

Министерство образования и науки Российской Федерации

Владивостокский государственный университет
экономики и сервиса

Т.К. МИХАЛЬЧЕНКО
Л.В. БЕЛОУС

ХИМИЯ

**Типовые решения задач по курсу общей
и неорганической химии**

Практикум по общей и неорганической химии

Владивосток
Издательство ВГУЭС
2006

Михальченко Т.К., Белоус Л.В.

М 69 ХИМИЯ: Практикум по общей и неорганической химии. – Владивосток: Изд-во ВГУЭС, 2006. – 72 с.

Практикум по общей и неорганической химии является руководством к решению задач, составлен на основе программы курса химии. По своему содержанию охватывает краткую теорию (введение) и типовые решения задач основных разделов химии, список литературы, которые должны ориентировать студента в самостоятельной работе и помочь ему усвоить основные положения химии и закономерности химических процессов. Объем введений определяется сложностью темы и степенью ее трудности. Основные понятия химии, размерности величин в задачах приведены в соответствии с требованиями ИЮПАК.

Для студентов нехимических специальностей высших учебных заведений всех форм обучения.

ББК 24

Печатается по решению РИСО ВГУЭС

© Издательство Владивостокского государственного университета экономики и сервиса, 2006

1. АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОЕ УЧЕНИЕ

Всё многообразие явлений и процессов природы имеет один и тот же источник – вечно движущуюся материю.

Отдельный вид материи, имеющий определенный состав и свойства, называется *веществом*.

Вещество – это форма существования материи. Признаки, по которым одно вещество отличается от другого, называются свойствами.

Атом – наименьшая частица элемента, сохраняющая его химические свойства; это электронейтральная частица, состоящая из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов.

Молекула – наименьшая частица вещества, обладающая его химическими свойствами. Химические свойства молекулы определяются ее составом и строением.

Химический элемент – это вид атомов с одинаковым зарядом ядра.

Атомы, молекулы, ионы, радикалы, эквиваленты, атомные группы, т.е. любой вид реальных частиц и условно существующие доли таких частиц называются элементарными объектами.

В химии применяются не абсолютные значения масс элементарных объектов, а относительные. За единицу относительных атомных масс с 1961г. принята *атомная единица массы* (а.е.м.), равная $1/12$ массы атома углерода C^{12}

Относительная атомная масса элемента (A_r) – величина безразмерная, равная отношению средней массы атома элемента к $1/12$ массы атома углерода C^{12} , и выражается в а.е.м..

«r» – начальная буква английского слова «relative» – относительный.

Относительная молярная масса вещества (M_r) – величина безразмерная и равна отношению массы молекулы вещества к $1/12$ массы атома углерода.

$$M_r = A_{r1} + A_{r2} + A_{r3} + \dots$$

A_r и M_r показывают, во сколько раз масса атома и молекулы больше $1/12$ массы атома углерода.

В международной системе единиц (СИ) за единицу количества вещества принят *моль*.

Моль (n) – количество вещества, содержащее столько структурных единиц, сколько атомов содержится в 0,012 кг. углерода C^{12} , т.е. моль – это мера количества вещества. Один моль любого вещества содержит одно и то же число элементарных объектов – $6,02 \cdot 10^{23}$ – число Авогадро (N_A).

Различают моль атомов хлора – $n(Cl)$, моль ионов хлора – $n(Cl^-)$, моль молекул хлора – $n(Cl_2)$

Молярная масса вещества – $M(A)$ – величина, равная отношению массы вещества ($m(A)$) к его количеству (n), имеет размерность г/моль или кг/моль.

$$M(A) = m(A) / n(A) \text{ г/моль или}$$

Молярная масса вещества ($M(A)$) – это масса одного моль вещества, численно равная его относительной молярной массе (M_r).

Пример: $M_r(H_2SO_4) = 98$ а.е.м. $M(H_2SO_4) = 98$ г/моль

$M_r(NaOH) = 40$ а.е.м. $M(NaOH) = 40$ г/моль

Между массой вещества – $m(A)$, количеством – $n(A)$, молярной массой $M(A)$ существуют простые соотношения:

$M(A) = m(A)/n(A)$ *Масса вещества и количество – понятия разные.*

$n(A) = m(A) / M(A)$ где: $m(A)$ – выражается в г/кг.

$m(A) = M(A) \cdot n(A)$ $n(A)$ – в моль (слово «моль» не склоняется!)

$M(A)$ – в г/моль, кг/моль.

В 1792 г. В. Рихтером сформулирован закон эквивалентов: *химические вещества взаимодействуют друг с другом в количествах, пропорциональных их эквивалентам.*

Эквивалентом вещества (\mathcal{E}_A) называют такую его формульную единицу (часть атома, молекулы, иона), которая равноценна по своему действию одному атому водорода в данной реакции обмена или одному электрону в окислительно-восстановительной реакции.

$$\mathcal{E} = \frac{1}{Z} A,$$

где \mathcal{E} – эквивалент

$\frac{1}{Z}$ – фактор эквивалентности

$f_{\text{ЭКВ}} = \frac{1}{Z}$, Z – число эквивалентности

A – вещество (формула)

Фактор эквивалентности ($f(A)$) – число, равное той доле частицы A , которая является эквивалентом вещества в данной реакции.

$$\mathcal{E}_{H_2SO_4} = \frac{1}{2} H_2SO_4; f_{\text{ЭКВ}} = \frac{1}{2}$$

$$\mathcal{E}_{Ca} = \frac{1}{2} Ca; f_{\text{ЭКВ}} = \frac{1}{2};$$

Z – валентность элемента.

Пользуясь понятием «моль» как единицей количества вещества, можно дать следующее определение химического эквивалента вещества:

Эквивалент элемента – это такое его количество, которое соединяется с одним моль атомов водорода или замещает то же количество атомов водорода в соединениях.

Эквивалентом соединения называется определенное количество сложного вещества, которое полностью взаимодействует с одним эквивалентом водорода или другого вещества.

$$HCl \quad \mathcal{E}_{Cl} = \frac{1}{1} Cl \quad f_{\text{ЭКВ}(Cl)} = \frac{1}{1}$$

$$\text{H}_2\text{O} \quad \mathcal{E}_\text{O} = \frac{1}{2} \text{O} \quad f_{\text{эКВ}(\text{O})} = \frac{1}{2}$$

$$\text{NH}_3 \quad \mathcal{E}_\text{N} = \frac{1}{3} \text{N} \quad f_{\text{эКВ}(\text{N})} = \frac{1}{3}$$

$$\text{CH}_4 \quad \mathcal{E}_\text{C} = \frac{1}{4} \text{C} \quad f_{\text{эКВ}(\text{C})} = \frac{1}{4}$$

Так, фактор эквивалентности простого вещества определяется валентностью элемента.

$$\mathcal{E}_\text{Al} = \frac{1}{3} \text{Al} \quad f_{\text{эКВ}} = \frac{1}{3}$$

$$\mathcal{E}_\text{C} = \frac{1}{4} \text{C} \quad f_{\text{эКВ}} = \frac{1}{3}$$

Фактор эквивалентности сложных веществ определяется числом замещенных частиц.

Кислота.

$$f_{\text{эКВ}(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{1}{2} f_{\text{эКВ}(\text{H}_3\text{PO}_4)} = \frac{1}{3}$$

$$\mathcal{E}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4 \quad \mathcal{E}_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{1}{3} \text{H}_3\text{PO}_4$$

Основание.

$$f_{\text{эКВ}(\text{NaOH})} = \frac{1}{1} f_{\text{эКВ}(\text{Ca}(\text{OH})_2)} = \frac{1}{2}$$

$$\mathcal{E}_{\text{NaOH}} = \frac{1}{1} \text{NaOH} \quad \mathcal{E}_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = \frac{1}{2} \text{Ca}(\text{OH})_2$$

Соль.

$$f_{\text{эКВ}(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3)} = \frac{1}{6} f_{\text{эКВ}(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2)} = \frac{1}{6}$$

$$Z = n \cdot m$$

где n – валентность металла

m – число атомов металла

Оксиды.

$$f_{\text{эКВ}(\text{P}_2\text{O}_5)} = \frac{1}{10} f_{\text{эКВ}(\text{SiO}_2)} = \frac{1}{4}$$

$$\mathcal{E}_{(\text{P}_2\text{O}_5)} = \frac{1}{10} \text{P}_2\text{O}_5 \quad \mathcal{E}_{(\text{SiO}_2)} = \frac{1}{4} \text{SiO}_2$$

Молярная масса эквивалента вещества $M(f_{\text{эКВ}}A)$ или $M_z(A)$ – это масса одного эквивалента вещества и равна произведению фактора эквивалентности на молярную массу вещества.

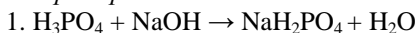
$$M_z(A) = \frac{1}{z} \cdot M(A) \text{ г/моль} \quad \text{или} \quad M(\frac{1}{z}A) = \frac{1}{z} \cdot M(A)$$

$$M(\frac{1}{z}\text{Fe}) = \frac{1}{z} \cdot M(\text{Fe}) \quad M(\frac{1}{z}\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{z} \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4)$$

$$M(\frac{1}{3}\text{Fe}) = \frac{1}{3} \cdot 56 = 18.7 \text{ г/моль} \quad M(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2} \cdot 98 = 49 \text{ г/моль}$$

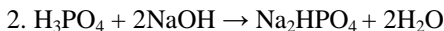
Эквивалент, фактор эквивалентности и молярная масса эквивалента вещества не являются величиной постоянной и определяются количеством замещенных частиц в данной реакции.

Например:



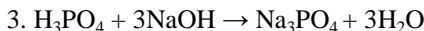
в реакции замещается один атом водорода

$$\mathcal{E}_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{1}{1} \text{H}_3\text{PO}_4; M_{\mathcal{E}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{1}{1} \cdot M(\text{H}_3\text{PO}_4)$$



в реакции замещается два атома водорода

$$\mathcal{E}_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{1}{2} \text{H}_3\text{PO}_4; M_{\mathcal{E}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{1}{2} \cdot M(\text{H}_3\text{PO}_4)$$

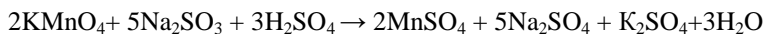


в реакции замещается три атома водорода

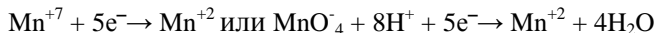
$$\mathcal{E}_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{1}{3} \text{H}_3\text{PO}_4; M_{\mathcal{E}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{1}{3} \cdot M(\text{H}_3\text{PO}_4)$$

В окислительно-восстановительных реакциях эквивалент, фактор эквивалентности определяется числом отданных или присоединенных электронов в данной реакции.

Например:

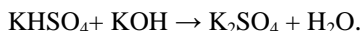


$$\mathcal{E}_{\text{KMnO}_4} = \frac{1}{5} \text{KMnO}_4; M_{\mathcal{E}}(\text{KMnO}_4) = \frac{1}{5} \cdot M(\text{KMnO}_4), \text{ т.к.}$$



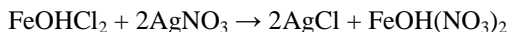
В случае кислых или основных солей значение эквивалента зависит от характера протекания реакции.

Например:

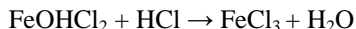


Для нейтрализации 1 моль KHSO_4 нужно взять 1 моль KOH . Следовательно:

$$\mathcal{E}_{\text{KHSO}_4} = 1, \text{ а } M(\frac{1}{2} \text{KHSO}_4) = \frac{1}{1} \cdot 136 = 136 \text{ г/моль.}$$

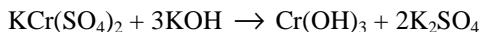


$$\mathcal{E} = \frac{1}{2} \text{FeOHCl}_2 \text{ M}(\frac{1}{2} \text{FeOHCl}_2) = 74 \text{ г/моль.}$$



$$\mathcal{E} = \frac{1}{1} \text{FeOHCl}_2 \text{ M}_3 = 144 \text{ г/моль.}$$

В реакции обмена



каждая молекула соли участвует тремя единицами степени окисления хрома, т.е. от соли в обмене участвует только хром, поэтому молярная масса эквивалента соли выражается формулой

$$M(\frac{1}{3} \text{KCr}(\text{SO}_4)_2) = \frac{1}{3} \cdot M(\text{KCr}(\text{SO}_4)_2) = \frac{284}{3} = 94,7 \text{ г/моль.}$$

Эквивалент и его молярная масса могут быть найдены на основании закона эквивалентов, согласно которому реакция между веществами протекает как взаимодействие между их эквивалентами.

Так в реакции



на один эквивалент KOH приходится $\frac{1}{4}$ часть двойной соли. Тогда

$$\mathcal{E} = \frac{1}{4} \text{KAl}(\text{SO}_4)_2,$$

$$M(\frac{1}{4} \text{KAl}(\text{SO}_4)_2) = \frac{1}{4} \cdot M(\text{KAl}(\text{SO}_4)_2) = \frac{258}{4} = 64,5 \text{ г/моль}.$$

Итак, молярная масса эквивалента вещества в реакциях обмена и замещения равна молярной массе этого вещества, деленной на число замещенных частиц.

Пользуясь понятием молярной массы эквивалента вещества, можно сформулировать закон эквивалентов:

Массы реагирующих вещества пропорциональны молярным массам эквивалентов этих веществ

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_{\mathcal{E}}(1)}{M_{\mathcal{E}}(2)}$$

2. СТРОЕНИЕ АТОМА

Атом состоит из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов и является носителем химических свойств элемента. При всех химических процессах ядра атомов не изменяются. Изменения претерпевают только электронные оболочки. Согласно современным представлениям, периодичность изменения свойств элементов, расположенных в периодической таблице Д.И. Менделеева в порядке возрастания заряда ядра, обусловлена периодичностью изменения в строении электронной оболочки атомов. Поэтому изучение строения этих оболочек – одна из важнейших задач химии. В моделях, предложенных Э. Резерфордом (1911г.) и Н. Бором (1913г.), электроны рассматривались как частицы, движущиеся по плоским орбитам вокруг ядра. В дальнейшем было доказано, что такая картина не отвечает действительности. Оказалось, что движение электронов, как и других элементарных частиц, не может быть отражено законами классической механики. Самой характерной особенностью электронов является двойственность их поведения, заключающаяся в способности проявлять одновременно как свойство частиц, так и свойство волн: подобно частице, электроны обладают определенной массой и зарядом; движущийся поток электронов проявляет волновые свойства, например, характеризуется способностью к дифракции. В отличие от обычных тел для электрона нельзя одновременно определить его координаты в атоме и скорость. Электрон может находиться в любой части околоядерного пространства, однако вероятность его нахождения в разных частях этого пространства неодинакова. Пространство вокруг ядра, в котором вероятность нахождения электрона достаточно велика, называется *орбиталью*.

В современной модели атома состояние в нем электрона определяется четырьмя параметрами – *квантовыми числами*.

Главное квантовое число n определяет энергию электрона и степень его удаления от ядра; оно принимает любые целочисленные значения, начиная с 1 ($n=1, 2, 3, \dots, \infty$). Исторически энергетическим уровням атомов были приписаны обозначения K, L, M, N, O, P. Эти обозначения используются и в настоящее время параллельно с указанием значений главного квантового числа n . Так, K – оболочкой называют энергетический уровень, для которого $n=1$, L – оболочкой – энергетический уровень с $n=2$ и т.д.

Побочное (орбитальное или азимутальное) квантовое число l определяет форму атомной орбитали. Оно может принимать целочисленные значения от 0 до $n-1$ ($l=0, 1, \dots, n-1$). Каждому значению l соответствует орбиталь особой формы. При $l=0$ атомная орбиталь независимо от значения главного квантового числа имеет сферическую форму (s-орбиталь). Значению $l=1$ соответствует атомная орбиталь, имеющая форму гантели (p-орбиталь). Еще более сложную форму име-

ют орбитали, отвечающие высоким значением l , равным 2, 3, и 4 (d-, f-, g-орбитали) (рис. 1)

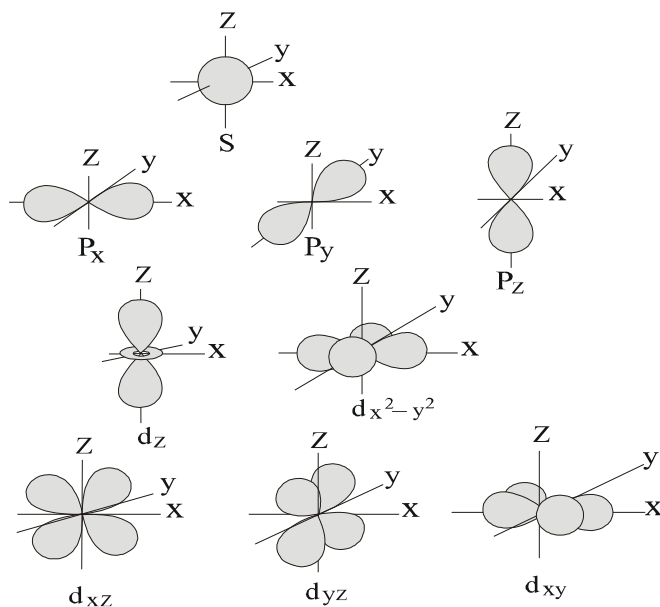


Рис. 1. Формы s-, p- и d- электронных облаков (орбиталей)

Магнитное квантовое число m определяет положение атомной орбитали в пространстве относительно внешнего магнитного или электрического поля. Магнитное квантовое число изменяется не произвольным образом, а скачком и связано с орбитальным квантовым числом, изменяясь от $+l$ до $-l$, включая 0. Следовательно, каждому значению l соответствует $2l + 1$ значений магнитного квантового числа.

