrO ₄	3,6·10 ⁻⁵
K ₂ Na[Co(NO ₂) ₆]	2,2·10 ⁻¹¹	NiC ₂ O ₄	4,0·10 ⁻¹⁰	SrSO ₄	3,2·10 ⁻⁷
K ₃ [Co(NO ₂) ₆]	4,3·10 ⁻¹⁰	NiS β	1,0·10 ⁻²⁴	Sb ₂ S ₃	1,6·10 ⁻⁹³
KClO ₄	1,1·10 ⁻²	NiS α	3,2·10 ⁻¹¹	Sr ₃ (PO ₄) ₂	1,0·10 ⁻³¹
KIO ₄	8,3·10 ⁻⁴	NiCO ₃	1,3·10 ⁻⁷	Sr(IO ₃) ₂	3,3·10 ⁻⁷
Li ₂ CO ₃	1,9·10 ⁻³	Pb(BrO ₃) ₂	8,0·10 ⁻⁶	SrF ₂	2,5·10 ⁻⁹
Li ₃ PO ₄	3,2·10 ⁻⁹	Pb(IO ₃) ₂	2,6·10 ⁻¹³	SrSO ₃	4,0·10 ⁻⁸
LiF	1,5·10 ⁻³	Pb(OH) ₂	7,9·10 ⁻¹⁶	SrSeO ₃	4,4·10 ⁻⁶
LiOH	4,0·10 ⁻²	Pb(SCN) ₂	2,0·10 ⁻⁵	ZnS β	2,5·10 ⁻²²
Mg(IO ₃) ₂	3,0·10 ⁻³	PbCrO ₄	1,8·10 ⁻¹⁴	ZnS α	1,6·10 ⁻²⁴
Mg(OH) ₂	6,8·10 ⁻¹²	PbF ₂	2,7·10 ⁻⁸	ZnCO ₃	1,4·10 ⁻¹¹
Mg ₃ (AsO ₄) ₂	2,1·10 ⁻²⁰	PbI ₂	1,1·10 ⁻⁹	Zn(CN) ₂	2,6·10 ⁻¹³
Mg ₃ (PO ₄) ₂	1,0·10 ⁻¹³	PbS	2,5·10 ⁻²⁷	Zn(IO ₃) ₂	2,0·10 ⁻⁸
MgC ₂ O ₄	8,5·10 ⁻⁵	PbS ₂ O ₃	4,0·10 ⁻⁷	Zn(OH) ₂	1,2·10 ⁻¹⁷
MgCO ₃	2,1·10 ⁻⁵	PbSO ₄	1,6·10 ⁻⁸	Zn ₃ (AsO ₄) ₂	1,3·10 ⁻²⁷
MgF ₂	6,5·10 ⁻⁹	PbSe	1,0·10 ⁻³⁸	Zn ₃ (PO ₄) ₂	9,1·10 ⁻³³
MgNH ₄ PO ₄	2,5·10 ⁻¹³	PbSeO ₄	1,4·10 ⁻⁷	ZnC ₂ O ₄	1,5·10 ⁻⁹

5. Термодинамические характеристики веществ

Агрегатные состояния веществ обозначены:

к – кристаллическое, ж – жидкое, г – газообразное, р – водный раствор

Формула (состояние)	$\Delta H_f, 298,$ кДж/моль	$S_{298},$ Дж/моль·К	$\Delta G_f, 298,$ кДж/моль	Формула (состояние)	$\Delta H_f, 298,$ кДж/моль	$S_{298},$ Дж/моль·К	$\Delta G_f, 298,$ кДж/моль
Ag _к	0	42,6	0	As ₂ S _{3к}	-723,8	96,0	—
Ag ⁺ _р	105,5	72,6	77,1	Au _к	0	47,4	0
AgBr _к	-100,7	107,	-97,2	Au ⁺ _р	222,0	128,0	179,0
AgCl _к	-127,1	96,1	-109,8	HAuO ₃ ²⁻ _р	—	—	-174,9
AgF _к	-205,9	83,7	-188,2	B _к	0	5,87	—
AgI _к	-61,9	115,	-66,4	B ₂ O _{3к}	-1264,0	53,9	—
AgNO ₃	-120,7	140,	—	BF _{3к}	-1110,0	254,2	—
Ag ₂ O _к	-30,6	121,	—	Ba _к	0	62,4	0
Ag ₂ S	-33,2	140,	—	Ba ²⁺ _р	-524,0	8,4	-546,8
Al _к	0	28,3	0	BaCO _{3к}	-1210,8	112,1	-1132,2
Al ₄ C _{3к}	-208,8	89,0	-196,4	BaF _{2к}	-1192	96	—
Al(CH ₃ COO) ₃	-1890,7	—	—	BaCl _{2к}	-859,8	125,5	—
AlCl _{3к}	-707,2	109,	-628,6	Ba(NO ₃) _{2к}	-979,0	213,8	—
AlN	-318,1	20,2	—	BaO _к	-548,1	72,0	-520,4
Al ₂ O _{3к}	-1675,7	50,9	—	Ba(OH) _{2к}	-941,4	108,8	-855,2
Al(OH) _{3к}	-1294,3	70,1	—	BaSO _{4к}	-1459,0	132,2	—
Al ₂ S _{3к}	-723,8	—	—	Be _к	0	9,5	0
Al ₂ (SO ₄) _{3к}	-3441,8	239,	—	Be ²⁺ _р	-377,4	—	-375,7
As	0	35,1	—	BeCO _{3к}	-1046,0	51,9	-965,2
AsCl ₃	-299,2	327,	—	BeO _к	-609,2	13,8	-579,9
As ₂ O _{3к}	-656,8	107,	—	Br _г	111,8	174,9	82,4
As ₂ O _{5к}	-918,0	105,	—	Br ⁺ _г	1260,1	176,8	1223,9
CH ₃ F _г	-246,9	222,	-223,0	CO(NH ₂) _{2к}	-332,7	104,6	-196,7
CH ₃ I _г	14,6	253,	16,4	CO(NH ₂) _{2р}	-317,4	175,6	-202,6
C ₂ H ₅ I _г	-8,4	296,	21,3	COS _г	-141,8	231,4	-169,1
C ₆ H ₁₂ O _{6к}	-1274,4	212,	-910,5	CS _г	230,1	210,4	178,6
CH ₂ O _г	-115,9	218,	-109,9	CS _{2ж}	87,8	151,0	—
CH ₃ CHO _г	-166,5	263,	-133,3	CS _{2г}	116,1	237,8	65,9
C ₂ H ₅ OH _г	-234,6	282,	-168,1	Ca _к	0	41,6	0
C ₂ H ₅ OH _ж	-276,9	161,	-174,2	Ca ²⁺ _р	-543,1	-56,5	-552,8
C ₂ H ₅ ONa _к	-413,4	—	—	Ca(AlO ₂) _{2к}	-2326,0	114,2	—
CH ₃ COO ⁻ _р	-485,6	87,6	-369,4	CaC _{2к}	-59,8	70,0	-64,9
CH ₃ COOH _ж	-484,1	159,	-389,4	Ca(HCO ₃) _{2к}	-2344,0	155,0	—
CH ₃ COOH _р	-485,2	180,	-396,5	CaCO _{3к}	-1206,8	91,7	-1128,4
CN _г	428,0	262,	397,8	CaCl ₂ ·4H ₂ O _к	-1998,3	288,7	-1727,6