Спиновое квантовое число s может принимать лишь два возможных значения: $+1/2$ и $-1/2$. Они соответствуют двум возможным и противоположным друг другу направлениям собственного магнитного момента электрона.

Схема распределения электронов по квантовым уровням представлена в табл.

Подобно любой системе, атомы стремятся к минимуму энергии. Это достигается при определенном состоянии электронов, т.е. при определенном распределении электронов по орбиталиям, которое можно оценить на основе следующих закономерностей:

Принцип Паули: в атоме не может быть электронов с одинаковым значением всех четырех квантовых чисел.

Правило Хунда: электроны располагаются на одинаковых орбиталях таким образом, чтобы суммарный спин был максимален.

Правило Клечковского: порядок заполнения энергетических состояний определяется стремлением атома к минимальному значению суммы главного и побочного квантовых чисел, причем в пределах фиксированного значения $n + l$ в первую очередь заполняются состояния, отвечающие минимальным значениям n .

Рассмотрим применение правила Клечковского для определения распределения электронов по орбиталям для калия ($Z=19$) и скандия ($Z=21$).

Предшествующий калию элемент аргон ($Z=18$) имеет следующее распределение электронов по орбиталям: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$.

При распределении электронов по орбиталям в атоме К в соответствии с правилом Клечковского предпочтение отдается орбитали $4s$ (сумма квантовых чисел $n + l$ равна $4 + 0 = 4$ по сравнению с орбиталью $3d$ (сумма квантовых чисел $n + l$ равная $3 + 2 = 5$), как орбитали, имеющей минимальное значение $n + l$.

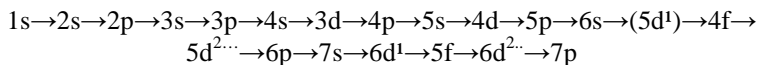
Следовательно, для атома ${}_{19}\text{K}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$.

Предшествующий скандию элемент кальций ($Z=20$) имеет следующее распределение электронов по орбиталям: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$.

Из орбиталей $3d$ ($n + l$ равно $3+2=5$) и $4p$ ($n + l$ равно $4+1=5$) при распределении электронов в атоме Sc по орбиталям предпочтение следует отдать орбитали $3d$, как орбитали, имеющей минимальное значение $n=3$ при одинаковых суммах квантовых чисел $n + l$, равных 5. Скандий характеризуется следующим распределением электронов по орбиталям: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$.

Пример 1. Составьте электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 17 и 25. Покажите распределение электронов этих атомов по квантовым (энергетическим) ячейкам.

Решение. Электронные формулы отображают распределение электронов в атоме по энергетическим уровням, подуровням (атомным орбиталям). Электронная конфигурация обозначается группами символов $n l^x$ где n – главное квантовое число, l – орбитальное квантовое число (вместо него указывают соответствующее буквенное обозначение – s, p, d, f), x – число электронов в данном подуровне (орбитали). При этом следует учитывать, что электрон занимает тот энергетический подуровень, на котором он обладает наименьшей энергией – меньшая сумма $n + l$ (правило Клечковского). Последовательность заполнения энергетических уровней и подуровней следующая:



Так как число электронов в атоме того или иного элемента равно его порядковому номеру в таблице Д.И. Менделеева, то для элементов № 17 (хлор) и № 25 (марганец) электронные формулы имеют вид:

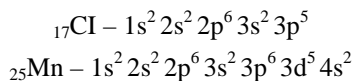


Таблица 1

Распределение электронов по квантовым уровням

Энергетический уровень	Энергетический уровень, n	Энергетический подуровень l	Орбиталь, m	Суммарное число орбиталей, n2	Предельное число электронов на энергетических подуровнях	Предельное число электронов на энергетических уровнях, 2n2
K	1	0s	0	1	2	2
L	2	0s 1p	0 +1, 0, -1	1 } 3 } _a	2 } 6 }	8
M	3	0s 1p 2d	0 +1, 0, -1 +2, +1, 0, -1, -2	1 } 3 } ₉ 5 }	2 } 6 } 10 }	18
N	4	0s 1p 2d 3f	0 +1, 0, -1 +2, +1, 0, -1, -2 +3, +2, +1, 0, -1, -2, -3	1 } 3 } 5 } ₁₆ 7 }	2 } 6 } 10 } 14 }	32

Электронная структура атома может быть изображена также в виде схем размещения электронов в квантовых (энергетических) ячейках, которые являются схематическим изображением атомных орбиталей (АО). Квантовую ячейку обозначают в виде прямоугольника, кружка O или линейки —, а электроны в этих ячейках обозначают стрелками. В каждой квантовой ячейке может быть не более двух электронов с противоположными спинами



В данном пособии применяют прямоугольники. Орбитали данного подуровня заполняются сначала по одному электрону с одинаковыми

спинами, а затем по второму электрону с противоположными спинами (правило Хунда):

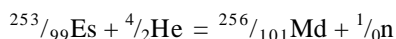
	s		p				q				
n-1	↑↓										
n-2	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓						
n-3	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
	$_{17}\text{Cl}$										

	s		p				d					f				
n-1	↑↓															
n-2	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓												
n-3	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑							
n-4	↑↓															
	$_{25}\text{Mn}$															

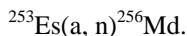
Пример 2. Изотоп 101-го элемента – менделевия (256) был получен бомбардировкой α -частицами ядер атомов эйнштейния (253). Составьте уравнение этой ядерной реакции и напишите его в сокращенной форме.

Решение. Превращение атомных ядер обуславливается их взаимодействием с элементарными частицами или друг с другом. Ядерные реакции связаны с изменением состава ядер атомов химических элементов. С помощью ядерных реакций можно из атомов одних элементов получить атомы других.

Превращения атомных ядер, как при естественной, так и при искусственной радиоактивности записывают в виде уравнений ядерных реакций. При этом следует помнить, что суммы массовых чисел (цифры, стоящие у символа элемента вверху слева) и алгебраические суммы зарядов (цифры, стоящие у символа элемента внизу слева) частиц в левой и правой частях равенства должны быть равны. Данную ядерную реакцию выражают уравнением:



Часто применяют сокращенную форму записи. Для приведенной реакции она имеет вид:



В скобках на первом месте пишут бомбардирующую частицу, а на втором, через запятую, – частицу, образующуюся при данном процессе. В сокращенных уравнениях частицы ${}^4_2\text{He}$; ${}^1_1\text{H}$; ${}^2_1\text{D}$; ${}^1_0\text{n}$ обозначают соответственно α , p, d, n.

Пример 3. Исходя из сокращенных уравнений ядерных реакций (табл. 2), напишите их полные уравнения.

Решение. Ответ на вопрос отражен в табл. 2.

Таблица 2

Сокращённые и полные уравнения ядерных реакций

Сокращённые уравнения	Полные уравнения
$^{27}\text{Al}(p, a)^{24}\text{Mg}$	$^{27}_{13}\text{Al} + ^1_1\text{H} = ^{24}_{12}\text{Mg} + ^4_2\text{He}$
$^9\text{Be}(a, n)^{12}\text{C}$	$^9_4\text{Be} + ^4_2\text{He} = ^{12}_6\text{C} + ^1_0\text{n}$
$^{59}\text{Co}(n, a)^{56}\text{Mn}$	$^{59}_{27}\text{Co} + ^1_0\text{n} = ^{56}_{25}\text{Mn} + ^4_2\text{He}$
$^{14}\text{N}(n, p)^{14}\text{C}$	$^{14}_7\text{N} + ^1_0\text{n} = ^{14}_6\text{C} + ^1_1\text{H}$
$^{32}\text{S}(d, a)^{30}\text{P}$	$^{32}_{16}\text{S} + ^2_1\text{D} = ^{30}_{15}\text{P} + ^4_2\text{He}$

3. ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

Пример 1. Какую высшую и низшую степени окисления проявляют мышьяк, селен и бром? Составьте формулы соединений данных элементов, отвечающих этим степеням окисления.

Решение. Высшую степень окисления элемента определяет номер группы периодической системы Д.И. Менделеева, в которой он находится. Низшая степень окисления определяется тем условным зарядом, который приобретает атом при присоединении того количества электронов, которое необходимо для образования устойчивой восьмиэлектронной оболочки ($ns^2 np^6$).

Данные элементы находятся соответственно в VA, VIA, VIIA-группах и имеют структуру внешнего энергетического уровня $s^2 p^3$, $s^2 p^4$ и $s^2 p^5$. Ответ на вопрос смотри табл. 3.

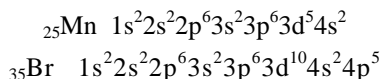
Таблица 3

Степени окисления мышьяка, селена, брома

Элемент	Степень окисления		Соединения
	высшая	низшая	
As	+5	-3	H_3AsO_4 ; H_3As
Se	+6	-2	SeO_3 ; Na_2Se
Br	+7	-1	$KBrO_4$; KBr

Пример 2. У какого из элементов четвертого периода – марганца или брома – сильнее выражены металлические свойства?

Решение. Электронные формулы данных элементов:

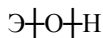


Марганец – d-элемент VIII-группы, а бром – p-элемент VIIA-группы. На внешнем энергетическом уровне у атома марганца два электрона, а у атома брома – семь. Атомы типичных металлов характеризуются наличием небольшого числа электронов на внешнем энергетическом уровне, а следовательно, тенденцией терять эти электроны. Они обладают только *восстановительными* свойствами и не образуют элементарных отрицательных ионов. Элементы, атомы которых на внешнем энергетическом уровне содержат более трех электронов, обладают определенным сродством к электрону, а следовательно, при-

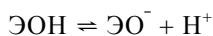
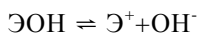
обретают отрицательную степень окисления и даже образуют элементарные отрицательные ионы. Таким образом, марганец, как и все металлы, обладает только восстановительными свойствами, тогда как для брома, проявляющего слабые восстановительные свойства, более характерны *окислительные* функции. Общей закономерностью для всех групп, содержащих p- и d-элементы, является преобладание металлических свойств у d-элементов. Следовательно, металлические свойства у марганца сильнее выражены, чем у брома.

Пример 3. Как зависят кислотно-основные свойства оксидов и гидроксидов от степени окисления атомов элементов, их образующих? Какие гидроксиды называются амфотерными (амфолитами)?

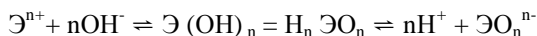
Решение. Если данный элемент проявляет переменную степень окисления и образует несколько оксидов и гидроксидов, то с увеличением степени окисления свойства последних меняются от основных к амфотерным и кислотным. Это объясняется характером электролитической диссоциации (ионизации) гидроксидов ЭОН, которая в зависимости от сравнительной прочности и полярности связей Э–О и О–Н может протекать по двум типам:



(I) (II)



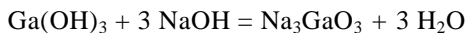
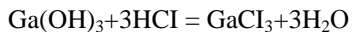
Полярность связей, в свою очередь, определяется разностью электроотрицательностей компонентов, размерами и эффективными зарядами атомов. Диссоциация по кислотному типу (II) протекает, если $E_{\text{O-H}} \ll E_{\text{Э-O}}$ (высокая степень окисления), а по основному типу, если $E_{\text{O-H}} \gg E_{\text{Э-O}}$ (низкая степень окисления). Если прочности связей О–Н и Э–О близки или равны, диссоциация гидроксида может одновременно протекать и по (I), и по (II) типам. В этом случае речь идет об амфотерных электролитах (амфолитах):



как основание

как кислота

Э – элемент, n – его положительная степень окисления. В кислой среде амфолит проявляет основной характер, а в щелочной среде – кислотный характер:



4. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

4.1. Строение молекул

Химическая связь есть результат взаимодействия атомов, обусловленное перекрыванием электронных облаков связывающихся частиц, которое сопровождается уменьшением полной энергии системы. Описать химическую связь между атомами означает выяснить распределение электронной плотности между ядрами атомов. В зависимости от характера распределения электронной плотности в веществе различают ковалентную и металлическую связь. Ковалентная связь может быть образована по обменному (спиновому) механизму и донорно-акцепторному.

В настоящее время ионную связь рассматривают как предельнополярную ковалентную связь. Для описания ковалентной связи используют метод валентных связей (ВС) и метод молекулярных орбиталей.

Среди свободных атомов различных химических элементов наиболее стабильной электронной конфигурацией обладают атомы благородных газов (ns^2np^6). Атомы других химических элементов стремятся приобрести электронную конфигурацию ближайшего благородного газа как отвечающую минимуму энергии и, следовательно, наиболее стабильную. Например, это становится возможным при образовании электронных пар, в одинаковой мере принадлежащих соединяющимся атомам и взаимодополняющих их электронные орбитали до устойчивой конфигурации типа $1s^2$ или ns^2np^6 . Так образуются, например, все двухатомные молекулы простых веществ.

Связь атомов посредством образования электронных пар называется ковалентной связью.

Ковалентная связь может возникать не только между одинаковыми, но и между разными атомами. Например, на одной из стадий реакции между молекулами хлора и водорода происходит взаимодействие их атомов с образованием ковалентной связи.

В этом случае образовавшаяся электронная пара испытывает более сильное притяжение со стороны атома хлора. При образовании же молекулы Cl_2 электронная пара в равной степени принадлежит обоим атомам хлора. Разновидность ковалентной связи, образованной одинаковыми атомами, называется неполярной, а образованной двумя разными атомами – полярной. Полярность молекулы количественно оценивается дипольным моментом μ , который является произведением длины диполя, т.е. расстояния между центрами тяжести электрических зарядов, на значение этих зарядов.

Значение дипольного момента связи дает ценную информацию о поведении молекул. Как правило, чем больше дипольный момент, (т.е.

степень ионности связи), тем выше реакционная способность молекул. Для оценки степени ионности связи используют такую характеристику, как электроотрицательность (ЭО).

Электроотрицательность – это свойство атомов оттягивать к себе электроны, связывающие их с другими атомами.

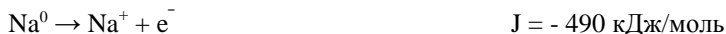
Степень полярности связи может быть определена разностью ЭО составляющих молекулу элементов: чем больше разность ЭО, тем более полярна связь.

Ионной называется химическая связь между ионами – заряженными частицами, в которые превращаются атомы в результате отдачи или присоединения электронов. Вещества, образованные из ионов, называются ионными соединениями.

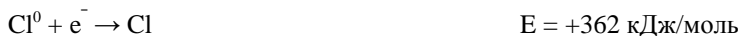
Ионную связь можно рассматривать как частный случай ковалентной связи. Ионная связь образуется только между атомами таких элементов, которые значительно отличаются по своей электроотрицательности (разность ЭО $\geq 2,0$).

Рассмотрим механизм образования ионной связи. При взаимодействии атомов натрия ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$) с атомами хлора ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$) происходит переход электрона с $3s$ – орбитали атома натрия на $3p$ – орбиталь атома хлора. При этом атом натрия превращается в положительно заряженную частицу – ион со стабильной конфигурацией ближайшего благородного газа – неона ($1s^2 2s^2 2p^6$). Атом же хлора принимает этот электрон на $3p$ – орбиталь, превращаясь в положительно заряженный ион с электронной конфигурацией $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$, характерной для аргона. Образовавшиеся в результате перехода электронов противоположно заряженные ионы натрия и хлора прочно удерживаются силами электростатического притяжения.

Энергия, необходимая для удаления электрона от свободного атома натрия, называется энергией ионизации (J). Например, для атома натрия:



Энергия, выделяемая в результате присоединения атомом электрона, называется его сродством к электрону (E). Например, для атома хлора:



Помимо рассмотренного механизма образования ковалентной связи, согласно которому общая электронная пара возникает при взаимодействии двух электронов, существует также особый донорно-акцепторный механизм. Он заключается в том, что ковалентная связь образуется в результате перехода уже существующей электронной пары донора (поставщика электронов) в общее пользование донора и акцептора. Донорно-акцепторный механизм хорошо иллюстрируется схемой образования иона аммония.

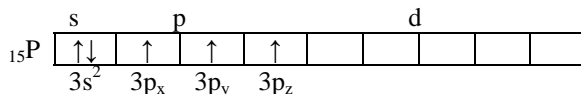
В ионе аммония каждый атом водорода связан с атомом азота общей электронной парой, одна из которых реализована по донорно-акцепторному механизму. Важно отметить, что связи Н–N, образованные по различным механизмам, никаких различий в свойствах (например, в энергии связи, дипольном моменте связей и т.д.) не имеют, т. е. независимо от механизма образования возникающие ковалентные связи равноценны. Указанное явление обусловлено тем, что в момент образования связи орбитали 2s- и 2p-электронов атома азота изменяют свою форму. В итоге возникают четыре совершенно одинаковые по форме орбитали. Поскольку форма этих новых орбиталей есть нечто среднее между формами s- и p-орбиталей, то эти новые орбитали принято называть гибридными, а процесс их возникновения – гибридизацией атомных орбиталей.

Существуют различные способы гибридизации в зависимости от характера взаимодействующих орбиталей. Так, при образовании молекулы аммиака одна s-орбиталь и три p-орбитали превращаются в четыре одинаковые гибридные орбитали. Это sp^3 -гибридизация.