Продолжение приложения 5

Формула (состояние)	ΔH_f^{298} , кДж/моль	S_{298} , Дж/моль·К	ΔG_f^{298} , кДж/моль	Формула (состояние)	ΔH_f^{298} , кДж/моль	S_{298} , Дж/моль·К	ΔG_f^{298} , кДж/моль
CaCl ₂ ·6H ₂ O _К	-2596,6	391,4	-2217,5	Cl _Г	121,3	165,1	105,3
CaCl _{2П}	-877,3	56,6	-814,1	Cl ⁺ _Г	1383,7	167,4	1360,8
CaF _{2К}	-1220,9	68,4	-1168,4	Cl ⁻ _Г	-233,6	153,2	-239,9
CaI _{2К}	-536,8	145,3	-533,1	Cl ⁻ _П	-167,1	56,5	-131,3
CaH _{2К}	-177,0	41,0	—	Cl _{2Г}	0	223,0	0
Ca ₃ N _{2К}	-431,8	105,00	368,6	ClO ⁻ _П	-124,3	129,4	-79,6
Ca(NO ₃) _{2К}	-939,0	193,0	—	Cl ₂ O _Г	75,7	266,3	—
CaO _К	-635,1	38,1	-603,4	ClO _{2Г}	104,6	251,3	—
Ca(OH) _{2К}	-985,1	83,4	-897,5	Co _К	0	30,0	0
CaHPO _{4К}	-1808,6	111,4	-1675,4	Co ²⁺ _П	-56,6	-110,5	-53,6
Ca(H ₂ PO ₄) _{2К}	-1753,9	—	—	Co(OH) _{2К}	541,4	83,7	-457,3
Ca ₃ (PO ₄) _{2К}	-4120,8	236,0	-3884,9	CoCl _{2К}	-325,4	106,6	—
CaS _К	-477,0	57,0	—	CoSO _{4К}	-867,9	113,3	—
CaSO _{4К}	-1436,3	106,7	-1323,9	Cr ²⁺ _П	-138,9	41,9	-183,3
CaSO ₄ ·2H ₂ O _К	-2024,8	194,1	-1799,5	Cr ³⁺ _П	-236,0	-215,5	-223,1
CaSiO _{3К}	-1635,0	81,0	—	CrCl _{3К}	-570,3	124,7	-500,7
Cd _К	0	51,8	0	Cr ₂ O _{3К}	-1140,6	81,2	-1059,0
Cd ²⁺ _П	-75,3	-70,9	-77,7	Cr(OH) _{3К}	-1013,4	-248,0	-867,3
Cd(OH) _{2К}	-561,5	93,0	-473,8	CrO ₄ ²⁻	-881,6	54,0	-729,4
Ce _К	0	71,5	0	Cr ₂ O ₇ ²⁻	-1490,9	270,4	-1304,6
Ce ³⁺ _П	-700,8	-209,6	-675,4	Cr ₂ (SO ₄) ₃	-3308,0	288,0	—
Ce ⁴⁺ _П	-538,1	-294,7	-506,7	Cs _К	0	85,2	0
Fe ₃ O _{4К}	-1117,1	146,2	-1014,2	Cs _Г	76,9	175,4	49,9
Fe(OH) _{2К}	-561,7	87,9	-479,7	HCl _П	-167,1	56,5	-131,3
Fe(OH) _{3К}	-826,6	104,6	-699,6	HF _Г	-270,7	173,7	-272,8
FeS _К	100,4	60,3	-100,8	HF _П	318,5	91,7	296,2
FeS _{2К}	-163,2	52,9	-151,8	HI _Г	26,6	206,4	1,8
FeSO _{4К}	-927,6	107,5	-819,8	HI _П	-55,2	111,4	-51,7
Fe ₂ (SO ₄) _{3К}	-2580,3	282,8	-2253,1	HNO _{2П}	-115,9	164,4	-55,8
Ge _К	0	31,1	0	HNO _{3Г}	-135,0	266,9	-74,8
GeO _К	-255,2	—	—	HNO _{3Ж}	-174,1	155,6	-80,8
GeO _Г	-30,7	223,8	-57,6	H ₂ CO _{3П}	-699,0	190,0	-623,3
GeO _{2К}	-580,2	39,7	-521,6	HCO ₃ ⁻ _П	691,3	92,6	-586,6
H _Г	218,0	114,6	203,3	CO ₃ ²⁻ _П	-676,6	-560,0	-527,6
H ⁺ _Г	1536,2	108,8	1517,0	HCN _П	107,2	127,3	119,0
H ⁺ _П	0	0	0	HO _Г	39,0	183,6	34,2
H _Г	139,7	108,8	132,9	HO _{2Г}	20,5	227,4	33,3
H _{2Г}	0	130,5	0	HO ₂ ⁻ _П	-159,0	27,7	-67,2

Продолжение приложения 5

Формула (состояние)	$\Delta H_f, 298,$ кДж/моль	$S_{298},$ Дж/моль·К	$\Delta G_f, 298,$ кДж/моль	Формула (состояние)	$\Delta H_f, 298,$ кДж/моль	$S_{298},$ Дж/моль·К	$\Delta G_f, 298,$ кДж/моль
D _Г	221,7	123,2	206,5	H ₂ O _К	-291,8	39,3	—
D _{2Г}	0	144,9	0	H ₂ O _Ж	-285,8	70,1	-237,2
T _Г	223,3	128,3	207,9	H ₂ O _Г	-241,7	188,7	-228,6
T _{2Г}	0	153,2	0	H ₂ O _{2Г}	-136,1	232,9	-105,5
HBr _Г	-36,3	198,6	-53,3	H ₂ O _{2Ж}	-187,8	109,5	-120,4
HBr _Р	-121,4	83,3	-104,1	H ₃ PO _{4К}	-1279,0	110,4	-1119,1
HCl _Г	-92,1	186,8	-95,3	H ₃ PO _{4Ж}	-1271,9	200,8	—
HCl _Ж	-108,3	101,0	—	I ⁺ _Г	1121,3	182,6	1072,2
H ₃ PO _{4Р}	-1281,8	159,8	-1136,5	I _Г	-195,0	169,1	-221,9
H ₂ PO ₄ ⁻ _Р	-1289,9	91,6	-1124,3	I _Р	-55,1	111,4	-51,7
HPO ₄ ²⁻ _Р	-1286,2	-33,7	-1083,2	I _{2К}	0	116,1	0
PO ₄ ³⁻ _Р	-1271,5	-221,4	-1012,6	I _{2Г}	62,4	260,6	19,4
H ₂ S _Г	-20,9	205,7	-33,8	IO ⁻ _Р	-150,6	50,2	-98,2
H ₂ S _Р	-39,7	123,6	-28,1	In _К	0	58,1	—
HS ⁻ _Р	17,2	65,2	11,8	In ₂ O _{3К}	-926,7	112,9	—
S ²⁻ _Р	32,6	-14,5	85,4	In ₂ (SO ₄) _{3К}	-2907,9	280,8	—
H ₂ SO _{3Р}	-613,4	217,0	-537,9	К _К	0	64,7	0
HSO ₃ ⁻ _Р	629,6	129,0	-527,9	К _Г	88,9	160,2	60,4
SO ₃ ²⁻ _Р	641,0	-47,3	-486,8	К ⁺ _Г	513,9	154,4	480,9
H ₂ SO _{4Г}	-743,9	300,8	—	К ⁺ _Р	-252,3	100,9	-282,5
H ₂ SO _{4Ж}	-814,2	156,9	-690,3	KBr _К	-393,4	95,9	-380,1
SO ₄ ²⁻ _Р	-911,0	18,0	-745,7	KBr _Р	-373,7	184,2	-386,6
HSO ₄ ⁻ _Р	-889,2	128,9	-757,0	KBrO _{3К}	-376,1	149,2	-287,0
H ₂ SO ₄ ·H ₂ O _Ж	-1128,5	211,5	-951,4	KCl _К	-436,6	82,6	-408,6
Hg _ж	0	76,1	—	KCl _Р	-307,4	212,3	-334,2
HgBr _{2К}	-169,4	162,8	—	KClO _{3К}	-389,1	143,0	-287,5
Hg ₂ Br _{2К}	-206,8	-212,9	—	KClO _{4К}	-433,0	151,0	—
HgCl _{2К}	-230,1	144,3	—	K ₂ CO _{3К}	-1153,0	155,5	—
Hg ₂ Cl _{2К}	-264,8	195,8	—	KF _К	-566,1	66,5	-536,4
HgO _К	-90,4	73,2	—	KF _Р	-583,8	87,1	-560,2
HgS _К	-58,2	81,6	—	KI _К	-327,7	106,1	-322,8
I _Г	106,8	180,7	70,2	LiBr _Р	-399,9	93,7	-396,4
KI _Р	-307,4	212,3	-334,2	LiCl _Р	-445,6	67,0	-423,6
K ₂ CrO _{4К}	-1383,0	200,0	—	Li ₂ CO _{3К}	-1215,0	90,2	-1132,7
K ₂ Cr ₂ O _{7К}	-2033,0	291,2	—	LiF _К	-614,0	35,7	—
KH ₂ PO _{4К}	-1159,0	135,0	—	LiF _Р	-609,9	-3,4	-570,0
KMnO _{4К}	-833,9	171,7	-734,0	LiI _Р	-333,7	121,9	-344,0