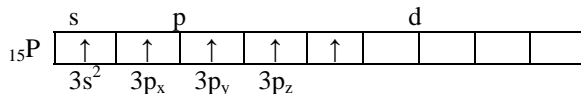
Другие возможные типы гибридизации характерны для молекул фторида бора и фторида бериллия. При взаимодействии атома бора в возбужденном состоянии ($1s^2 2s^1 2p^2$) с атомами фтора происходит sp^2 -гибридизация. При этом образуются три равноценные орбитали, которые в результате взаимного отталкивания располагаются под углом 120° , и молекула BF_3 имеет плоское строение. Атом бериллия в возбужденном состоянии имеет конфигурацию $1s^2 2s^1 2p^1$. При взаимодействии этого атома с атомами фтора одна 2s- и одна 2p-орбиталь превращаются в две одинаковые гибридные орбитали (sp -гибридизация), направленные под углом 180° друг к другу. Поэтому молекула BeF_2 является линейной.

Пример 1. Какую валентность, обусловленную неспаренными электронами (спинвалентность), может проявлять фосфор в нормальном и возбужденном (*) состояниях?

Решение: Распределение электронов внешнего энергетического уровня фосфора $\dots 3s^2 3p^3$ (учитывая правило Хунда, $3s^2 3p_x 3p_y 3p_z$) по квантовым ячейкам имеет вид:



Атомы фосфора имеют свободные d-орбитали, поэтому возможен переход одного 3s-электрона в 3-d состояние:



Отсюда валентность (спинвалентность) фосфора в нормальном состоянии равна трем, а в возбужденном – пяти (валентность атома определяет число неспаренных электронов).

Пример 2. Что такое гибридизация валентных орбиталей? Какое строение имеют молекулы типа AB_n , если связь в них образуется за счет sp -, sp^2 -, sp^3 – гибридизации орбиталей атома А?

Решение. Теория валентных связей (ВС) предполагает участие в образовании ковалентных связей не только «чистых» АО, но и «смешанных», так называемых гибридных, АО. При гибридизации первоначальная форма и энергия орбиталей (электронных облаков) взаимно изменяются и образуются орбитали (облака) новой одинаковой формы и одинаковой энергии. Число гибридных орбиталей (q) равно числу исходных. Ответ на поставленный вопрос отражен в табл. 4.

Таблица 4

Гибридизация орбиталей и пространственная конфигурация

Тип молекулы	Исходные орбитали атома А	Тип гибридизации	Число гибридных орбиталей атома А	Пространственная конфигурация молекулы
AB_2	$s + p$	sp	2	Линейная
AB_3	$s + p + p$	sp^2	3	Треугольная
AB_4	$s + p + p + p$	sp^3	4	Тетраэдрическая

Пример 3. Как метод молекулярных орбиталей (МО) описывает строение двухатомных гомоядерных молекул элементов второго периода?

Решение. Метод валентных связей (ВС) не может объяснить целый ряд свойств и строение некоторых молекул (парамагнетизм молекулы O_2 ; большую прочность связей в молекулярных ионах F_2^+ и O_2^+ , чем, соответственно, в молекулах F_2 и O_2 ; наоборот, меньшую прочность связи в ионе N_2^+ , чем в молекуле N_2 ; существование молекулярного иона He_2^+ и неустойчивость молекулы He_2 и т.п.). Более плодотворным оказался другой подход к объяснению ковалентной связи – метод молекулярных орбиталей (МО).

В методе МО состояние молекулы описывается как совокупность электронных молекулярных орбиталей. При этом число молекулярных орбиталей равно сумме атомных орбиталей. Молекулярной орбитали,

возникающей от сложения атомных орбиталей (АО), соответствует более низкая энергия, чем исходным орбиталям. Такая МО имеет повышенную электронную плотность в пространстве между ядрами, способствует образованию химической связи и называется *связывающей*. Молекулярной орбитали, образовавшейся от вычитания атомных, соответствует более высокая энергия, чем атомным орбиталям. Электронная плотность в этом случае сконцентрирована за ядрами атомов, а между ними равна нулю. Подобные МО энергетически менее выгодны, чем исходные АО, они приводят к ослаблению химической связи и называются *разрыхляющими*. Электроны, занимающие связывающие и разрыхляющие орбитали, называют соответственно связывающими (св) и разрыхляющими (разр) электронами. Заполнение молекулярных орбиталей происходит при соблюдении принципа Паули и правила Хунда по мере увеличения их энергии в такой последовательности:

$$\sigma^{св} 1s < \sigma^{разр} 1s < \sigma^{св} 2s < \sigma^{разр} 2s < \sigma^{св} 2p_x < \pi^{св} 2p_y = \pi^{св} 2p_z < \pi^{разр} 2p_y = \pi^{разр} 2p_z < \sigma^{разр} 2p_x$$

На рис. 2 изображена энергетическая схема образования молекулярных орбиталей из атомных для двухатомных гомоядерных (одного и того же элемента) молекул элементов второго периода. Число связывающих и разрыхляющих электронов зависит от их числа в атомах исходных элементов. Следует отметить, что при образовании молекул B_2 , C_2 и N_2 энергии связывающей $\sigma 2p_x$ -орбитали больше энергии связывающих $\pi 2p_y$ и $\pi 2p_z$ -орбиталей, тогда как в молекулах O_2 и F_2 - наоборот, энергия связывающих $\pi 2p_y$ и $\pi 2p_z$ -орбиталей больше энергии связывающей $\sigma 2p_x$ -орбитали. Это нужно учитывать при изображении энергетических схем (рис. 2) соответствующих молекул.

Порядок связи в молекуле определяется разностью между числом связывающих и разрыхляющих орбиталей, деленной на два. Порядок связи может быть равен нулю (молекула не существует), целому или дробному положительному числу.

Подобно электронным формулам, показывающим распределение электронов в атоме по атомным орбиталям, в методе МО составляются формулы молекул, отражающие их электронную конфигурацию. По аналогии с атомными *s*-, *p*-, *d*-, *f*- орбитальными молекулярные орбитали обозначаются греческими буквами σ , π , δ , ϕ . Так, электронная конфигурация молекул O_2 описывается следующим образом:

$$O_2 [KK(\sigma_s^{св})^2 (\sigma_s^{разр})^2 (\sigma_{p_x}^{св})^2 (\pi_{p_y}^{св})^2 (\pi_{p_z}^{св})^2 \pi_{p_y}^{разр} \pi_{p_z}^{разр}]$$

Буквами КК показано, что четыре 1-*s* электрона (два связывающих и два разрыхляющих) практически не оказывают влияния на химическую связь.

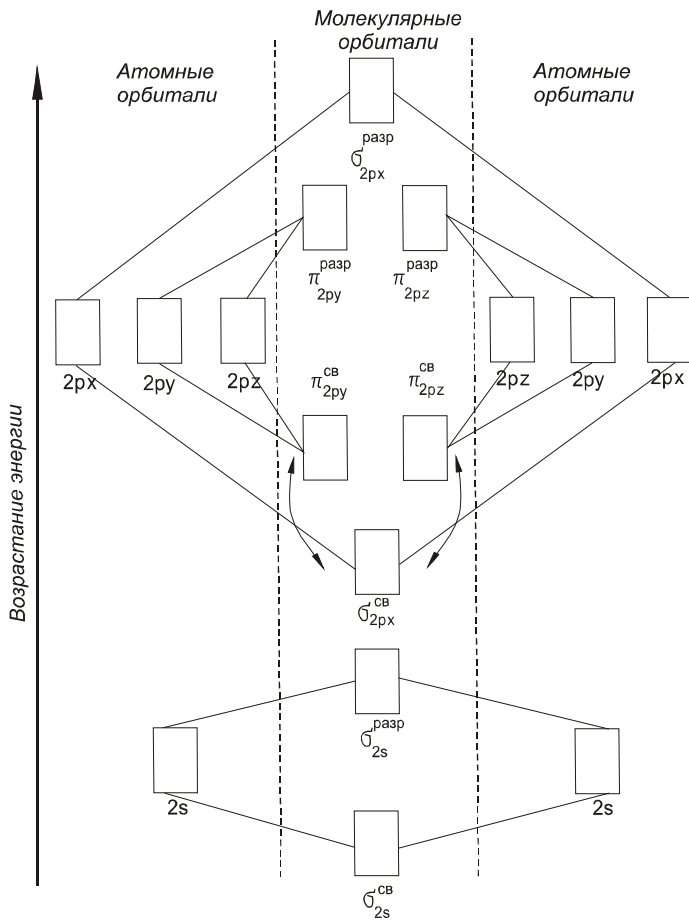


Рис. 2. Энергетическая схема образования молекулярных орбиталей из атомных для гомоядерных молекул второго периода

5. ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ (ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ РАСЧЁТЫ)

5.1. Энтальпия (H) и энергия Гиббса

Термодинамика-наука о превращении одних форм энергии в другие на основе закона сохранения энергии.

Химическая система характеризуется внутренней энергией (U), энтальпией (H), энтропией (S) и энергией Гиббса или изобарно-изотермическим потенциалом (G). Все эти величины являются функциями состояния, т.е. зависят от начального и конечного состояния системы и не зависят от пути протекания реакции.

Согласно I закона термодинамики подведённое к системе тепло идёт на увеличение внутренней энергии и совершение работы системой против внешних сил:

$$Q = \Delta U + W$$

$$Q = \Delta U + P\Delta V$$

Для изохорных процессов ($\Delta V = 0$) $Q_v = \Delta U$, т.е. подведённое тепло, расходуется только на изменение внутренней энергии системы.

Реакции чаще осуществляются при постоянном давлении ($\Delta P = 0$, изобарный процесс).

$$\text{Тогда } Q_p = (U_2 - U_1) + P(V_2 - V_1) = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$$

Величина $(U + PV)$ называется энтальпией (H)

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad Q_p = \Delta H$$

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

Энтальпия – энергосодержание системы, включает внутреннюю энергию и величину работы системы против внешних сил.

Термохимия-раздел термодинамики, посвящённый изучению тепловых эффектов реакций. Тепловой эффект реакции, измеренный при постоянных температуре и давлении, называют энтальпией реакции (ΔH) и выражают в килоджоулях (кДж).

Для экзотермических реакций $\Delta H < 0$, для эндотермических - $\Delta H > 0$. Энтальпию образования 1 моль данного вещества из простых веществ, измеренную при температуре 298 К (25°C) и давлении 101,825 кПа (1 атм), называют стандартной ΔH°_{298} (к Дж/моль). Энтальпии простых веществ условно принимают равными нулю.

В основе термохимических расчётов лежит закон Гесса (1840): тепловой эффект реакции зависит только от природы и физического состояния исходных веществ и конечных продуктов, но не зависит от пути перехода. Часто в термохимических расчётах применяют следствие из

закона Гесса: тепловой эффект химической реакции ($\Delta H_{x.p}$) равен сумме теплот образования $\Delta H_{обр}$ продуктов реакции за вычетом суммы теплот образования исходных веществ с учётом коэффициентов перед формулами этих веществ в уравнении реакции:

$$\Delta H_{x.p} = \sum \Delta H_{i\alpha\delta}^{i\beta\alpha} - \sum \Delta H_{i\alpha\delta}^{\alpha\beta\delta} \quad (1)$$

В термохимических уравнениях указывают значение энтальпии химической реакции $\Delta H_{x.p}$. При этом у формулы каждого вещества указывают его физическое состояние: газообразное (г), жидкое (ж), твёрдое кристаллическое (к).

В термохимических уравнениях тепловые эффекты реакций дают в расчёте на 1 моль исходного или конечного вещества. Поэтому здесь допускаются дробные коэффициенты. При химических реакциях проявляется диалектический закон единства и борьбы противоположностей. С одной стороны, система стремится к упорядочению (агрегации) – уменьшению H , а с другой стороны – к беспорядку (деагрегации). Первая тенденция растёт с понижением температуры, а вторая – с её повышением. Тенденция к беспорядку характеризует величина, названная энтропией S [Дж/(моль·К)]. Она является мерой неупорядоченности системы. Энтропия пропорциональна количеству вещества и возрастает с увеличением движения частиц при нагревании, испарении, плавлении, расширении газа, ослаблении или разрыве связей между атомами и т.п. Процессы, связанные с упорядоченностью системы: конденсация, кристаллизация, сжатие, упрочнение связей, полимеризация и т.п. – ведут к уменьшению энтропии. Энтропия – функция состояния, т.е.

$$\Delta S_{x.p} = \sum S_{i\beta\alpha} - \sum S_{\alpha\beta\delta} \quad (2)$$

Общая движущая сила процесса складывается из двух сил: стремление к упорядочению (ΔH) и стремления к беспорядку (S). При $p=const$ и $T=const$ общую движущую силу процесса (ΔG) можно представить следующим образом:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Энергия Гиббса ΔG , или изобарно-изотермический потенциал, также подчиняется следствию закона Гесса:

$$\Delta G_{x.p} = \sum \Delta G_{i\alpha\delta}^{i\beta\alpha} - \sum G_{i\alpha\delta}^{i\beta\alpha}$$

Самопроизвольно протекают процессы, идущие в сторону уменьшения любого потенциала и, в частности, в сторону уменьшения ΔG . При состоянии равновесия $\Delta G=0$; $\Delta H=T\Delta S$ температура начала равновесной реакции равна:

$$T_{\text{равн}} = \frac{\Delta H}{\Delta S}$$

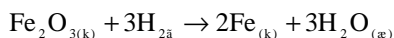
**Стандартные теплоты образования
 ΔH_{298}° некоторых веществ (энтальпии)**

Вещество	Состояние	ΔH_{298}° кДж/моль	Вещество	Состояние	ΔH_{298}° кДж/моль
C ₂ H ₂	г	+226,75	CO	г	-110,52
CS ₂	г	+115,28	CH ₃ OH	г	-201,17
NO	г	+90,37	C ₂ H ₅ OH	г	-235,31
C ₆ H ₆	г	+82,93	H ₂ O	г	-241,83
C ₂ H ₄	г	+52,28	H ₂ O	ж	-285,83
H ₂ S	г	-20,15	NH ₄ Cl	к	-315,39
NH ₃	г	-46,19	CO ₂	г	-393,51
CH ₄	г	-74,85	Fe ₂ O ₃	к	-822,10
C ₂ H ₆	г	-84,67	Ca(OH) ₂	к	-986,50
HCl	г	-92,31	Al ₂ O ₃	к	-1669,80

Пример 1. Возможно ли осуществление процесса восстановления металлического железа из оксида Fe_2O_3 действием водорода при стандартных условиях, ответ обоснуйте, предварительно рассчитав ΔH° и ΔS° реакции.

При решении задач этого раздела см. табл. 5–7.

Решение: Записываем уравнение реакции:



Из таблиц термодинамических величин берут значения ΔH_{298}° и S_{298}° для всех веществ, участвующих в реакции, учитывая, что ΔH простых веществ равны нулю.

По закону Гесса вычисляют $\Delta H_{x.p}^{\circ}$:

$$\Delta H_{x.p}^{\circ} = 3\Delta H_{H_2O}^{\circ} - \Delta H_{Fe_2O_3}^{\circ} = 3 \cdot (-285,3) - (-822,0) = -35,4 \text{ кДж/моль}$$

Аналогично вычисляют ΔS_{298}° , учитывая, что S° простых веществ не равны нулю.

$$\begin{aligned} \Delta S_{x.p}^{\circ} &= (3S_{H_2O}^{\circ} + 2S_{Fe}^{\circ}) - (3S_{H_2}^{\circ} + S_{Fe_2O_3}^{\circ}) = \\ &= 3 \cdot 70,1 + 2 \cdot 27,2 - 3 \cdot 130,5 - 90,0 = -213,8 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K} \end{aligned}$$

т.к. ΔH° и ΔG° измеряются в кДж/моль, то значение ΔS° переводят в кДж/моль·к.

По формуле $\Delta G_{к,р} = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$ вычисляют $\Delta G_{к,р}$

$$\Delta G_{x,p}^\circ = -35,4 + 298 \cdot 0,2138 = 28,34 \text{ кДж/моль}$$

Положительное значение ΔG° ($\Delta G^\circ > 0$) указывает на невозможность восстановления Fe_2O_3 водородом в стандартных условиях.

Таблица 6

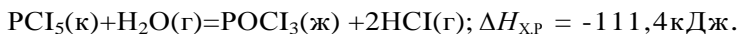
**Стандартная энергия Гиббса образования
 ΔG°_{298} некоторых веществ**

Вещество	Состояние	ΔG°_{298} , кДж/моль	Вещество	Состояние	ΔG°_{298} , кДж/моль
BaCO ₃	к	-1138,8	FeO	к	-244,3
CaCO ₃	к	-1128,75	H ₂ O	ж	-237,3
Fe ₃ O ₄	к	-1014,2	H ₂ O	г	-228,59
BeCO ₃	к	-944,75	PbO ₂	к	-219,0
CaO	к	-604,2	CO	г	-137,27
BeO	к	-581,61	CH ₄	г	-50,79
BaO	к	-528,4	NO ₂	г	+51,84
CO ₂	г	-394,38	NO	г	+86,69
NaCl	к	-384,03	C ₂ H ₂	г	+209,20
ZnO	к	-318,2			

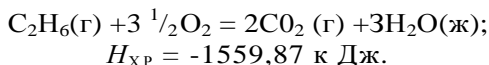
Пример 2. При взаимодействии кристаллов хлорида фосфора (V) с парами воды образуется жидкий POCl₃ и хлористый водород. Реакция сопровождается выделением 111,4 кДж теплоты. Напишите термохимическое уравнение этой реакции.