Продолжение приложения 5

Формула (состояние)	$\Delta H_{f, 298}$, кДж/моль	S_{298} , Дж/моль·К	$\Delta G_{f, 298}$, кДж/моль	Формула (состояние)	$\Delta H_{f, 298}$, кДж/моль	S_{298} , Дж/моль·К	$\Delta G_{f, 298}$, кДж/моль
K_2MnO_{4K}	-1179,9	—	—	LiO_{3K}	-268,7	75,3	-190,8
K_3MnO_{4K}	-1421,3	—	—	Li_2O_K	-597,9	37,6	-561,2
KO_{2K}	-283,3	116,7	-237,6	Li_2O_{2K}	-633,9	58,2	-572,7
KO_{3K}	-260,7	104,6	-180,9	$LiOH_K$	-484,9	170,8	-439,0
K_2O_K	-362,3	96,2	-321,9	$LiOH_P$	-508,4	-0,4	-449,6
K_2O_{2K}	-445,6	117,2	-378,7	$LiNO_{3K}$	-482,3	105,4	—
K_2O_{3K}	-530,1	175,7	-452,2	Li_2S_K	-447,0	63,0	—
KOH_K	-424,7	78,9	-378,9	Li_2SO_{4K}	-1437,2	114,0	—
KOH_P	-482,3	90,1	-439,8	Mg_K	0	32,7	0
$KOH \cdot H_2O_K$	-753,5	90,1	-649,7	Mg^{2+}_P	-468,1	-133,9	-457,3
KNO_{2K}	-370,6	152,1	-307,2	$MgCl_{2K}$	-644,8	89,5	-595,3
KNO_{3K}	-494,5	132,9	-394,8	$MgCO_{3K}$	-1095,9	65,1	-1012,1
K_2S_K	-387,0	113,0	—	MgO_K	-601,4	27,1	-569,3
K_2SO_{4K}	-1439,3	175,6	—	$Mg(OH)_{2K}$	-924,7	63,2	-833,7
Li_K	0	29,1	0	Mg_3N_{2K}	-461,1	87,9	-400,9
Li_Γ	159,3	138,7	126,7	$Mg(NO_3)_2$	-790,1	163,9	—
Li^+_Γ	685,7	132,9	684,6	$MgSO_{4K}$	-1287,4	91,5	-1173,2
Li^+_P	-278,4	10,4	-288,1	Mn_K	0	32,0	0
$LiAlO_{2K}$	-1189,7	53,1	—	NH_4NO_{2P}	-236,9	—	—
Mn^{2+}_P	-220,2	-62,3	-23,0	NH_4NO_{3K}	-365,4	151,0	-183,9
MnO_K	-385,1	61,5	-363,3	NH_4NO_{3P}	-339,7	—	—
MnO_{2K}	-521,4	53,1	-466,7	$(NH_4)_2SO$	-1179,3	220,3	—
$MnO_4^-_P$	-538,1	196,2	-445,3	NO_Γ	90,2	210,6	86,6
$MnO_4^{2-}_P$	—	—	-499,2	$NO_{2\Gamma}$	33,4	240,2	51,5
$Mn(OH)_{2K}$	-700,0	94,9	-618,7	$NO_2^-_P$	-104,6	139,5	-37,1
Mn_2O_{3K}	-957,7	110,4	-879,9	$NO_3^-_P$	-207,4	147,2	-111,6
$Mn_2O_{7Ж}$	-726,3	—	—	N_2O_Γ	82,0	219,9	104,1
Mn_3O_{4K}	-1387,6	154,8	-1282,9	$N_2O_{2\Gamma}$	168,6	—	—
MnS_K	-205,0	78,2	—	$N_2O_{3\Gamma}$	83,3	307,1	140,4
N_Γ	472,7	153,2	455,6	$N_2O_{4\Gamma}$	9,6	303,8	98,4
N^+_Γ	1882,1	159,7	1856,8	$N_2O_{5\Gamma}$	11J	355,6	115,6
$N_{2\Gamma}$	0	191,4	0	N_2O_{5K}	-42,7	178,2	114,1
$NF_{3\Gamma}$	-133	261	—	$NOCl_\Gamma$	52,4	261,6	782,9
NH_Γ	339,6	181,2	333,6	Na_K	0	51,3	0
$NH_{2\Gamma}$	174,1	194,6	183,4	Na_Γ	107,5	153,6	77,0
$N_2H_{4\Gamma}$	95,3	238,4	159,1	Na^+_Γ	609,6	147,8	574,6
$NH_{3\Gamma}$	-46,2	192,6	-16,7	Na^+_P	-240,4	58,9	-262,1

Продолжение приложения 5

Формула (состояние)	ΔH_f^{298} , кДж/моль	S_{298} , Дж/моль·К	ΔG_f^{298} , кДж/моль	Формула (состояние)	ΔH_f^{298} , кДж/моль	S_{298} , Дж/моль·К	ΔG_f^{298} , кДж/моль
$NH_3Ж$	-69,5	95,3	—	$NaAlO_2К$	-1133,0	70,7	—
NH_4^+P	-132,3	114,3	-79,4	$Na_2B_4O_7К$	-3290,0	189,5	—
$NH_4ClК$	-314,2	95,8	-203,2	$NaBrК$	-361,2	86,9	-349,1
NH_4OHP	-366,2	181,7	-264,0	$NaBrP$	-361,8	142,1	-366,2
$(NH_4)_2CrO_4К$	-1287,3	173,1	—	$NaCH_3CO$	-708,7	124,3	-607,6
$NH_4NO_2К$	-256,1	—	—	$Na_4P_2O_7К$	-3166,1	269,9	—
$NaClК$	-411,4	72,1	-384,4	$Na_2SК$	-389,1	94,1	—
$NaClP$	-407,5	115,4	-393,4	$NaHCO_3К$	-947,4	102,1	—
$Na_2CO_3К$	-1129,4	135,0	-1045,7	$Na_2SO_3К$	-1094,9	146,0	-1006,7
Na_2CO_3P	-1157,4	61,8	-1051,8	$NaHSO_4К$	-1132	125	—
$Na_2CO_3 \cdot H_2O$	-1430,0	168,2	-1286,7	$Na_2SO_4К$	-1389,5	149,6	-1271,7
$Na_2CO_3 \cdot 7H_2O$	-3200,3	426,8	-2717,2	$Na_2SO_4 \cdot 10$	-4329,6	592,0	-3648,9
$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	-4080,0	564,0	-3429,4	$Na_2S_2O_3$	-1117,0	225	—
$NaFК$	-572,8	51,2	-542,6	$NiК$	0	29,9	0
$NaFP$	-571,9	45,1	-539,8	$Ni^{2+}P$	-53,1	-126,0	-45,6
$NaIК$	-288,1	98,6	-284,8	$Ni(OH)_2К$	-531,4	82,5	-447,0
$NaIP$	-295,6	170,3	-313,8	$NiOК$	-239,7	38,0	-211,6
$NaO_2К$	-260,7	115,9	-218,8	$NiSO_4К$	-873,5	104,0	—
$NaO_3К$	-193,1	96,2	-114,8	$OГ$	249,2	160,9	231,8
$Na_2OК$	-414,8	75,3	-376,1	$O^+Г$	1568,8	154,8	1547,0
$Na_2O_2К$	-512,5	94,6	-449,0	$O^-Г$	101,4	157,7	91,2
$NaNH_2К$	-124,3	76,9	64,4	$O_2Г$	0	205,0	0
$NaNO_2К$	-359,0	121,0	—	$O_3Г$	142,3	238,8	162,7
$NaNO_3К$	-468,2	116,4	-367,4	$OHГ$	39,0	183,6	34,2
$NaNO_3P$	-447,8	206,1	-373,7	$OH^+Г$	1317,2	182,7	1306,5
$NaOHК$	-425,9	64,4	-379,8	$OH^-Г$	-134,5	171,4	-129,4
$NaOHP$	-470,4	48,1	-419,4	OH^-P	-230,0	-10,9	-157,3
$Na_2HPO_4К$	-1175,3	150,1	—	$P(белый)$	0	41,1	0
$Na_2HPO_4Pаст$	-5297,0	—	—	$Pt^{2+}P$	—	—	244,3
$Na_3PO_4К$	-1916,9	173,8	-1788,4	$RbК$	0	76,7	0
$PкP$	-17,4	22,8	-11,9	$RbГ$	80,90	170,0	53,1
$Pчep$	-38,9	22,7	-33,4	$Rb^+Г$	490,2	120,4	457,9
$PГ$	316,4	163,1	280,1	Rb^+P	-251,0	120,4	-283,5
$P_2Г$	143,8	217,9	103,4	RbO_2	-279,1	130,1	-233,8
$P_4Г$	59,0	279,9	24,6	RbO_3	-263,6	121,3	-185,2
$PCl_3Г$	-277,0	311,7	—	Rb_2O	-338,9	125,5	-300,0
$PCl_5Г$	-369,4	362,9	—	Rb_2O_2	-451,9	159,0	-392,4
$PO_4^{3-}P$	-1271,5	-221,4	-1012,6	$RbOHК$	-418,7	92,0	-373,3