Решение. Уравнения реакций, в которых около символов химических соединений указываются их агрегатные состояния или кристаллическая модификация, а также численное значение тепловых эффектов, называют термохимическими. В термохимических уравнениях, если это специально не оговорено, указываются значения тепловых эффектов при постоянном давлении Q_p , равные изменению энтальпии системы ΔH . Значение ΔH приводят обычно в правой части уравнения, отделяя его запятой или точкой с запятой. Приняты следующие сокращенные

обозначения агрегатного состояния веществ: г – газообразное, ж – жидкое, к – кристаллическое. Эти символы опускаются, если агрегатное состояние веществ очевидно. Если в результате реакции выделяется теплота, то $\Delta H < 0$. Учитывая сказанное, составляем термохимическое уравнение данной в примере реакции:

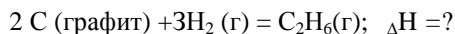


Пример 3. Реакция горения этана выражается термохимическим уравнением:

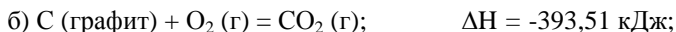
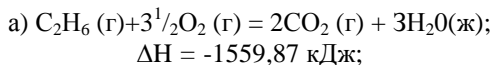


Вычислите теплоту образования этана, если известны теплоты образования $\text{CO}_2(\text{г})$ и $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ (табл. 5).

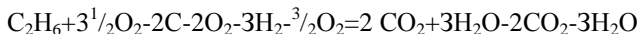
Решение. Теплотой образования (энтальпией) данного соединения называют тепловой эффект реакции образования 1 моль этого соединения из простых веществ, взятых в их устойчивом состоянии при данных условиях. Обычно теплоты образования относят к стандартному состоянию, т.е. 25°C (298 K) и $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$, и обозначают через ΔH°_{298} . Так как тепловой эффект с температурой изменяется незначительно, то здесь и в дальнейшем индексы опускаются и тепловой эффект обозначается через ΔH . Следовательно, нужно вычислить тепловой эффект реакции, термохимическое уравнение которой имеет вид



исходя из следующих данных:



На основании закона Гесса с термохимическими уравнениями можно оперировать так же, как и с алгебраическими. Для получения искомого результата следует уравнение (б) умножить на 2, уравнение (в) – на 3, а затем сумму этих уравнений вычесть из уравнения (а):



$$\Delta H = -1559,87 - 2(-393,51) - 3(-285,84) = +84,67 \text{ кДж};$$

$$\Delta H = -1559,87 + 787,02 + 857,52; \quad \text{C}_2\text{H}_6 = 2\text{C} + 3\text{H}_2;$$

$$\Delta H = +84,67 \text{ кДж}.$$

Так как теплота образования равна теплоте разложения с обратным знаком, то $\Delta H_{\text{N}_2\text{H}_4}^{\text{iaó}} = -84,67 \text{ кДж}$. К тому же результату придем, если для решения задачи применить вывод из закона Гесса:

$$\Delta H_{\text{X,P}} = 2\Delta H_{\text{CO}_2} + 3\Delta H_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta H_{\text{C}_2\text{H}_6} - 3 \frac{1}{2} \Delta H_{\text{O}_2}$$

Учитывая, что теплоты образования простых веществ условно приняты равными нулю

$$\Delta H_{\text{N}_2\text{H}_4}^{\text{iaó}} = 2\Delta H_{\text{CO}_2} + 3\Delta H_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta H_{\text{C}_2\text{H}_6}$$

$$\Delta H_{\text{N}_2\text{H}_4}^{\text{iaó}} = 2(-393,51) + 3(-285,84) + 1559,87 = -84,67 ;$$

$$\Delta H_{\text{N}_2\text{H}_4}^{\text{iaó}} = -84,67 \text{ кДж}$$

Пример 4. Реакция горения этилового спирта выражается термохимическим уравнением:



Вычислите тепловой эффект реакции, если известно, что молярная (молярная) теплота парообразования $\text{C}_2\text{H}_5\text{O(ж)}$ равна + 42,36 кДж и известны теплоты образования: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH(г)}$; $\text{CO}_2(\text{г})$; $\text{H}_2\text{O(ж)}$ (табл. 5).

Решение. Для определения ΔH реакции необходимо знать теплоту образования $\text{C}_2\text{H}_5(\text{ж})$. Последнюю находим из данных:

$$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH(ж)} = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH(г)}; \quad \Delta H = +42,36 \text{ кДж}$$

$$+42,36 = -235,31 - \Delta H_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH(ж)}}$$

$$\Delta H_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = -235,31 - 42,36 = -277,67 \text{ кДж}$$

Вычисляем ΔH реакции, применяя следствия из закона Гесса:

$$\Delta H_{\text{X,P}} = 2(-393,51) + 3(-285,84) + 277,67 = -1366,87 \text{ кДж}$$

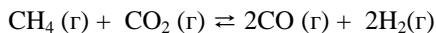
5.2. Химическое сродство

Пример 1. В каком состоянии энтропии 1 моль вещества больше: в кристаллическом или в парообразном при той же температуре?

Решение. Энтропия есть мера неупорядоченности состояния вещества. В кристалле частицы (атомы, ионы) расположены упорядоченно и могут находиться лишь в определённых точках пространства, а для газа таких ограничений нет. Объём 1 моль газа гораздо больше, чем объём 1 моль кристаллического вещества; возможность хаотического движения молекул газа больше. А так как энтропию можно рассматривать как количественную меру хаотичности атомно-молекулярной структуры

вещества, то энтропия 1 моль паров вещества больше энтропии 1 моль его кристаллов при одинаковой температуре.

Пример 2. Прямая или обратная реакция будет протекать при стандартных условиях в системе

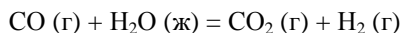


Решение. Для ответа на вопрос следует вычислить ΔG^0_{289} прямой реакции. Значения ΔG^0_{289} соответствующих веществ приведены в табл. 6. Зная, что ΔG есть функция состояния и что ΔG для находящихся в устойчивых при стандартных условиях агрегатных состояниях, равны нулю, находим ΔG^0_{289} процесса:

$$\Delta G^0_{289} = 2(-137,27) + 2(0) - (50,79 - 394,38) = +170,63 \text{ кДж.}$$

То что $\Delta G^0_{289} > 0$ указывает на невозможность самопроизвольного протекания прямой реакции при $T = 289 \text{ К}$ и равенстве давлений взятых газов $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ (760 мм рт. ст. = 1 атм.).

Пример 3. На основании стандартных теплот образования (табл. 5) и абсолютных стандартных энтропии веществ (табл. 7) вычислите ΔG^0_{298} реакции, протекающей по уравнению



Решение. $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$; ΔH и ΔS – функции состояния, поэтому $\Delta H^0_{\text{х.р.}} = \sum \Delta H^0_{\text{прод}} - \sum \Delta H^0_{\text{исх}}$

$$\Delta S^0_{\text{х.р.}} = \sum \Delta S^0_{\text{прод}} - \sum \Delta S^0_{\text{исх}}$$

$$\Delta H^0_{\text{х.р.}} = (-393,51 + 0) - (-110,52 - 285,84) = +2,85 \text{ кДж};$$

$$\Delta S^0_{\text{х.р.}} = (213,65 + 130,59) - (197,91 + 69,94) = +76,39 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)} = +0,07639 \text{ кДж/(моль}\cdot\text{К)};$$

$$\Delta G^0 = +2,85 - 298 \cdot 0,07639 = -19,91 \text{ кДж.}$$

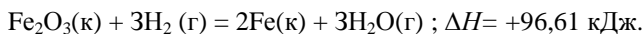
Таблица 7

Стандартные абсолютные энтропии S^0_{298} некоторых веществ

Вещество	Состояние	S^0_{298} , Дж/(моль К)	Вещество	Состояние	S^0_{298} , Дж/(моль К)
1	2	3	4	5	6
С	Алмаз	2,44	H_2O	г	188,72
С	Графит	5,69	N_2	г	191,49
Fe	к	27,2	NH_3	г	192,50
Ti	к	30,7	CO	г	197,91

1	2	3	4	5	6
S	Ромб	31,9	C ₂ H ₂	г	200,82
TiO ₂	к	50,3	O ₂	г	205,03
FeO	к	54,0	H ₂ S	г	205,64
H ₂ O	ж	69,94	NO	г	210,20
Fe ₂ O ₃	к	89,96	CO ₂	г	213,65
NH ₄ Cl	к	94,5	C ₂ H ₄	г	219,45
CH ₃ OH	ж	126,8	Cl ₂	г	222,95
H ₂	г	130,59	NO ₂	г	240,46
Fe ₃ O ₄	к	146,4	PCl ₃	г	311,66
CH ₄	г	186,19	PCl ₅	г	352,71
HCl	г	186,68			

Пример 4. Реакция восстановления Fe₂O₃ водородом протекает по уравнению:



Возможна ли эта реакция при стандартных условиях, если изменение энтропии $\Delta S = 0,1387 \text{ кДж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$? При какой температуре начнется восстановление Fe₂O₃?

Решение. Вычисляем ΔG° реакции:

$$\Delta G^\circ = \Delta H - T\Delta S = 96,61 - 298 \cdot 0,1387 = +55,28 \text{ кДж.}$$

Так как $\Delta G > 0$, то реакция при стандартных условиях невозможна; наоборот, при этих условиях идет обратная реакция окисления железа (коррозия). Найдем температуру, при которой $\Delta G = 0$:

$$\Delta H = T\Delta S; \quad T = \Delta H / \Delta S = 96,61 / 0,1387 = 696,5 \text{ К.}$$

Следовательно, при температуре $\approx 696,5 \text{ К}$ начнется реакция восстановления Fe₂O₃. Иногда эту температуру называют температурой начала реакции.

Пример 5. Вычислите ΔH° , ΔS° и ΔG°_T реакции, протекающей по уравнению:



Возможна ли реакция восстановления Fe_2O_3 углеродом при температурах 500 и 1000 К?

Решение. $\Delta H^\circ_{\text{х.р.}}$ и $\Delta S^\circ_{\text{х.р.}}$ находим из соотношений (1) и (2) так же, как в примере 3:

$$\Delta H^\circ_{\text{х.р.}} = [3(-110,52) + 2 \cdot 0] - [-822,10 + 3 \cdot 0] = -331,56 + 822,10 = +490,54 \text{ кДж};$$

$$\Delta S^\circ_{\text{х.р.}} = (2 \cdot 27,2 + 3 \cdot 197,91) - (89,96 + 3 \cdot 5,69) = 541,1 \text{ Дж/К}.$$

Энергию Гиббса при соответствующих температурах находим из соотношения $\Delta G^\circ_{\text{T}} = \Delta H^\circ - T\Delta S$;

$$\Delta G^\circ_{500} = 490,54 - 500 \cdot 541,1/1000 = +219,99 \text{ кДж};$$

$$\Delta G^\circ_{1000} = 490,54 - 1000 \cdot 541,1/1000 = -50,56 \text{ кДж}.$$

Так как $\Delta G_{500} > 0$, а $\Delta G_{1000} < 0$, то восстановление Fe_2O_3 углеродом возможно при 1000 К и невозможно при 500 К.

6. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И РАВНОВЕСИЕ

Химическая кинетика – учение о скорости химических реакций. Скорость химической реакции измеряют по изменению молярной концентрации одного из реагирующих веществ в единицу времени. Скорость химической реакции зависит от природы реагирующих веществ, концентрации, температуры и действия катализатора. Зависимость скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ выражается законом действующих масс: скорость химической реакции при постоянной температуре прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ

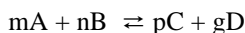
$$v' = K[A]^m[B]^n,$$

где v' – скорость реакции; $[A]$ $[B]$ – молярные концентрации реагирующих веществ; m и n коэффициенты в уравнении реакции; K – константа скорости реакции, зависящая от природы реагирующих веществ и температуры. Количественная зависимость скорости реакции от температуры выражается правилом Вант-Гоффа:

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

где T_2 и T_1 – температура реакции; v_2 и v_1 – скорости реакции при данных температурах, γ – температурный коэффициент.

Большинство химических реакций обратимо. Когда скорости прямой и обратной реакций становятся одинаковыми, наступает состояние химического равновесия. Для равновесной системы



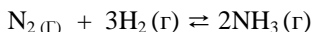
математическое выражение закона действия масс имеет вид

$$K_{\text{равн}} = \frac{[C]^p \cdot [D]^g}{[A]^m \cdot [B]^n}.$$

В такой форме закон действующих масс для обратимой реакции применим только в том случае, если система гомогенна. Реакции, в которых кроме газообразных и растворённых веществ участвуют также твёрдые вещества, происходят на поверхности твёрдого вещества, площадь которого практически не меняется. В этом случае концентрация твёрдого вещества принимается за постоянную величину и не входит в выражение скорости химической реакции и, следовательно, в выражение константы равновесия. В таких реакциях скорость зависит только от концентрации газообразных или растворённых веществ.

Изменение условий существования химического равновесия (температура, концентрация реагирующих веществ, давление) вызывает смещение химического равновесия. Направление, в котором смещается равновесие, определяется принципом Ле Шателье: если на систему, находящуюся в состоянии химического равновесия, оказать какое-либо воздействие, то равновесие сместится в таком направлении, что оказанное воздействие будет ослаблено.

Пример 1. Как изменится скорость прямой и обратной реакции:



если объём газовой смеси уменьшить в два раза? В какую сторону сместится равновесие системы?

Решение. Примем обозначения: $[\text{N}_2] = a$; $[\text{H}_2] = b$; $[\text{NH}_3] = c$ – концентрация до изменения объёма. Согласно закону действующих масс $v_{\text{пр}} = K a b^3$, $v_{\text{обр}} = K c^2$. Вследствие уменьшения объёма в 2 раза концентрация каждого из реагирующих веществ увеличится в два раза. Следовательно,

$$v'_{\text{пр}} = K(2a)(2b)^3 = 16Kab^3,$$

$$v'_{\text{обр}} = K(2c)^2 = 4Kc^2.$$

Отсюда

$$\frac{v'_{\text{пр}}}{v_{\text{пр}}} = \frac{16Kab^3}{Kab} = 16 \qquad \frac{v'_{\text{обр}}}{v_{\text{обр}}} = \frac{4Kc^2}{Kc} = 4$$

Равновесие системы сместилось в сторону образования аммиака.

Пример 2. Исходные концентрации йода и водорода равны соответственно 1 и 2 моль/дм³. Вычислите равновесные концентрации веществ при 450°C, если при этой температуре для реакции: $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$ константа химического равновесия $K=50$.

Решение. Обозначим через $[\text{I}_2]$ и $[\text{H}_2]$, равновесные концентрации йода и водорода (в моль/дм³). Пусть к моменту установления равновесия прореагировало количество (моль/дм³) водорода, равное X . Так как столько же прореагирует и йода, то количество образовавшегося йодистого водорода будет равно $2X$. Равновесная концентрация йода будет равна $1-X$, а равновесная концентрация водорода $-X$. Для данной обратимой реакции закон действующих масс выражается через константу равновесия:

$$K_{\text{равн}} = 50 = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]} = \frac{4X^2}{(1-X) \cdot (2-X)}$$

Отсюда $X=0,93$

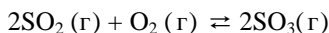
Ответ: Равновесные концентрации веществ при 450°C :

$$[\text{H}_2] = (2 - 0,93) = 1,07 \text{ моль/дм}^3;$$

$$[\text{I}_2] = (1 - 0,93) = 0,07 \text{ моль/дм}^3$$

$$[\text{HI}] = (2 \cdot 0,93) = 1,86 \text{ моль/дм}^3$$

Пример 2. Во сколько раз изменится скорость прямой и обратной реакции в системе:



если объем газовой смеси уменьшить в три раза? В какую сторону сместится равновесие системы?

Решение. Обозначим концентрации реагирующих веществ: $[\text{SO}_2] = a$, $[\text{O}_2] = b$, $[\text{SO}_3] = c$. Согласно закону действия масс скорости v прямой и обратной реакции до изменения объема

$$v_{\text{пр}} = K a^2 b; \quad v'_{\text{об}} = \hat{E}_1 \tilde{n}^2.$$

После уменьшения объема гомогенной системы в три раза концентрация каждого из реагирующих веществ увеличится в три раза: $[\text{SO}_2] = 3a$, $[\text{O}_2] = 3b$; $[\text{SO}_3] = 3c$. При новых концентрациях скорости V прямой и обратной реакции:

$$v'_{\text{пр}} = K(3a)^2(3b) = 27K a^2 b; \quad v'_{\text{об}} = \hat{E}_1 (3\tilde{n})^2 = 9K_1 c^2$$

$$\text{Отсюда: } \frac{v'_{\text{пр}}}{v_{\text{пр}}} = \frac{27K a^2 b}{K a^2 b} = 27; \quad \frac{v'_{\text{об}}}{v_{\text{об}}} = \frac{9K_1 c^2}{K_1 c^2} = 9.$$

Следовательно, скорость прямой реакции увеличилась в 27 раз, а обратной – только в девять раз. Равновесие системы сместилось в сторону образования SO_3 .

Пример 3. Вычислите, во сколько раз увеличится скорость реакции, протекающей в газовой фазе, при повышении температуры от 30 до 70°C , если температурной коэффициент реакции равен 2.

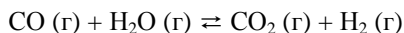
Решение. Зависимость скорости химической реакции от температуры определяется эмпирическим правилом Вант-Гоффа по формуле

$$v_{T_2} = v_{T_1} \cdot 2^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

$$v_{T_2} = v_{T_1} \cdot 2^{\frac{70 - 30}{10}} = v_{T_1} \cdot 2^4 = 16v_{T_1}$$

Следовательно, скорость реакции v_{T2} при температуре 70°C больше скорости реакции v_{T1} при температуре 30°C в 16 раз.

Пример 4. Константа равновесия гомогенной системы



при 850°C равна 1. Вычислите концентрации всех веществ при равновесии, если исходные концентрации: $[\text{CO}]_{\text{исх}} = 3$ моль/л, $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{исх}} = 2$ моль/л.

Решение. При равновесии скорости прямой и обратной реакций равны, а отношение констант этих скоростей постоянно и называется константой равновесия данной системы:

$$v_{\text{пр}} = K_1 [\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]; \quad v_{\text{обр}} = K_2 [\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2];$$

$$K_{\text{д}} = \frac{\hat{E}_1}{\hat{E}_2} = \frac{[\tilde{\text{N}}\hat{\text{I}}_2]}{[\tilde{\text{N}}\hat{\text{I}}]} \frac{[\hat{\text{I}}_2]}{[\hat{\text{I}}_2\hat{\text{I}}]}$$

В условии задачи даны исходные концентрации, тогда как в выражение $K_{\text{р}}$ входят только равновесные концентрации всех веществ системы. Предположим, что к моменту равновесия концентрация $[\text{CO}_2]_{\text{р}} = x$ моль/л. Согласно уравнению системы число молей образовавшегося водорода при этом будет также x моль/л. По столько же молей (x моль/л) CO и H_2O расходуется для образования по x молей CO_2 и H_2 . Следовательно, равновесные концентрации всех четырех веществ

$$[\text{CO}_2]_{\text{р}} = [\text{H}_2]_{\text{р}} = x \text{ моль/л};$$

$$[\text{CO}]_{\text{р}} = (3-x) \text{ моль/л};$$

$$[\text{H}_2\text{O}]_{\text{р}} = (2-x) \text{ моль/л}.$$

Зная константу равновесия, находим значение x , а затем исходные концентрации всех веществ

$$1 = \frac{x^2}{(3-x)(2-x)}$$

$$x^2 = 6 - 2x - 3x + x^2;$$

$$5x = 6, \quad x = 1,2 \text{ моль/л}.$$

Таким образом, искомые равновесные концентрации:

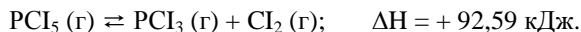
$$[\text{CO}_2]_{\text{р}} = 1,2 \text{ моль/л};$$

$$[\text{H}_2]_{\text{р}} = 1,2 \text{ моль/л};$$

$$[\text{CO}]_{\text{р}} = 3 - 1,2 = 1,8 \text{ моль/л};$$

$$[\text{H}_2\text{O}]_{\text{р}} = 2 - 1,2 = 0,8 \text{ моль/л}.$$

Пример 5. Эндотермическая реакция разложения пентахлорида фосфора протекает по уравнению



как надо изменить: а) температуру; б) давление; в) концентрацию, чтобы сместить равновесие в сторону прямой реакции – разложения PCl_5 ?

Решение. Смещением или сдвигом химического равновесия называют изменение равновесных концентраций реагирующих веществ в результате изменения одного из условий реакции. Направление, в котором сместилось равновесие, определяется по принципу Ле Шателье: а) так как реакция разложения PCl_5 эндотермическая ($\Delta H > 0$), то для смещения равновесия в сторону прямой реакции нужно повысить температуру; б) так как в данной системе разложение PCl_5 ведет к увеличению объема (из одной молекулы газа образуются две газообразные молекулы), то для смещения равновесия в сторону прямой реакции надо уменьшить давление; в) смещения равновесия в указанном направлении можно достигнуть как увеличением концентрации PCl_5 , так и уменьшением концентрации PCl_3 или Cl_2 .

7. РАСТВОРЫ. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРОВ

Растворами называют гомогенные системы, состоящие из растворенного вещества, растворителя и продуктов их взаимодействия. Основной характеристикой раствора является его состав, который выражается концентрацией.

Концентрацией раствора называется содержание растворенного вещества в определенном количестве или объеме раствора или растворителя. Существует два метода выражения концентрации растворов: Через безразмерную величину – доли (массовая доля, молярная доля). Через размерные величины – молярные массы.

Массовая доля вещества $\omega(A)$ (омега) – это отношение массы вещества ($m(A)$) к массе раствора ($m_{p-ра}$). Измеряется в долях единицы. Часто этот вид концентрации выражают в процентах и называют процентной концентрацией.

$$\omega = \frac{m(A)}{m_{p-ра}} \cdot 100\%$$

Массовая доля данного вещества, выраженная в процентах, показывает, сколько граммов вещества содержится в 100 г раствора. Например: 10% р-р NaCl – это значит, в 100 г раствора содержится 10 г NaCl и 90 г H₂O.

Молярная доля растворенного вещества $N(A)$ – это отношение числа моль растворенного вещества ($n(A)$) к сумме моль растворенного вещества и растворителя ($n(B)$).

$$N(A) = \frac{n(A)}{n(A) + n(B)},$$

где n – число моль вещества,
 A – растворенное вещество,
 B – растворитель.

Молярная доля растворителя $N(B)$ – это отношение числа моль растворителя ($n(B)$) к сумме числа моль растворителя и растворенного вещества. ($n(B)$).

$$N(B) = \frac{n(B)}{n(B) + n(A)}$$

Основной единицей количества вещества – $n(A)$ – является моль.

Моль – это количество вещества, которое содержит столько структурных единиц (атомов, молекул, ионов и т.д.), сколько атомов содер-

жится в 12 г углерода C^{12} . 1 моль вещества содержит $6,02 \cdot 10^{23}$ элементарных объектов – число Авогадро. $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$. Масса вещества $m(A)$, его молярная масса $M(A)$ и количество $n(A)$ связаны отношением:

$$M(A) = \frac{m(A)}{n(A)} \quad \text{или} \quad n(A) = \frac{m(A)}{M(A)}$$

Молярная масса вещества $M(A)$ характеризует массу одного моль вещества.

Молярная концентрация $\tilde{N}_i(\text{Å})$ – это отношение количества растворенного вещества $n(A)$ к объему его раствора (V).

$$\tilde{N}_i(\text{Å}) = \frac{n(A)}{V} \quad (1 \text{ дм}^3 = 1 \text{ л}).$$

C_M показывает, сколько моль растворенного вещества содержится в 1 (1 л) раствора. Так как $n(A) = \frac{m(A)}{M(A)}$, то

$$C_i(\text{Å}) = \frac{m(A)}{\tilde{N}_i(\text{Å}) \cdot V} \quad , \quad 1 \text{ дм}^3 = 1000 \text{ см}^3,$$

$$1 \text{ л} = 1000 \text{ мл}, \quad 1 \text{ см}^3 = 1 \text{ мл}.$$

Зная $C_M(A)$, можно вычислить массу растворенного вещества в заданном объеме раствора:

$$m(A) = C_i(\text{Å}) \cdot \tilde{N}_i(\text{Å}) \cdot V(\text{г}).$$

Растворы с молярной концентрацией называются молярными растворами.

$$\tilde{N}_i(\text{HCl}) = 1 \text{ моль/л} \quad - \text{одномолярный раствор.}$$

$$\tilde{N}_i(\text{HCl}) = 0,1 \text{ моль/л} \quad - \text{децимолярный раствор.}$$

$$\tilde{N}_i(\text{HCl}) = 0,01 \text{ моль/л} \quad - \text{сантимолярный раствор.}$$

$$\tilde{N}_i(\text{HCl}) = 0,001 \text{ моль/л} \quad - \text{миллимолярный раствор.}$$

0,1 м – децимолярный раствор,

буквой «М» обозначается «молярный» раствор.

0,04 м – четырехсантимолярный раствор.

2 м – двумолярный раствор.

Молярная концентрация эквивалента или эквивалентная концентрация $C\left(\frac{1}{Z}A\right)$ или C_n – это число моль эквивалента вещества, содержащееся в 1 дм³ раствора.

Число моль эквивалента вещества определяется формулой:

$$n\left(\frac{1}{Z}A\right) = \frac{m(A)}{\frac{1}{Z} \cdot M(A)},$$

где $\frac{1}{Z}$ – фактор эквивалентности вещества.

$M(A)$ – молярная масса вещества.

$$C\left(\frac{1}{Z}A\right) = \frac{m(A)}{\frac{1}{Z} \cdot \bar{V}(A) \cdot V} \quad \text{или} \quad C\left(\frac{1}{Z}A\right) = \frac{m(A) \cdot Z}{M(A) \cdot V}$$

Условно применяются следующие обозначения:

$$C\left(\frac{1}{1}A\right) = 1 \text{ н раствор} \quad \text{или} \quad 1 \text{ н раствор} \text{ – однонормальный раствор.}$$

$C\left(\frac{1}{2}H_2SO_4\right) = 2 \text{ н}$ или 2 н H₂SO₄ – двунормальный раствор серной кислоты.

$C\left(\frac{1}{2}CuCl_2\right) = 0,5 \text{ н}$ или 0,5 н – пятидецинормальный раствор хлорида меди.

Если численные значения молярной и эквивалентной концентрации совпадают, т.е. $Z = 1$, то употребляют слово «молярный». Например, для 2М раствора NaOH, 2М раствора HCl не нужно применять выражение 2н NaOH, 2н HCl.

Часто на практике молярную концентрацию эквивалента называют нормальной концентрацией и говорят: нормальность раствора равна, например, 2 (двум), т.е. 2н. В современной интерпретации это означает:

$$C\left(\frac{1}{Z}A\right) = 2 \text{ н}.$$

Молярная концентрация C_m – число моль вещества, содержащееся в 1 кг растворителя.

$$C_m(A) = \frac{n(A)}{m_{(a-ey)}} \cdot 1000 \quad \text{или}$$

или

$$\tilde{N}_m(A) = \frac{m(A) \cdot 1000}{\bar{V}(A) \cdot m_{(a-ey)}} \quad \text{или}$$

где $n(A)$ – количество вещества A ,
 $m(A)$ – масса растворенного вещества (г),
 $M(A)$ – молярная масса вещества A (г/моль),
 $m_{(p-ля)}$ – масса растворителя (г).

Титр $T(A)$ – определяется отношением массы растворенного вещества (A) к объему его раствора.

$$\dot{O}(A) = \frac{m(A)}{V} \frac{\tilde{a}}{\tilde{m}} \text{ или } \frac{\tilde{a}}{\tilde{v}}$$

Титр показывает, сколько граммов растворенного вещества содержится в 1 см³ (1 мл) раствора.

Например, $\dot{O}(\text{NaOH}) = 0,08 \frac{\tilde{a}}{\tilde{m}}$

Это значит, в 1 см³ раствора содержится 0,08 г NaOH.

Плотность раствора (ρ) – отношение массы раствора к его объему.

$$\rho = \frac{m_{(\delta-\delta\delta)}}{V_{\delta-\delta\delta}} \frac{\tilde{a}}{\tilde{m}}, \text{ т.е. } \rho \text{ показывает, какова масса 1 см}^3 \text{ раствора.}$$

$$m_{(\delta-\delta\delta)} = \rho \cdot V_{(\delta-\delta\delta)}$$

Например, $\rho = 1,108 \frac{\tilde{a}}{\tilde{m}}$

Это значит, масса 1 см³ раствора равна 1,108 г.

Дано: $\rho = 1,1 \frac{\tilde{a}}{\tilde{m}}$, $V = 200 \text{ см}^3$. Найти массу раствора.

$$m_{\delta-\delta\delta} = 1,1 \cdot 200 = 220 \tilde{a}$$

В практике приготовления растворов и при решении задач можно пользоваться формулами пересчета одной концентрации в другую.

$$\tilde{N}_i(\dot{A}) = \frac{\omega \cdot \rho \cdot 10}{\dot{I}(\dot{A})}; \quad C\left(\frac{1}{Z}A\right) = \frac{w \cdot p \cdot 10}{M\left(\frac{1}{Z}A\right)}$$

или $\tilde{N}\left(\frac{1}{Z}A\right) = \frac{\omega \cdot \rho \cdot 10 \cdot Z}{\dot{I}(A)}$

т.к. $\tilde{N}\left(\frac{1}{Z}A\right) = \frac{m(A) \cdot Z}{\dot{I}(A) \cdot V}$; то $\tilde{N}\left(\frac{1}{Z}A\right) = C_i \cdot Z$

$$\tilde{N}_m = \frac{\omega \cdot 1000}{\dot{I}(A) \cdot (100 - \omega)}; \quad T = \frac{C_i \cdot \dot{I}(A)}{1000}$$

$$T = \frac{C\left(\frac{1}{Z}A\right) \cdot \dot{I}\left(\frac{1}{Z}A\right)}{1000}$$

Для определения концентрации уже готового реактива существует несколько способов. Среди них простыми в выполнении и достаточно точными являются объемные методы, основанные на реакциях между электролитами, которые протекают до конца. По типу реакции объемные методы могут быть разбиты на две группы, объединяющие: 1) определения, основанные на реакциях соединения ионов (метод нейтрализации и метод осаждения и комплексообразования) и 2) определения, основанные на реакциях передачи электронов от одного атома или иона к другому (т.е. разнообразные реакции окисления-восстановления).

Сущность основного приема объемного метода – титрования, заключается в том, что к точно отмеренному объему определяемого раствора постепенно приливают из бюретки рабочий раствор с точно известной концентрацией до тех пор, пока не достигнут точки эквивалентности.

Точку эквивалентности регистрируют по различным признакам: по изменению окраски титруемого раствора, по выпадению осадка, а чаще всего, по изменению окраски индикатора. В тех случаях, когда растворы в эквивалентной точке своей окраски не изменяют, в раствор вводят вспомогательные вещества – индикаторы, по изменению окраски которых судят о завершении реакции. После титрования измеряют по бюретке объем рабочего раствора, затраченного на реакцию и делают расчеты.

В эквивалентной точке количества прореагировавших веществ пропорциональны их эквивалентам, благодаря чему можно произвести необходимые вычисления.

При определении концентрации методом титрования пользуются законом эквивалентов:

$$\tilde{N}\left(\frac{1}{Z}A\right) \cdot V_{\text{экв}}(\hat{A}) = \tilde{N}\left(\frac{1}{Z}B\right) \cdot V_{\text{экв}}(\hat{B})$$

или
$$\tilde{N}_f(\hat{A}) \cdot V_{\text{экв}}(\hat{A}) = \tilde{N}_f(\hat{B}) \cdot V_{\text{экв}}(\hat{B})$$

Пример 1. Сколько воды надо прибавить к 200 см³ 68 % раствора азотной кислоты с плотностью $\rho = 1,4 \frac{\text{г}}{\text{мл}}$, чтобы получить 10% раствор.

Решение. Находим массу исходного раствора.

$$m_{1(\text{г-дл})} = \rho \cdot V \quad m_{1(\text{г-дл})} = 200 \cdot 1,4 = 280 \text{ г}$$

Находим массу азотной кислоты в исходном растворе.

$$\omega_{(\text{HNO}_3)} = \frac{m_{(\text{HNO}_3)}}{m_{(\text{г-дл})}} \cdot 100 \Rightarrow m_{(\text{HNO}_3)} = \frac{\omega \cdot m_{(\text{г-дл})}}{100}, m_{(\text{HNO}_3)} = \frac{68 \cdot 280}{100} = 190,4 \text{ г}$$

Т.к. 2-й раствор приготовлен методом разбавления, то содержание азотной кислоты в первом и втором растворах одно и то же. Зная, что концентрация второго раствора 10% и в нем содержится 190,4 г азотной кислоты, найдем массу второго раствора.

$$m_{2(0-0\tilde{a})} = \frac{190,4 \cdot 100}{10} = 1904 \tilde{a}.$$

Находим массу добавленной воды

$$m_{(H_2O)} = m_{2(0-0\tilde{a})} - m_{1(0-0\tilde{a})}$$

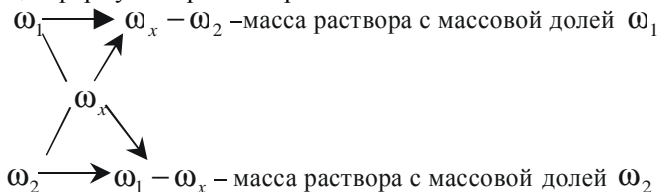
$$m_{(H_2O)} = 1904 - 280 = 1624(\tilde{a})$$

Найдем объем добавленной воды, зная что $\rho_{H_2O} = 1 \frac{\tilde{a}}{cm^3}$.

$$V_{H_2O} = \frac{1624}{1} = 1624 cm^3.$$

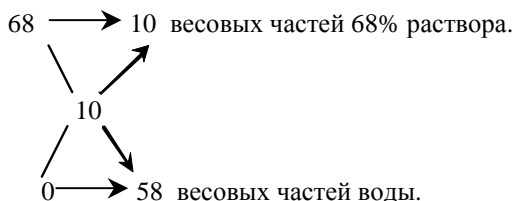
Правило креста. На практике растворы готовятся также методом разбавления или смешиванием двух растворов различной концентрации. В этом случае для вычисления массовых или объемных отношений между растворами пользуются графическим методом или «правилом креста». Для этого в левом верхнем углу записывается большая концентрация, в левом нижнем – низшая концентрация, в центре – требуемая концентрация. В правой части путем вычитания получаются весовые отношения исходных растворов.

Общая формула «правила креста»:



Приведенная выше задача может быть решена и «правилом креста».

Решение: Соответствующая воде массовая доля принимается равной нулю. На 10 весовых частей 68% раствора азотной кислоты необходимо взять 58 весовых частей воды. Перейдем к объемным отношениям, используя плотности растворов.