Окончание приложения 5

Формула (состояние)	$\Delta H_f, 298,$ кДж/моль	$S_{298},$ Дж/моль·К	$\Delta G_f, 298,$ кДж/моль	Формула (состояние)	$\Delta H_f, 298,$ кДж/моль	$S_{298},$ Дж/моль·К	$\Delta G_f, 298,$ кДж/моль
P_2O_3K	-820,0	173,5	—	S_K	0	31,9	0
P_2O_5K	-1492,0	114,5	—	S_Γ	272,9	167,7	232,4
$P_4O_{10}K$	-2984,0	228,9	-2697,6	$S_{2\Gamma}$	127,5	228,0	78,6
Pb_K	0	64,8	0	SH_Γ	-17,2	195,6	116,3
Pb^{2+}_P	-0,9	13,0	-24,4	SO_Γ	0,4	221,8	-25,6
$PbCO_3K$	-799,6	130,9	-625,9	$SO_{2\Gamma}$	-296,9	248,1	-300,2
$Pb(NO_3)_2K$	-452,0	218,0	—	SO_{2P}	-337,6	—	—
PbO_K	-219,3	66,1	-189,1	$SO_{3\Gamma}$	-395,8	256,7	-371,2
PbO_K (жел-)	-217,6	68,7	-188,2	$SO_3^{2-}_P$	-641,0	-47,3	-486,8
PbO_2K	-276,6	71,9	-218,3	$SO_4^{2-}_P$	-911,0	+18,0	-745,7
Pb_3O_4K	-723,4	211,3	-606,2	$S_2O_3^{2-}_P$	-665,3	3,8	-516,7
PbS_K	-94,3	91,2	—	$SO_2Cl_{2\Gamma}$	-358,7	311,3	—
$PbSO_4K$	-920,6	148,6	813,8	Si_K	0	18,8	0
Pd_K	0	37,7	0	SiO_Γ	-103,3	211,4	-130,2
Pd^{2+}_P	173,2	-104,1	176,6	Ti^{3+}_P	201,3	-176,9	214,8
Pt_K	0	41,5	0	$TiCl_K$	-204,9	111,2	—
SiO_2K	-910,9	41,8	-856,7	$TiCl_3K$	-314,9	325,2	—
Sn_K	0	51,5	0	U_K	0	50,3	—
Sn^{2+}_P	-10,4	-22,7	-27,2	UF_{4K}	-1854,0	151,2	—
Sn^{4+}_P	-2,4	-225,9	2,4	UF_{6K}	-2163,0	227,8	—
$SnCl_2K$	-349,6	136,0	—	UO_2K	-1084,5	77,9	—
$SnCl_4K$	-544,9	258,5	—	V_K	0	28,9	0
SnO_K	-286,0	56,4	-256,9	V^{2+}_P	-221,8	-114,2	-218,0
SnO_2K	-580,8	52,3	-519,9	V^{3+}_P	-257,7	-217,4	-242,7
Sr^{2+}_P	-551,5	-33,1	-563,9	Y_K	0	44,4	0
SrO_K	-590,5	55,2	-559,8	Y^{3+}_P	-723,4	-267,8	-688,7
$Sr(OH)_2K$	-964,8	93,7	-876,1	YCl_3K	-1000,0	113,0	-920,7
$SrCO_3K$	-1225,4	97,1	-1144,4	Zn_K	0	41,6	0
$Sr(NO_3)_2K$	-984,1	195,0	—	Zn^{2+}_P	-153,6	-110,6	-147,2
$SrSO_4K$	-1459,0	122,0	—	$ZnCl_2K$	-415,1	111,4	-369,4
$TaCl_5K$	-858	236	—	ZnO_K	-350,6	43,6	-320,7
Ti_K	0	30,6	0	$Zn(OH)_2K$	-644,6	75,3	-554,6
$TiCl_{4\Gamma}$	-761,1	352,1	-737,4	ZnS_K	-201,0	57,7	—
$TiCl_{4ж}$	-804,2	252,4	-737,4	$ZnSO_4K$	-981,4	110,5	-870,1
TiO_2K	-943,9	50,3	-888,6	Zr_K	0	38,9	0
Tl_K	0	64,2	0	ZrO_2K	-1094,0	50,3	—
Tl^+_P	5,5	126,2	-32,4	$ZrCl_{4\alpha}$	-982,0	186,1	—