Составляем пропорцию:

$$\hat{E} \frac{10}{\rho} \hat{n} \hat{i} \text{ надо прибавить } \frac{58}{\rho} \hat{n} \hat{i}^3 \text{H}_2\text{O}$$

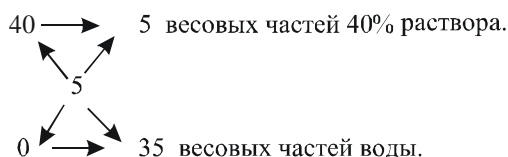
$$\text{K } 200 \text{ см}^3 - \text{X. } \rho_{\text{f},0} = 1 \frac{\tilde{a}}{\hat{n} \hat{i}^3}$$

$$\frac{10}{1,4} - 58 \\ 200 - \text{X}, \text{ X} = 1624 \text{ см}^3$$

Пример 2. Приготовить 100 см³ раствора КОН с массовой долей 5% из раствора КОН с массовой долей 40% и воды. Какие объемы воды и исходного раствора надо взять?

$$\rho_{40\% \text{ o}-\text{oa}} = 1,308 \frac{\tilde{a}}{\hat{n} \hat{i}^3}; \rho_{\text{f},\text{i}} = 1 \frac{\tilde{a}}{\hat{n} \hat{i}^3}$$

Решение: Составляем диагональную схему:



Находим объемы:

$$V_1 = \frac{5}{1,308} = 3,8 \hat{n} \hat{i}^3, V_2 = 35 \hat{n} \hat{i}^3$$

$$V_{\text{общ}} = 35 + 3,8 = 38,8 \text{ см}^3$$

Находим объем 40% раствора, необходимый для приготовления 100 см³

$$\frac{38,8 - 3,8}{100 - x} \quad \tilde{o} = \frac{100 \cdot 3,8}{38,8} = 9,8 \hat{n} \hat{i}^3$$

Находим объем воды

$$\frac{38,8 - 35}{100 - x} \quad x = \frac{35 \cdot 100}{38,8} = 90,2 \text{ см}^3$$

Пример 3. Сколько грамм сульфата алюминия потребуется для приготовления 500 см³ 0,3 н р-ра?

Решение:

Запишем формулу эквивалентной концентрации:

$$\tilde{N}\left(\frac{1}{Z} \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\right) = \frac{m(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3)}{\frac{1}{Z} \cdot \tilde{V}(\text{Al}_2\text{SO}_4)_3 \cdot V} = \frac{m(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) \cdot Z}{\tilde{V}(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) \cdot V};$$

$$\tilde{V}(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 342 \frac{\text{г}}{\text{л}}$$

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{6}; \quad Z = 6.$$

Объем переводим в дм^3 .

$$V = 500 \text{ см}^3 = 0,5 \text{ дм}^3$$

$$m(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 0,3 \cdot 342 \cdot \frac{1}{6} \cdot 0,5 = 8,55 \text{ г}.$$

Пример 4. Найти молярную, эквивалентную, молярную концентрации и титр раствора серной кислоты с массовой долей 20% и $\rho = 1,14 \frac{\text{г}}{\text{мл}}$.

Решение. Воспользуемся формулами пересчета.

$$\tilde{N}\left(\frac{1}{Z} \text{H}_2\text{SO}_4\right) = \frac{10 \cdot \rho \cdot \omega}{\tilde{V}(\text{H}_2\text{SO}_4)} \quad \text{или} \quad C\left(\frac{1}{Z} \text{A}\right) = Z C_i(\text{A}).$$

$$C_i(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{10 \cdot \rho \cdot \omega}{M(\text{H}_2\text{SO}_4)} \frac{\text{г}}{\text{мл}} \cdot \frac{1}{\text{дм}^3}$$

$$\tilde{N}_o(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{\omega \cdot 1000}{\tilde{V}(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot (100 - \omega)} \frac{\text{г}}{\text{дм}^3}$$

$$\tilde{N}_i(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{10 \cdot 20 \cdot 1,14}{98} = 2,32 \frac{\text{г}}{\text{дм}^3}$$

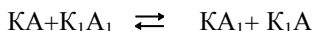
$$\tilde{N}\left(\frac{1}{Z} \text{H}_2\text{SO}_4\right) = 2 \cdot 2,32 = 4,64 \frac{\text{г}}{\text{дм}^3}$$

$$\tilde{N}_o = \frac{20 \cdot 1000}{98 \cdot (100 - 20)} = 2,55 \frac{\text{г}}{\text{дм}^3}$$

$$\tilde{O} = \frac{\tilde{N}_i \cdot \tilde{V}}{1000} \frac{\text{г}}{\text{мл}} \cdot \frac{1}{\text{дм}^3} \quad \tilde{O} = \frac{2,32 \cdot 98}{1000} = 0,22 \frac{\text{г}}{\text{мл}}$$

8. ИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ

Реакции в растворах электролитов, при которых не происходит изменение зарядов ионов, входящих в соединение, называются обменными реакциями. Например: имеются два электролита KA и K_1A_1 (K и K_1 – катионы, A и A_1 – анионы), между которыми в растворе устанавливается равновесие:



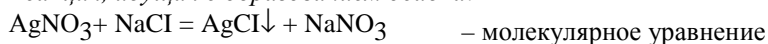
Известно, что равновесие в ионно-обменных реакциях в растворах смещается в сторону образования наименее диссоциированных соединений. Направление реакций ионного обмена между двумя электролитами в растворе определяется возможностью образования между их ионами малорастворимого, малодиссоциированного, а также газообразного соединения.

При выводе ионно-молекулярных уравнений необходимо придерживаться следующей формы записи:

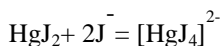
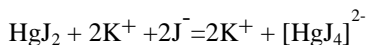
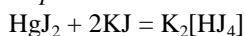
а) сильные электролиты следует писать в виде отдельных составляющих их ионов, либо именно в таком состоянии они находятся в растворе;

б) слабые электролиты, газы, а также малорастворимые соединения следует условно писать в виде молекул, независимо от того, являются они исходными веществами или продуктами. Например:

Реакция, идущая с образованием осадка:

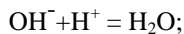
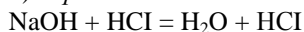


Образование комплексного иона:

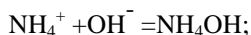
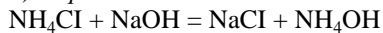


Образование слабых электролитов:

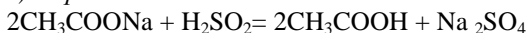
а) образование воды



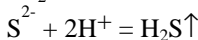
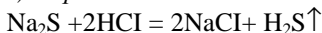
б) Образование слабого основания:



в) *Образование слабой кислоты:*



з) *Образование газов:*



Произведение растворимости

Абсолютно нерастворимых веществ нет. В насыщенном растворе малорастворимого электролита, например BaSO_4 , находящегося в соприкосновении с твердой фазой, непрерывно протекают два противоположных процесса. В состоянии равновесия, когда оба процесса протекают с одинаковой скоростью, образовавшаяся гетерогенная система определяется выражением:



Переход ионов в раствор и обратный процесс внедрения ионов в кристаллическую структуру твердого вещества происходят лишь на его поверхности. В таком случае, на основании закона действия масс, состояние равновесия зависит только от произведения концентрации ионов, которое для данного малорастворимого электролита является величиной постоянной.

Произведение концентрации ионов в насыщенном растворе малорастворимого электролита представляет собой величину постоянную при данной температуре и называется произведением растворимости (ПР).

Для сульфата бария эта величина определяется выражением:

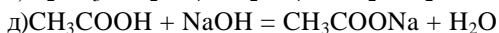
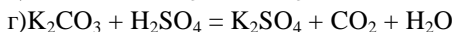
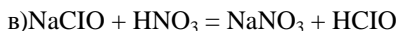
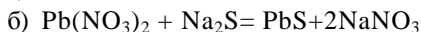
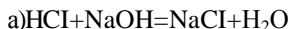
$$K = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = \text{ПР BaSO}_4$$

и составляет $1,1 \cdot 10^{-10}$ при 25°C . Чем больше величина ПР, тем больше растворимость. Из понятия ПР вытекает условие образования осадков: труднорастворимый электролит выпадает в осадок, когда произведение концентраций его ионов в растворе становится больше величины ПР. Это будет достигнуто прибавлением избытка электролита, содержащего одноименные ионы. Растворение осадка будет происходить тогда, когда произведение концентрации его ионов в растворе станет меньше величины ПР. Этого можно добиться, связывая один из ионов, посылаемых осадком в раствор.

Пример 1. Написать ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия между водными растворами следующих веществ:

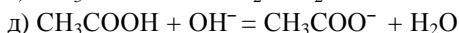
а) HCl и NaOH; б) Pb(NO₃)₂ и Na₂S; в) NaClO и HNO₃; г) K₂CO₃ и H₂SO₄; д) CH₃COOH и NaOH.

Решение. Запишем уравнения взаимодействия указанных веществ в молекулярном виде:

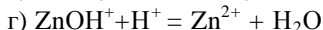
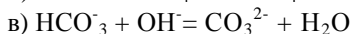
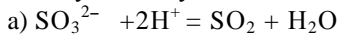


Отметим, что взаимодействие этих веществ возможно, ибо в результате происходит связывание ионов с образованием слабых электролитов (H₂O, HClO), осадка (PbS), газа (CO₂).

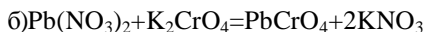
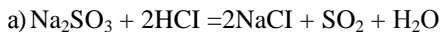
В реакции (д) два слабых электролита, но так как реакция идет в сторону большего связывания ионов и вода – более слабый электролит, чем уксусная кислота, то равновесие реакции смещено в сторону образования воды. Исключив одинаковые ионы из обеих частей равенства а) Na⁺ и Cl⁻ б) Na⁺ и NO₃⁻; в) Na⁺ и NO₃⁻; г) K⁺ и SO₄²⁻; д) Na⁺, получим ионно-молекулярные уравнения соответствующих реакций:



Пример 2. Составьте молекулярные уравнения реакций, которым соответствуют следующие ионно-молекулярные уравнения:



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



9. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

Гидролизом называется любая химическая реакция обменного характера между веществом и водой. Он возможен благодаря диссоциации молекул воды: $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$, в результате которой образовавшиеся ионы H^+ и OH^- взаимодействуют с веществом, смещая равновесие диссоциации воды вправо. Механизм этого взаимодействия заключается в том, что при растворении соли в воде соль диссоциирует на ионы, которые, реагируя с ионами воды, H^+ и OH^- , образуют соединения основного или кислого характера. Связывание ионов H^+ и OH^- в труднорастворимое или слабодиссоциированное соединение приводит к накоплению значительных количеств одного из указанных ионов, а среда из нейтральной переходит в щелочную или кислую.

С точки зрения современных представлений о растворах, гидролиз рассматривают как результат поляризационного взаимодействия ионов соединения с их гидратной оболочкой. Характер и степень распада молекул гидратной оболочки зависит от природы катиона и аниона соли: чем сильнее поляризующее действие иона, тем в большей степени протекает гидролиз.

9.1. Ионное произведение воды

Вода диссоциирует по уравнению: $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$

Произведение концентраций ионов водорода и гидроксид-ионов – $K_{\text{воды}}$ или K_{w} называется ионным произведением воды

$$K_{\text{w}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-].$$

Так как в воде $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ моль/л., то

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_{\text{w}} = 10^{-14}$$

В чистой воде $[\text{H}^+] = 10^{-7}$. В этом случае среда называется нейтральной, при $[\text{H}^+] < 10^{-7}$ – щелочной, а при $[\text{H}^+] > 10^{-7}$ – кислой. Вместо концентрации ионов водорода часто пользуются водородным показателем (рН) ($\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$).

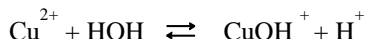
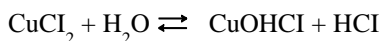
В нейтральной среде $\text{pH} = 7$, в щелочной > 7 , а в кислой < 7 . Для приблизительного определения рН пользуются индикаторами, т.е. веществами, изменяющими свою окраску в зависимости от щелочной или кислой среды. Часто с этой целью используют: лакмус, фенолфталеин,

метилоранж, универсальный индикатор, составленный из специально подобранных веществ.

9.2. Случаи гидролиза

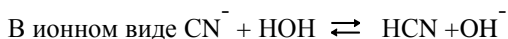
В зависимости от характера соли (поляризующей способности ионов) возможны следующие случаи гидролиза:

9.2.1. Гидролиз по катиону или гидролиз солей, образованных сильными кислотами и слабыми основаниями



в результате образования малодиссоциированного иона нарушается ионное равновесие воды, в растворе накапливаются ионы H^+ , среда становится кислой.

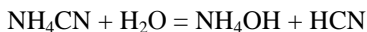
9.2.2. Гидролиз по аниону или гидролиз солей, образованных сильными основаниями и слабыми кислотами



т.е. ионы CN^- связываются с ионами H^+ воды, образуя слабодиссоциированные молекулы HCN , что ведет к накоплению в растворе OH^- и среда становится щелочной.

9.2.3. Гидролиз по катиону и по аниону или гидролиз солей, образованных слабыми кислотами и слабыми основаниями

В этом случае равновесие гидролиза смещено вправо сильнее, чем в первом и во втором случаях, так как гидролиз сопровождается образованием слабодиссоциированных кислот и оснований. Характер среды будет зависеть от силы образующихся кислот и оснований, и может быть определен с помощью констант диссоциации полученных продуктов гидролиза. Например, в случае гидролиза NH_4CN :



K_d гидроксида аммония = $1,76 \cdot 10^{-5}$.

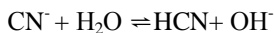
K_d синильной кислоты = $6,2 \cdot 10^{-10}$.

При сопоставлении, приведенных значений констант диссоциаций продуктов гидролиза видно, что $K_d \text{NH}_4\text{OH} > K_d \text{HCN}$, из чего можно заключить, что среда имеет слабощелочную реакцию.

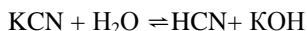
Соли, образованные сильными кислотами и сильными основаниями, оба иона соли слабополяризуемые, гидролизу не подвергаются. Количественно гидролиз характеризуется степенью гидролиза – это отношение гидролизованных молекул к общему числу молекул соли, находящейся в растворе. Она зависит от природы соли и температуры. С увеличением температуры и разбавления степень гидролиза увеличивается.

Пример 1. Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей: а) KCN, б) Na₂CO₃, в) ZnSO₄. Определите реакцию среды растворов этих солей.

Решение. а) Цианид калия KCN – соль слабой одноосновной кислоты (табл. 9) HCN и сильного основания KOH. При растворении в воде молекулы KCN полностью диссоциируют на катионы K⁺ и анионы CN⁻. Катионы K⁺ не могут связывать ионы OH⁻ воды, так как KOH – сильный электролит. Анионы же CN⁻ связывают ионы H⁺ воды, образуя молекулы слабого электролита HCN. Соль гидролизуется, как говорят, по аниону. Ионно-молекулярное уравнение гидролиза

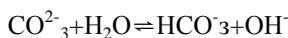


или в молекулярной форме



В результате гидролиза в растворе появляется некоторый избыток ионов OH⁻, поэтому раствор KCN имеет щелочную реакцию (pH > 7).

б) Карбонат натрия Na₂CO₃ – соль слабой многоосновной кислоты и сильного основания. В этом случае анионы соли CO₃²⁻, связывая водородные ионы воды, образуют анионы кислой соли HCO₃⁻, а не молекулы H₂CO₃, так как ионы HCO₃⁻ диссоциируют гораздо труднее, чем молекулы H₂CO₃. В обычных условиях гидролиз идет по первой ступени. Соль гидролизуется по аниону. Ионно-молекулярное уравнение гидролиза:



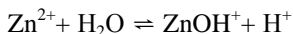
или в молекулярной форме:



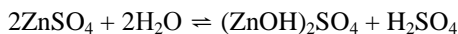
В растворе появляется избыток ионов OH⁻, поэтому раствор Na₂CO₃ имеет щелочную реакцию (pH > 7).

в) Сульфат цинка ZnSO₄ – соль слабого многокислотного основания Zn(OH)₂ и сильной кислоты H₂SO₄. В этом случае катионы Zn²⁺ связывают гидроксильные ионы воды, образуя катионы основной соли ZnOH⁺. Образование молекул Zn(OH)₂ не происходит, так как ионы ZnOH⁺ диссоциируют гораздо труднее, чем молекулы Zn(OH)₂. В

обычных условиях гидролиз идет по первой ступени. Соль гидролизует-ся по катиону. Ионно-молекулярное уравнение гидролиза



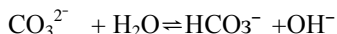
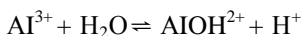
или в молекулярной форме



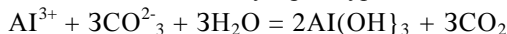
В растворе появляется избыток ионов водорода, поэтому раствор ZnSO_4 имеет кислую реакцию ($\text{pH} < 7$).

Пример 2. Какие продукты образуются при смешивании растворов $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ и K_2CO_3 ? Составьте ионно-молекулярное и молекулярное уравнения реакции.

Решение. Соль $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ гидролизует-ся по катиону, а K_2CO_3 – по аниону:



Если растворы этих солей находятся в одном сосуде, то идет взаимное усиление гидролиза каждой из них, ибо ионы H^+ и OH^- образуют молекулу слабого электролита H_2O . При этом гидролитическое равновесие сдвигается вправо и гидролиз каждой из взятых солей идет до конца с образованием $\text{Al}(\text{OH})_3$ и CO_2 (H_2CO_3). Ионно-молекулярное уравнение:



молекулярное уравнение:

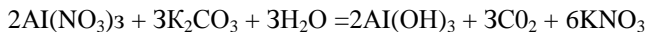


Таблица 8

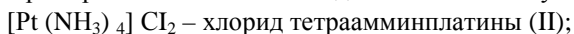
Константы диссоциации некоторых слабых электролитов

Название кислоты	Формула	Константа диссоциации
Азотистая	HNO_2	$K = 4,0 \cdot 10^{-4}$
Сернистая	H_2SO_3	$K_1 = 1,7 \cdot 10^{-2}$; $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$
Синильная	HCN	$K = 7,2 \cdot 10^{-10}$
Угольная	H_2CO_3	$K_1 = 4,5 \cdot 10^{-7}$; $K_2 = 4,8 \cdot 10^{-11}$
Уксусная	CH_3COOH	$K = 1,8 \cdot 10^{-5}$
Фосфорная	H_3PO_4	$K_1 = 7,7 \cdot 10^{-3}$; $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$; $K_3 = 1,3 \cdot 10^{-12}$
Аммиак	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$K = 1,76 \cdot 10^{-5}$

10. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Отличительной особенностью комплексных соединений является в них наличие структурной группировки, называемой координационной сферой. Она состоит из центрального атома – комплексообразователя и связанных непосредственно с ним, лигандов (аддендов). В качестве комплексообразователя чаще всего встречаются ионы d – элементов. Например, большое число комплексов известно для Cr^{3+} , Ca^{3+} , Cu^{2+} , Au^{3+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} и платиновых металлов. Лигандами в комплексных соединениях часто бывают анионы: CN^- , NO_2^- , Cl^- , Br^- , I^- , CNS^- , OH^- , $(\text{S}_2\text{O}_3)^{2-}$, $(\text{CO}_3)^{2-}$, $(\text{SO}_4)^{2-}$ и т.д., полярные молекулы: H_2O , NH_3 , NO , N_2H_4 и другие. Число, показывающее, сколько лигандов, координируется вокруг комплексообразователя, называется координационным числом. Наиболее характерным для комплексов являются координационные числа 2, 4, 6, реже – 8, как правило, это число равно удвоенной степени окисления центрального атома – комплексообразователя. В формулах координационная сфера выделяется квадратными скобками, её заряд равен алгебраической сумме зарядов комплексообразователя и лигандов. Ионы, присоединяющиеся снаружи внутренней сферы, составляют внешнюю сферу комплексного соединения.

Примером комплексного соединения может служить:



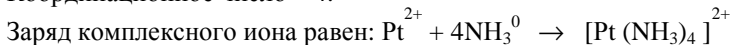
где $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ – координационная (внутренняя) сфера;

2Cl^- – внешняя сфера;

Pt^{2+} – комплексообразователь;

NH_3 – лиганды;

Координационное число – 4.



Образование комплексных соединений объясняется тем, что центральный ион (или атом) сильнее взаимодействует с лигандами, чем с другими, имеющимися в комплексе частицами, а поэтому удерживает лиганды около себя, образуя координационную сферу. Это взаимодействие обуславливается в основном тремя факторами: возникновением донорно-акцепторных связей за счёт неподелённых электронных пар лигандов и свободных орбиталей комплексообразователя, ионизацией и электростатическим притяжением.

Названия комплексных соединений начинают с аниона, аналогично названиям солей: CrCl_3 – хлорид хрома, CuSO_4 – сульфат меди и т.п., при этом указываются число и название лигандов и степень окисления

центрального атома. Молекулы H_2O и NH_3 обозначаются соответственно «АКВА» и «АММИН».

Например:

$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ – хлорид гексаамминхрома (III);

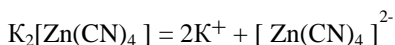
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ – сульфат тетраамминмеди (II);

Если комплексный ион является анионом, то и название соединения начинается с него, но с добавлением суффикса – «ат» к названию комплексообразователя:

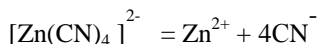
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – гексацианоферрат (II) калия;

$\text{Na}_2[\text{Be}(\text{OH})_4]$ – тетрагидроксобериллат(II) натрия.

В растворах комплексные соединения диссоциируют на комплексный ион и противоположно заряженные ионы внешней сферы (первичная диссоциация). Так, например:



В водных растворах эта диссоциация протекает практически полностью. Однако, кроме такой диссоциации, всегда происходит, хотя и в меньшей степени, распад комплексного иона (вторичная диссоциация), например:



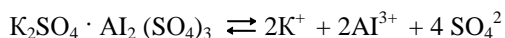
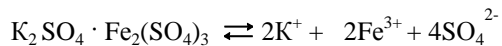
Вторичная диссоциация характеризуется наличием равновесия между комплексной частицей, центральным ионом и лигандами. При этом степень диссоциации зависит от прочности внутренней сферы комплексного соединения.

Для характеристики прочности комплекса введено понятие константы нестойкости ($K_{\text{нест}}$), которая представляет собой константу равновесия диссоциации комплексного иона. Так, для указанного процесса:

$$\hat{E}_{\text{iano}} = \frac{[\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{CN}^-]^4}{[[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}]}$$

Чем меньше величина константы нестойкости, тем прочнее данный комплексный ион.

К комплексным соединениям относятся также и двойные соли, которые представляют собой соединения с малоустойчивой внутренней сферой. Обозначают их иначе, чем комплексные соединения, а именно, как соединения молекул, например:



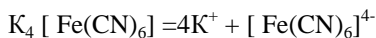
Пример 1. Определите заряд комплексного иона, координационное число (к.ч.) и степень окисления комплексообразователя в соединениях: а) $K_4[Fe(CN)_6]$; б) $Na[Ag(NO_2)_2]$; в) $K_2[MoF_8]$; г) $[Cr(H_2O)_2(NH_3)_3Cl]Cl_2$.

Решение. Заряд комплексного иона равен заряду внешней сферы, но противоположен ему по знаку. Координационное число комплексообразователя равно числу лигандов, координированных вокруг него. Степень окисления комплексообразователя определяется так же, как степень окисления атома в любом соединении, исходя из того, что сумма степеней окисления всех атомов в молекуле равно нулю. Заряды нейтральных молекул (H_2O , NH_3) равны нулю. Заряды кислотных остатков определяют из формул соответствующих кислот. Отсюда:

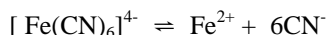
	Заряд иона	к.ч.	Степень окисления
а)	-4	6	+2
б)	-1	2	+1
в)	-2	8	+6
г)	+2	6	+3

Пример 2. Напишите выражение для константы нестойкости комплекса $[Fe(CN)_6]^{4-}$.

Решение. Если комплексная соль гексацианоферрат (II) калия, являясь сильным электролитом, в водном растворе необратимо диссоциирует на ионы внешней и внутренней сфер



то комплексный ион диссоциирует обратимо и в незначительной степени на составляющие его частицы:



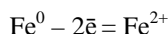
Обратимый процесс характеризуется своей константой равновесия, которая в данном случае называется константой нестойкости (K_H) комплекса:

$$\hat{E}_{\text{нстойк}} = \frac{[Fe^{2+}] \cdot [CN^-]^6}{[[Fe(CN)_6]^{4-}]}$$

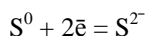
Чем меньше значение (K_H), тем более прочен данный комплекс.

11. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

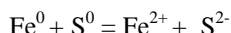
Окислительно-восстановительными реакциями называются реакции, сопровождающиеся переходом электронов от одних атомов или ионов к другим. Образование сульфида железа из простых веществ – железа и серы – простейший пример окислительно-восстановительной реакции, в процессе которой атом железа, теряя два электрона, окисляется, превращаясь в положительный двухвалентный ион – процесс окисления:



а атом серы, принимая два электрона, восстанавливается и становится отрицательным двухвалентным ионом – процесс восстановления:



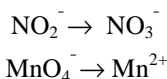
Окисление железа произошло за счет серы, к которой переходят его электроны, Восстановление серы произошло за счёт электронов железа. Окислившееся железо выполняло в этой реакции функцию восстановителя, а восстановившаяся сера – функцию окислителя. Таким образом, окислитель восстанавливается, а восстановитель окисляется.



Вычисление коэффициентов в окислительно-восстановительной реакции начинают с установления такого соотношения между числом молекул окислителя и восстановителя, при котором количество электронов, приобретаемых окислителем, равно количеству электронов, теряемых восстановителем. Для этого предварительно составляют схемы перехода электронов от восстановителя к окислителю. В настоящее время используют две формы подобного рода схем. В одной из них число электронов, переходящих от восстановителя к окислителю, устанавливается, исходя из изменения состояния окисления атомов или ионов, входящих в их состав. Эта форма может быть использована для окислительно-восстановительных процессов, протекающих как в растворах, так и при высоких температурах (процессы горения, обжига, сплавления и т.д.). Определение состояния окисления отдельных атомов в молекулах окислителей и восстановителей основано на предположении, что все связи в них имеют ионный характер. Такое предположение является условным и весьма далеким от действительной картины химических связей. Для окислительно-восстановительных реакций, протекающих в водных растворах, предпочтительней пользоваться другими формами схем, в которых функцию окислителя и восстановителя выполняют ре-

альные ионы и молекулы, а не атомы в некотором условном состоянии окисления.

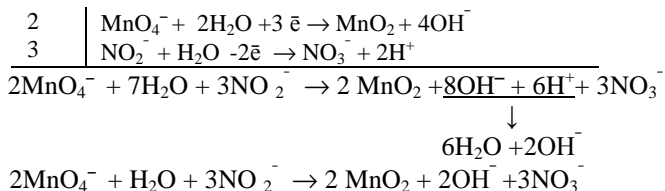
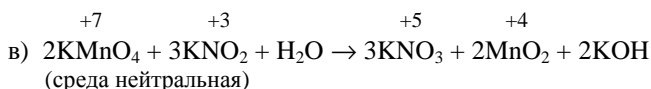
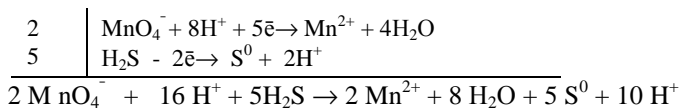
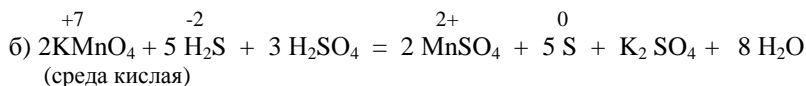
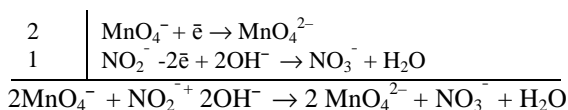
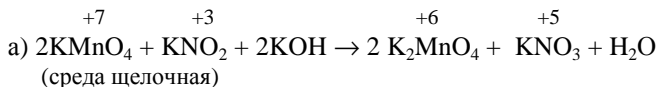
Например:



Такие переходы сопряжены в общем случае с участием в них молекул воды или содержащихся в растворе ионов H^+ и OH^- . Отсюда следует, что во взаимодействие с ионами или молекулами окислителя и восстановителя могут вступать или, наоборот, быть продуктами реакции

- а) в кислой среде – молекулы воды и ионы H^+
- б) в щелочной среде – молекулы воды и ионы OH^-
- в) в нейтральной среде – молекулы воды, ионы H^+ и OH^- .

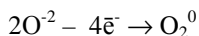
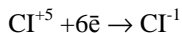
При выводе молекулярно-ионных уравнений окислительно-восстановительных реакций следует придерживаться той же формы записи, которая принята для уравнений реакций обменного характера, а именно: малорастворимые, малодиссоциированные и летучие соединения следует писать в виде молекул.



В окислительно-восстановительной реакции обязательно участие окислителя и восстановителя, причём, если исходным в реакции является одно вещество, то оно необходимо включает в себя окислитель и восстановитель. Так, в реакции:



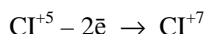
Cl^{+5} в KClO_3 окислитель, а O^{-2} восстановитель:



Такие реакции относятся к реакциям внутримолекулярного окисления – восстановления.



одна часть атома Cl^{+5} выполняет функцию восстановителя по схеме:



а другая часть – функцию окислителя, восстанавливаясь при этом по схеме: $\text{Cl}^{+5} + 6\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^{-1}$

Происходит самоокисление – самовосстановление Cl^{+5} . Такие реакции называются реакциями диспропорционирования.

Пример 1. Исходя из степени окисления (n) азота, серы и марганца в соединениях NH_3 , HNO_2 , HNO_3 , H_2S , H_2SO_3 , H_2SO_4 , MnO_2 , KMnO_4 , определите, какие из них могут быть только восстановителями, только окислителями и какие проявляют как окислительные, так и восстановительные свойства.

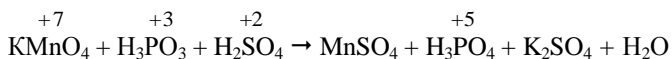
Решение. Степень окисления n (N) в указанных соединениях соответственно равна: -3 (низшая), +3 (промежуточная), +5 (высшая); n (S) соответственно равна: -2 (низшая), +4 (промежуточная), +6 (высшая); n (Mn) соответственно равна: +4 (промежуточная), +7 (высшая). Отсюда: NH_3 , H_2S – только восстановители; HNO_3 , H_2SO_4 , KMnO_4 – только окислители; HNO_2 , H_2SO_3 , MnO_2 – окислители и восстановители.

Пример 2. Могут ли происходить окислительно-восстановительные реакции между следующими веществами: а) H_2S и HI ; б) H_2S и H_2SO_3 ; в) H_2SO_3 и HClO_4 ?

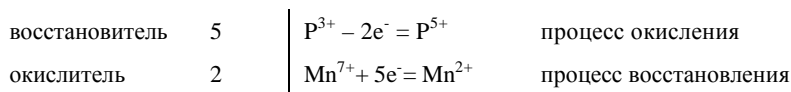
Решение. а) Степень окисления n (S) в H_2S = -2; n (I) в HI = -1. Так как и сера, и йод находятся в своей низшей степени окисления, то оба взятые вещества проявляют только восстановительные свойства и взаимодействовать друг с другом не могут; б) n (S) в H_2S = -2 (низшая); n (S) в H_2SO_3 = +4 (промежуточная). Следовательно, взаимодействия этих веществ возможно, причем H_2SO_3 является окислителем; в) n (S) в

$\text{H}_2\text{SO}_3 = +4$ (промежуточная); $n(\text{Cl})$ в $\text{HClO}_4 = +7$ (высшая). Взятые вещества могут взаимодействовать. H_2SO_3 в этом случае будет проявлять восстановительные свойства.

Пример 3. Составьте уравнения окислительно-восстановительной реакции, идущей по схеме



Решение. Если в условии задачи даны как исходные вещества, так и продукты их взаимодействия, то написание уравнения реакции сводится, как правило, к нахождению и расстановке коэффициентов. Коэффициенты определяют методом электронного баланса с помощью электронных уравнений. Вычисляем, как изменяют свою степень окисления восстановитель и окислитель, и отражаем это в электронных уравнениях:

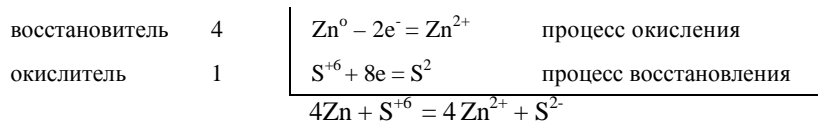


Общее число электронов, отданных восстановителем, должно быть равно числу электронов, которое присоединяет окислитель. Общее наименьшее кратное для отданных и принятых электронов десять. Разделив это число на 5, получаем коэффициент 2 для окислителя и продукта его восстановления, а при делении 10 на 2 получаем коэффициент 5 для восстановителя и продукта его окисления. Коэффициент перед веществами, атомы которых не меняют свою степень окисления, находят подбором. Уравнение реакции будет иметь вид:

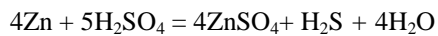


Пример 4. Составьте уравнение реакции взаимодействия цинка с концентрированной серной кислотой, учитывая максимальное восстановление последней.

Решение. Цинк, как любой металл, проявляет только восстановительные свойства. В концентрированной серной кислоте окислительную функцию несет сера (+6). Максимальное восстановление серы означает, что она приобретает минимальную степень окисления. Минимальная степень окисления серы как p -элемента VIA группы равна -2. Цинк как металл IIВ группы имеет постоянную степень окисления +2. Отражаем сказанное в электронных уравнениях:



Составляем уравнение реакции:

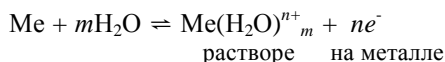


Перед H_2SO_4 стоит коэффициент 5, а не 1, ибо четыре молекулы H_2SO_4 идут на связывания четырех ионов Zn^{2+} , образуя соль $ZnSO_4$.

13. ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ И ЭЛЕКТРОДВИЖУЩИЕ СИЛЫ – ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

При решении задач этого раздела см. табл. 9.

Если металлическую пластинку опустить в воду, то катионы металла на ее поверхности гидратируются полярными молекулами воды и переходят в жидкость. При этом электроны, в избытке остающиеся в металле, заряжают его поверхностный слой отрицательно. Возникает электростатическое притяжение между перешедшими в жидкость гидратированными катионами и поверхностью металла. В результате этого в системе устанавливается подвижное равновесие:



где n – число электронов, принимающих участие в процессе. На границе металл – жидкость возникает *двойной электрический слой*, характеризующийся определенным скачком потенциала – *электродным потенциалом*. Абсолютные значения электродных потенциалов измерить не удастся. Электродные потенциалы зависят от ряда факторов (природы металла, концентрации, температуры и др.). Поэтому обычно определяют относительные электродные потенциалы в определенных условиях – так называемые стандартные электродные потенциалы (E°).