6. Схемы окислительно-восстановительных превращений

Окислители или Восстановители	Условия окисления – восстановления	Продукты окисления – восстановления
Окислители – простые вещества		
O_2	+ red	$2O^{2-}$ (H_2O , OH^-)
$F_2, Cl_2, Br_2, I_2 \rightarrow$ $[Hal]_2$		$2F^-, 2Cl^-, 2Br^-, 2I^-$ $\rightarrow 2[Hal]^-$
- Кислородсодержащие кислоты		
$H_2S^{+6}O_4$ (КОНЦ.)	+ red (слабый)	$S^{+4}O_2$
	+ red (средний)	S°
	+ red (сильный)	$(H_2S^{-2})^{\circ}; S^{2-}$
$HN^{+5}O_3$ (КОНЦ.)	+ red	$N^{+4}O_2$
$HN^{+5}O_3$ (РАЗБ.)		$N^{+2}O; N_2^{\circ}$ (при нагревании)
$HN^{+5}O_3$ (ОЧ. РАЗБ.)		$(N^{-3}H_4)^+; N^{+2}O; (N^{-3}H_3)^{\circ}$
$HN^{+5}O_3$	+ red (неметалл)	$N^{+2}O$
- Анионы кислородсодержащих кислот		
$Mn^{+7}O_4^-$	+ red (кислая среда)	Mn^{2+}
	+ red (сл. кислая)	$Mn^{+4}O_2^{\circ}$
	+ red (щелочная среда)	$(Mn^{+6}O_4)^{2-}$
$Mn^{+6}O_4^{2-}$	+ red	$Mn^{+4}O_2^{\circ}$
$Cr^{+6}_2O_7^{2-}$	+ red (кислая среда)	Cr^{3+}
	+ red (щелочная среда)	$Cr^{3+}(OH)_3$
$Cr^{+6}O_4^{2-}$	+ red (кислая среда)	Cr^{3+}
	+ red (щелочная среда)	$(Cr^{+3}O_2)^-$
$[Hal]O^-, [Hal]O_3^-,$ $[Hal]O_4^-$	+ red (слабый)	$[Hal]_2^{\circ}$
	+ red (сильный)	$2[Hal]^-$
- Ионы металлов и их оксиды в высшей степени окисления		
Fe^{3+}	+ red	Fe^{2+}
$Pb^{4+}; PbO_2$		Pb^{2+}
$Mn^{4+}; MnO_2$		Mn^{2+}
Sn^{4+}		Sn^{2+}
Восстановители – простые вещества и оксиды		
H_2°	+ red	$H^+; H_2O; OH^-$
C°		$C^{+2}O; C^{+4}O_2$
Me°	+ red ($H^+; [Hal]_2^{\circ}$)	Me^{n+}
	+ red (O_2)	Me_2O_n
CO	+ red	CO_2

Окончание приложения 6

- Анионы кислот или слабые кислоты				
$2[\text{Hal}]^-$		+ ох		$[\text{Hal}]_2$
		+ ох (сильный)		$[\text{Hal}]\text{O}^-$, $[\text{Hal}]\text{O}_3^-$, $[\text{Hal}]\text{O}_4^-$
$(\text{H}_2\text{S}^{-2})^\circ$; S^{2-}		+ ох (сильный)		$(\text{S}^{+6}\text{O}_4)^{2-}$
		+ ох (средней силы)		S^{+4}O_2
		+ ох (слабый)		S°
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow (\text{S}^{+6}(\text{S}^{-2})\text{O}_3)^{2-}$		+ ох (сильный)		$(\text{S}^{+6}\text{O}_4)^{2-}$
		+ ох (средней силы)		S^{+4}O_2
		+ ох (слабый)		S°
- Катионы металлов в низшей степени окисления				
Mn^{2+}		+ ох (H^+)		$(\text{Mn}^{+7}\text{O}_4)^-$
		+ ох (OH^-)		$(\text{Mn}^{+6}\text{O}_4)^{2-}$
Cr^{3+}		+ ох (H^+)		$(\text{Cr}^{+6}_2\text{O}_7)^{2-}$
		+ ох (OH^-)		$(\text{Cr}^{+6}\text{O}_4)^{2-}$
Продукт	Восстановитель	Вещество	Окислитель	Продукт
Вещества, обладающие двойственностью*				
H_2S° ; S^{2-}	+ red	S°	+ ох	SO_4^{2-} ; SO_2
PH_3		$\text{P}^\circ \rightarrow$		PO_4^{3-}
$2[\text{Hal}]^-$		$\leftarrow [\text{Hal}]_2$		$[\text{Hal}]\text{O}^-$, $[\text{Hal}]\text{O}_3^-$ $[\text{Hal}]\text{O}_4^-$
NH_4^+ ; N_2O ; NO		$\leftarrow \text{NO}_2$		NO_3^-
NH_4^+ ; N_2O°		NO		NO_2 ; NO_3^-
H_2S ; S°		SO_2		SO_4^{2-}
H_2O ; OH^-		$\leftarrow \text{H}_2\text{O}_2$		O_2

* Вещества, обладающие двойственностью окислительно-восстановительных свойств, часто предпочитают проявлять какие-либо из них в большей степени. Это преимущество указывается жирной стрелкой.

**7. Стандартные электродные потенциалы металлов в водных растворах
(при 298 К)**

Электрод	$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0, \text{В}$	Электрод	$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0, \text{В}$	Электрод	$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0, \text{В}$
Li ⁺ /Li	-3,011	Mn ²⁺ /Mn	-1,179	Ge ²⁺ /Ge	0,000
Rb ⁺ /Rb	-2,982	Nb ³⁺ /Nb	-1,099	Sn ⁴⁺ /Sn	+0,007
K ⁺ /K	-2,925	Cr ²⁺ /Cr	-0,913	Bi ³⁺ /Bi	+0,215
Cs ⁺ /Cs	-2,919	V ³⁺ /V	-0,876	Sb ³⁺ /Sb	+0,241
Ra ²⁺ /Ra	-2,916	Zn ²⁺ /Zn	-0,761	As ³⁺ /As	+0,302
Ba ²⁺ /Ba	-2,905	Cr ³⁺ /Cr	-0,744	Cu ²⁺ /Cu	+0,337
Sr ²⁺ /Sr	-2,888	Tl ³⁺ /Tl	-0,710	Te ²⁺ /Te	+0,400
Ca ²⁺ /Ca	-2,866	Ga ³⁺ /Ga	-0,531	Tc ²⁺ /Tc	+0,402
Na ⁺ /Na	-2,714	Ga ²⁺ /Ga	-0,456	Co ³⁺ /Co	+0,418
Ac ³⁺ /Ac	-2,602	Fe ²⁺ /Fe	-0,440	Cu ⁺ /Cu	+0,521
La ³⁺ /La	-2,522	Cd ²⁺ /Cd	-0,403	Rh ²⁺ /Rh	+0,601
Y ³⁺ /Y	-2,372	In ³⁺ /In	-0,343	Tl ³⁺ /Tl	+0,723
Mg ²⁺ /Mg	-2,363	Tl ⁺ /Tl	-0,338	Pb ⁴⁺ /Pb	+0,784
Sc ³⁺ /Sc	-2,077	Mn ³⁺ /Mn	-0,283	2Hg ₂ ²⁺ /Hg	+0,788
Be ²⁺ /Be	-1,847	Co ²⁺ /Co	-0,277	Ag ⁺ /Ag	+0,799
U ³⁺ /U	-1,789	In ⁺ /In	-0,251	Rh ³⁺ /Rh	+0,802
Hf ⁴⁺ /Hf	-1,701	Ni ²⁺ /Ni	-0,250	Hg ²⁺ /Hg	+0,854
Al ³⁺ /Al	-1,663	Mo ³⁺ /Mo	-0,201	Pd ²⁺ /Pd	+0,987
Ti ³⁺ /Ti	-1,632	Sn ²⁺ /Sn	-0,136	Ir ³⁺ /Ir	+1,156
Zr ³⁺ /Zr	-1,529	Pb ²⁺ /Pb	-0,126	Pt ²⁺ /Pt	+1,188
U ⁴⁺ /U	-1,501	Fe ³⁺ /Fe	-0,037	Au ³⁺ /Au	+1,498
V ²⁺ /V	-1,182	H ⁺ /½H ₂	0,000	Au ⁺ /Au	+1,691

8. Таблица вариантов заданий к разделам 1-6

№ Вар.	Классы неорганических соединений (1)		Строение атома и хим. связь (2,3)		Закон эквивалентов (4)		Способы выражения концентраций растворов (5)						Растворы					
													Слабые и сильные электролиты (6.1 – 6.4)				ПР (6.5)	Гидролиз (6.6)
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>	<i>9</i>	<i>10</i>	<i>11</i>	<i>12</i>	<i>13</i>	<i>14</i>	<i>15</i>	<i>16</i>	<i>17</i>	<i>18</i>	<i>19</i>
1	1	42	1	11	11	1	1	11	21	31	41	51	1	11	21	31	1	13
2	2	22	2	12	12	2	2	12	22	32	42	52	2	12	22	32	2	14
3	3	23	3	13	13	3	3	13	23	33	43	53	3	13	23	33	3	15
4	4	24	4	14	14	4	4	14	24	34	44	54	4	14	24	34	4	16
5	5	25	5	15	15	5	5	15	25	35	45	55	5	15	25	35	5	17
6	6	26	6	16	16	6	6	16	26	36	46	56	6	16	26	36	6	18
7	7	27	7	17	17	7	7	17	27	37	47	57	7	17	27	37	7	19
8	8	28	8	18	18	8	8	18	28	38	48	58	8	18	28	38	8	20
9	9	29	9	19	19	9	9	19	29	39	49	59	9	19	29	39	9	21
10	10	30	10	20	20	10	10	20	30	40	50	60	10	20	30	40	10	22
11	11	31	11	21	21	11	11	21	31	41	61	71	21	1	41	11	11	23
12	12	32	12	22	22	12	12	22	32	42	62	72	22	32	42	12	12	24
13	13	33	13	23	23	13	13	23	33	43	63	73	23	33	13	3	13	25
14	14	34	14	24	24	14	14	24	34	44	64	74	14	24	34	4	14	26
15	15	35	15	25	25	15	15	25	35	45	65	75	15	25	35	5	15	27
16	16	36	16	26	26	16	16	26	36	46	66	76	16	26	36	6	16	28
17	17	37	17	27	27	17	17	27	37	47	67	77	17	27	37	7	17	29
18	18	38	18	28	28	18	18	28	38	48	68	78	18	28	38	8	18	30
19	19	39	19	29	29	19	19	29	39	49	69	79	19	29	39	9	19	1
20	20	40	20	30	30	20	20	30	40	50	70	80	20	30	40	10	20	2

Окончание приложения 8

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>7</i>	<i>8</i>	<i>6</i>	<i>9</i>	<i>10</i>	<i>11</i>	<i>12</i>	<i>13</i>	<i>14</i>	<i>15</i>	<i>16</i>	<i>17</i>	<i>18</i>	<i>19</i>
21	21	41	21	31	31	21	21	31	41	51	71	81	21	31	41	11	1	3
22	22	13	22	32	32	22	22	32	42	52	72	82	32	42	12	22	22	4
23	23	14	23	33	33	23	23	33	43	53	63	83	33	23	3	13	23	5
24	24	15	24	34	34	24	24	34	44	54	64	84	24	34	4	14	24	6
25	25	16	25	35	35	25	25	35	45	55	65	15	25	35	5	26	25	7
26	26	17	26	36	36	26	26	36	46	56	66	16	26	36	6	16	26	8
27	27	18	27	37	37	27	27	37	47	57	67	17	7	17	27	37	27	9
28	28	19	28	38	38	28	28	38	48	58	68	18	8	18	28	38	28	10
29	29	20	29	39	39	29	29	39	49	59	69	19	29	19	9	39	29	11
30	30	21	30	40	40	30	30	40	50	60	70	80	10	30	20	40	30	12
31	31	1	31	41	41	31	31	41	51	61	71	81	21	1	41	11	37	31
32	32	2	32	42	42	32	32	42	52	62	22	82	22	32	42	12	38	32
33	33	3	33	3	3	33	33	3	53	63	23	83	23	33	13	3	39	33
34	34	4	34	4	4	34	34	4	54	64	24	84	14	24	34	4	40	34
35	35	5	35	5	5	35	35	5	55	65	25	45	15	25	35	5	41	35
36	36	6	36	6	6	36	36	6	56	66	26	46	16	26	36	6	42	36
37	37	7	37	7	7	37	37	7	57	67	27	47	17	27	37	7	31	37
38	38	8	38	8	8	38	38	8	58	68	28	48	18	28	38	8	32	38
39	39	9	39	9	9	39	39	9	59	69	29	49	19	29	39	9	33	39
40	40	10	40	10	10	40	40	10	60	70	30	50	20	30	40	10	34	40
41	41	11	41	11	11	41	41	11	61	71	31	51	31	41	11	1	35	41
42	42	12	42	12	12	42	42	12	62	72	32	52	32	42	12	22	36	42

9. Таблица вариантов заданий к разделам 7-9

№ Вар.	Основные закономерности химических процессов							ОВР			Электрохимические процессы				
	Термодинамика (7.1)		Кинетика (7.2)			Равновесие (7.3)		8.1	8.2		Гальванич. эл-т и Электролиз (9.1-9.2)			Коррозия (9.3)	
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>7</i>	<i>8</i>	<i>6</i>	<i>9</i>	<i>10</i>	<i>11</i>	<i>12</i>	<i>13</i>	<i>14</i>	<i>15</i>	<i>16</i>
1	21	43	43	36	1	1	13	1	10	27	1	22	43	1	22
2	22	44	44	37	2	2	14	2	11	43	2	23	44	2	23
3	23	45	45	38	3	3	15	3	12	44	3	24	45	3	24
4	24	46	46	39	4	4	16	4	13	45	4	25	46	4	25
5	25	47	47	40	5	5	17	5	14	46	5	26	47	5	26
6	26	48	48	41	6	6	18	6	15	47	6	27	48	6	27
7	27	49	49	42	7	7	19	7	16	48	7	28	49	7	28
8	28	50	50	78	8	8	20	8	17	49	8	29	50	8	29
9	29	51	51	79	9	9	21	9	18	50	9	30	51	9	30
10	30	52	52	80	10	10	22	10	19	51	10	31	52	10	31
11	31	53	53	81	11	11	23	11	20	52	11	32	53	11	32
12	32	54	54	82	12	12	24	12	21	53	12	33	54	12	33
13	33	55	55	83	13	13	25	13	22	54	13	34	55	13	34
14	34	56	56	84	14	14	26	14	23	55	14	35	56	14	35
15	35	57	57	85	15	15	27	15	33	56	15	36	57	15	36
16	36	58	58	86	16	16	28	16	34	57	16	37	58	16	37
17	37	59	59	87	17	17	29	17	35	58	17	38	59	17	38
18	38	60	60	88	18	18	30	18	36	59	18	39	60	18	39
19	39	61	61	89	19	19	1	19	37	60	19	40	61	19	40
20	40	62	62	90	20	20	2	20	38	61	20	41	62	20	41

Окончание приложения 9

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>7</i>	<i>8</i>	<i>6</i>	<i>9</i>	<i>10</i>	<i>11</i>	<i>12</i>	<i>13</i>	<i>14</i>	<i>15</i>	<i>16</i>
21	41	63	63	91	21	21	3	21	39	62	21	42	63	21	42
22	42	64	64	92	22	22	4	22	40	63	6	14	64	6	14
23	1	65	65	93	23	23	5	23	41	64	1	22	43	1	22
24	2	50	66	94	24	24	6	24	42	29	2	23	44	2	23
25	3	51	67	95	25	25	7	25	2	28	3	24	45	3	24
26	4	52	68	96	26	26	8	26	3	42	4	25	46	4	25
27	5	53	69	97	27	27	9	27	4	2	5	26	47	5	26
28	6	54	70	98	28	28	10	28	5	3	6	27	48	6	27
29	7	55	71	99	29	29	11	29	6	4	7	28	49	7	28
30	8	56	72	100	30	30	12	30	7	5	8	29	50	8	29
31	9	57	73	101	31	37	31	31	8	30	9	30	51	9	30
32	10	58	74	102	32	38	32	32	9	6	10	31	52	10	31
33	11	59	75	103	33	39	33	33	1	7	11	32	53	11	32
34	12	60	76	104	34	40	34	34	24	8	12	33	54	12	33
35	13	61	77	105	35	41	35	35	25	9	13	34	55	13	34
36	14	62	49	42	7	42	36	36	26	10	14	35	56	14	35
37	15	63	50	78	8	31	37	37	27	11	15	36	57	15	36
38	16	64	51	79	9	32	38	38	28	12	16	37	58	16	37
39	17	65	52	80	10	33	39	39	29	31	17	38	59	17	38
40	18	43	53	81	11	34	40	40	30	39	18	39	60	18	39
41	19	44	54	82	12	35	41	41	31	40	19	40	61	19	40
42	20	45	55	83	13	36	42	42	32	41	20	41	62	20	41

Учебное издание

**Луканина Татьяна Львовна
Ардашева Людмила Петровна
Вахрушев Александр Юрьевич**

Химия

Учебное пособие

Редактор и корректор М. Д. Баранова
Техн. редактор Д. А. Романова

Темплан 2022г., поз.5026/22

Подписано к печати	.07.22.	Формат 60x84/16.	Бумага тип № 1.
Печать офсетная.		Печ.л. 6,5.	Уч.-изд. л. 6,5.
Тираж 50 экз.	Изд. № 5026/22.	Цена «С».	Заказ №

Ризограф Высшей школы технологии и энергетики СПбГУПТД,
198095, Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 4.