Стандартным электродным потенциалом металла называют его электродный потенциал, возникающий при погружении металла в раствор собственного иона с концентрацией (или активностью), равной 1 моль/л, измеренный по сравнению со стандартным водородным электродом, потенциал которого при 25°C условно принимается равным нулю ($E^\circ = 0$; $\Delta G^\circ = 0$).

Располагая металлы в ряд по мере возрастания их стандартных электродных потенциалов (E°), получаем так называемый ряд напряжений.

Положение того или иного металла в ряду напряжений характеризует его восстановительную способность, а также окислительные свойства его ионов в водных растворах при стандартных условиях. Чем меньше значение E , тем большими восстановительными свойствами обладает данный металл в виде простого вещества и тем меньше окислительные способности проявляют его ионы, и наоборот. Электродные потенциалы измеряют в приборах, которые получили название гальванических элементов. Окислительно-восстановительная реакция, которая характеризует работу гальванического элемента, протекает в направлении, в котором ЭДС элемента имеет положительное значение. В этом случае $\Delta G^\circ < 0$, так как $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$.

Пример 1. Стандартный электродный потенциал никеля больше, чем кобальта (табл. 9). Изменится ли это соотношение, если изменить потенциал никеля в растворе его ионов с концентрацией 0,001 моль/л, а потенциалы кобальта – в растворе с концентрацией 0,1 моль/л?

Решение. Электродный потенциал металла (E) зависит от концентрации его ионов в растворе. Эта зависимость выражается уравнением Нернста:

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

где E° – стандартный электродный потенциал; n – число электронов, принимающих участие в процессе; C – концентрация (при точных вычислениях – активность) гидратированных ионов металла в растворе, моль/л; E° для никеля и кобальта соответственно равны -0,25 и -0,277 В. Определим электродные потенциалы этих металлов при данных в условии концентрациях:

$$E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^0} = -0,25 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-3} = -0,339 \text{ В},$$

$$E_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}^0} = -0,277 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-1} = -0,339 \text{ В}.$$

Таким образом, при изменившейся концентрации потенциал кобальта стал больше потенциала никеля.

Пример 2. Магниевую пластинку опустили в раствор его соли. При этом электродный потенциал магния оказался равен -2,41В. Вычислите концентрацию ионов магнии (в моль/л).

Решение. Подобные задачи также решаются на основании уравнения Нернста (см. пример 1):

$$-2,41 = -2,37 + \frac{0,059}{2} \lg C,$$

$$-0,04 = 0,0295 \lg C,$$

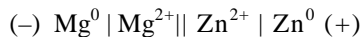
$$\lg C = -\frac{0,04}{0,0295} = -1,3559 = \bar{2},6441$$

$$C \text{ Mg}^{2+} = 4,4 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$$

Пример 3. Составьте схему гальванического элемента, в котором электродами являются магниевая и цинковая пластинки, опущенные в растворы их ионов с активной концентрацией 1 моль/л. Какой металл является анодом, какой катодом? Напишите уравнение окислительно-

восстановительной реакции, протекающей в этом гальваническом элементе, и вычислите его ЭДС.

Решение. Схема данного гальванического элемента



Вертикальная линейка обозначает поверхность раздела между металлом и раствором, а две линейки – границу раздела двух жидких фаз – пористую перегородку (или соединительную трубку, заполненную раствором электролита). Магний имеет меньший потенциал (-2,37 в) и является анодом, на котором протекает окислительный процесс:



Цинк, потенциал которого -0,763 В, – катод, т.е. электрод, на котором протекает восстановительный процесс:



Уравнение окислительно-восстановительной реакции, характеризующее работу данного гальванического элемента, можно получить, сложив электронные уравнения анодного (1) и катодного (2) процессов: $\text{Mg}^0 + \text{Zn}^{2+} = \text{Mg}^{2+} + \text{Zn}^0$. Для определения ЭДС гальванического элемента из потенциала катода следует вычесть потенциал анода. Так как концентрация ионов в растворе равна 1 моль/л, то ЭДС элемента равна разности стандартных потенциалов двух его электродов:

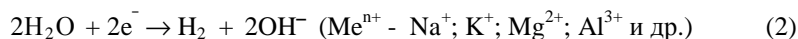
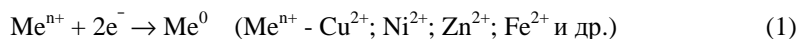
$$\text{ЭДС} = E^0_{\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}} - E^0_{\text{Mg}^{2+} / \text{Mg}^0} = -0,763 - (-2,37) = 1,607 \text{ В.}$$

14. ЭЛЕКТРОЛИЗ

Электролиз – это окислительно-восстановительный процесс, протекающий при прохождении электрического тока через раствор или расплав электролита.

В процессе электролиза протекают электрохимические процессы, состоящие в обмене электронами между электродами и ионами (молекулами) раствора или расплава.

На катоде – отрицательном электроде – идут процессы восстановления. Например:



На аноде – процессы окисления:



На электродные процессы оказывает большое влияние природа электролита, его концентрация, материал электрода, плотность тока.

Разряд ионов металла на катоде определяется положением металлов в ряду стандартных электродных потенциалов (т.е. значением стандартного электродного потенциала, E^0).

Чем меньше (отрицательнее) величина потенциала, тем труднее ион разряжается. При электролизе водных растворов солей активных металлов, стоящих в ряду стандартных электродных потенциалов до алюминия включительно, на катоде восстанавливается вода

($E^0 = -0,83\text{В}$) При этом выделяется газ водород (процесс 2). При электролизе водных растворов солей цинка, железа, никеля, восстанавливаются ионы соответствующих металлов (1).

При использовании инертных (нерастворимых) электродов (уголь, графит, платина) на аноде происходит окисление анионов молекул раствора. Если анион соли не содержит кислород, то он разряжается на аноде (3,4), если анион соли содержит кислород, то разряжается вода ($E^0 = +1,23\text{В}$) (5).

На активном растворимом аноде (медь, цинк, никель) происходит не разряд ионов, а растворение металла, т.е. переход ионов металла (анода) в раствор (6).

* Г (СГ, Г, Вг, F)

Схема окислительно-восстановительного процесса, протекающего при электролизе, получается суммированием схем анодного и катодного процессов.

Массу вещества, получаемого при электролизе, определяют по законам Фарадея:

$$m = M_{\text{Э}} \cdot I \cdot t / 96500$$

где m – масса вещества, окисленного или восстановленного на электроде; $M_{\text{Э}}$ – молярная масса эквивалента вещества; I – сила тока, А; t – продолжительность электролиза, с. 96500 – число Фарадея

Пример 1. Какая масса меди выделится на катоде при электролизе раствора CuSO_4 в течение 1 ч при силе тока 4 А?

Решение. Согласно законам Фарадея

$$m = M_{\text{Э}} \cdot I \cdot t / 96500$$

где m – масса вещества, окисленного или восстановленного на электроде; $M_{\text{Э}}$ – молярная масса эквивалента вещества; I – сила тока, А; t – продолжительность электролиза, с. Молярная масса эквивалента меди в CuSO_4 равна $63,54:2 = 31,77$ г. Подставив в формулу значения:

$$M_{\text{Э}} = 31,77, \quad I = 4 \text{ А}, \quad t = 60 \cdot 60 = 3600 \text{ с},$$

получим:

$$m = \frac{31,77 \cdot 4 \cdot 3600}{96500} = 4,74 \text{ г.}$$

Пример 2. Вычислите молярную массу эквивалента металла, зная, что при электролизе раствора хлорида этого металла затрачено 3880 Кл электричества и на катоде выделяется 11,742 г металла.

Решение. Из формулы (1)

$$M_{\text{Э}} = 11,742 \cdot 96500 / 3880 = 29,35 \text{ г/моль},$$

где $m = 11,742$ г; $I \cdot t = Q = 3880$ Кл.

Пример 3. Чему равна сила тока при электролизе раствора в течение 1 ч 40 мин 25 с, если на катоде выделилось 1,4 л водорода (н.у.)?

Решение. Из формулы (1) $m = \text{Э} \cdot I \cdot t / 96500$ $I = m \cdot 96500 / \text{Э} \cdot t$

Так как дан объем водорода, то отношение $m / \text{Э}$ заменяем отношением

$$V_{\text{H}_2} / V_{\text{Э}(\text{H}_2)},$$

где V_{H_2} – объем водорода, л; $V_{\text{Э}(\text{H}_2)}$ – эквивалентный объем водорода, л. Тогда $I = V_{\text{H}_2} \cdot 96500 / V_{\text{Э}(\text{H}_2)}$.

Эквивалентный объем водорода при н.у., равен половине молярного объема $22,4/2 = 11,2$ л. Подставив в приведенную формулу значения $V_{H_2} = 1,4$ л, $V_{(O_2)} = 11,2$ л, $t = 6025$ (1 ч 40 мин 25 с = 6025 с), находим

$$I = 1,4 \cdot 96\,500 / 11,2 \cdot 6025 = 2 \text{ А.}$$

Пример 4. Какая масса гидроксида калия образовалась у катода при электролизе раствора K_2SO_4 , если на аноде выделилось 11,2 л кислорода (н.у.)?

Решение. Эквивалентный объем кислорода (н.у.) $22,4 / 4 = 5,6$ л. Следовательно, 11,2 л содержат две молярные массы эквивалента кислорода. Столько же молярных масс эквивалентов КОН образовалось у катода, или $56,11 \cdot 2 = 112,22$ г (56,11 г. – молярная и молярная масса эквивалента КОН).

15. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

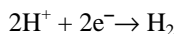
Коррозией металлов называют процесс самопроизвольного разрушения металлов под действием окружающей среды. Различают химическую коррозию – разрушение металлической поверхности под действием сухих газов и электрохимическую коррозию – разрушение под действием электролита внешней среды, сопровождающееся возникновением слабого электрического тока. В основе электрохимической коррозии металлов лежит принцип действия непрерывно работающего гальванического элемента.

Взаимодействие химически чистого металла с водой или с разбавленной кислотой (кроме самых активных металлов) приводит лишь к образованию двойного электрического слоя и возникновению разности потенциалов в месте контакта, которая препятствует дальнейшему протеканию окислительно-восстановительного процесса. Но при соприкосновении двух металлов различной активности (при соединении металлов проводником или при контакте примесей в составе сплава) в среде электролита образуется гальванический элемент, развивается окислительно-восстановительный процесс, протекающий в направлении растворения более активного металла.

Анодом такого микрогальванического элемента всегда является более активный металл (с меньшей алгебраической величиной стандартного потенциала, см. табл. 9), катодом – менее активный металл. Металл анода всегда подвергается окислению (растворению), тогда как на катоде возможны два основных восстановительных процесса:

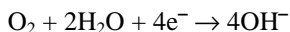
- а) восстановление ионов водорода (коррозия в кислой среде);
- б) восстановление кислорода в воде (атмосферная коррозия).

Поскольку потенциал, отвечающий электродному процессу:



в нейтральной среде равен $-0,41\text{В}$, ионы водорода в нейтральной среде могут окислить только те металлы, потенциалы которых ниже, т.е. стоящие от начала ряда напряжений металлов до кадмия.

Потенциал процесса:



в нейтральной среде равен $+0,8\text{ в}$, т.е. вода с растворённым кислородом может окислить большее количество металлов от начала ряда напряжений металлов до серебра. Очевидно, что вода с растворённым в ней кислородом является более активным коррозионным агентом. Таким образом, ионы водорода в кислой среде и кислород в нейтральной среде являются самыми распространёнными окислителями, которые восстанавливаются на катодном участке металла. Например, при коррозии цинка

в контакте с медью в кислой среде возникает микрогальванический элемент, анодом которого будет цинк $E^0 \text{Zn}^0/\text{Zn}^{2+} = -0,76 \text{ В}$

На аноде будет происходить процесс окисления цинка, ионы цинка будут переходить в раствор, а электроны, потерянные атомами цинка, будут переходить на медный участок, заряжая его отрицательно. Ионы водорода будут притягиваться к меди и восстанавливаться на ней. Электронные уравнения анодного и катодного процессов:

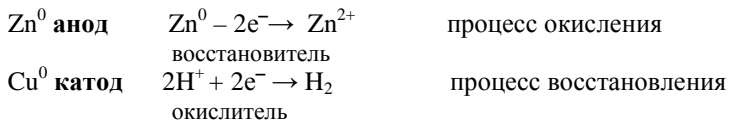


Схема данного микрогальванического элемента:



Так как мировые потери металлов от коррозии велики и составляют более 20 млн т, (такое количество различных металлов уходит в почву, источники водоснабжения, мировой океан, загрязняя окружающую среду, нанося большой ущерб народному хозяйству), то задача предохранения металлов от коррозии является одной из наиболее актуальных.

К наиболее распространённым методам защиты металлов от коррозии относятся легирование сталей и сплавов, использование ингибиторов коррозии, защитные покрытия (неметаллические и металлические), катодная и протекторная защита. К неметаллическим покрытиям относятся покрытия красками, лаками, смазочными веществами.

Одним из наиболее распространённых способов защиты металлов от коррозии является использование катодных и анодных металлических покрытий. Катодное покрытие-это покрытие менее активным металлом, который будет являться катодом по отношению к защищаемому металлу. Поскольку при электрохимической коррозии окислению подвергается анод, при повреждении катодного покрытия защищаемый металл будет корродировать.

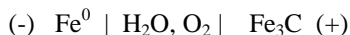
Анодное покрытие- это покрытие более активным металлом, который будет являться анодом по отношению к защищаемому и при коррозии будет разрушаться, предохраняя защищаемый металл.

Катодная защита основана на подсоединении защищаемого металла к отрицательному полюсу источника постоянного тока, тогда как в качестве анода может служить закопанный в землю металлический лом.

Протекторная защита основана на соединении металла защищаемого объекта (корпуса судна, цистерны) металлическим проводником с более активным металлом или сплавом (магнием, цинком и т. п.), который служит анодом и растворяется, тогда как металл корпуса судна или цистерны не разрушается.

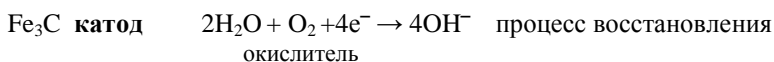
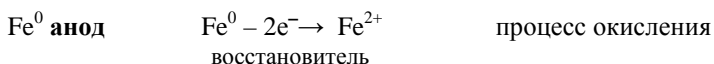
Пример 1. Как происходит атмосферная коррозия стали? Напишите электронные уравнения анодного и катодного процессов.

Решение. Большинство сталей содержит в своём составе кроме железа добавки металлов различной активности и карбид железа, который является основной примесью. Поскольку карбид железа менее активен, чем железо, то в среде кислорода воздуха и водяного пара возникает микрогальванический элемент со следующей схемой:

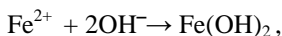


Анодом является железо, катодом – карбид железа. На аноде происходит процесс окисления железа, на катоде – восстановление кислорода.

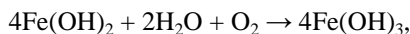
Электронные уравнения:



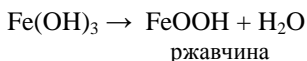
Образовавшиеся на анодных и катодных участках ионы в растворе образуют дигидроксид железа



который в растворе подвергается дальнейшему окислению

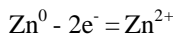


а затем образуется

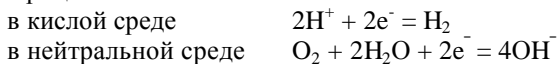


Пример 2. Как происходит коррозия цинка, находящегося в контакте с кадмием в нейтральном и кислом растворах. Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов. Каков состав продуктов коррозии?

Решение. Цинк имеет более отрицательный потенциал (-0,763 В), чем кадмий (-0,403 В), поэтому он является анодом, а кадмий катодом. анодный процесс:



катодный процесс:



Так как ионы Zn^{2+} с гидроксильной группой образуют нерастворимый гидроксид, то продуктом коррозии будет $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

Таблица 9

**Стандартные электродные потенциалы (E°) некоторых металлов
(ряд напряжений)**

Электрод	E°, B	Электрод	E°, B
Li^+/Li^0	-3,045	Cd^{2+}/Cd^0	-0,403
Rb^+/Rb^0	-2,925	Co^{2+}/Co^0	-0,277
K^+/K^0	-2,324	Ni^{2+}/Ni^0	-0,25
Cs^+/Cs^0	-2,923	Sn^{2+}/Sn^0	-0,136
Ba^{2+}/Ba^0	-2,90	Pb^{2+}/Pb^0	-0,127
Ca^{2+}/Ca^0	-2,87	Fe^{3+}/Fe^0	-0,037
Na^+/Na^0	-2,714	$2H^+/H_2$	-0,000
Mg^{2+}/Mg^0	-2,37	Sb^{3+}/Sb^0	+0,20
Al^{3+}/Al^0	-1,70	Bi^{3+}/Bi^0	+0,215
Ti^{2+}/Ti^0	-1,603	Cu^{2+}/Cu^0	+0,34
Zr^{4+}/Zr^0	-1,58	Cu^+/Cu^0	+0,52
Mn^{2+}/Mn^0	-1,18	Hg_2^{2+}/Hg^0	+0,79
V^{2+}/V^0	-1,18	Ag^+/Ag^0	+0,30
Cr^{2+}/Cr^0	-0,913	Hg^{2+}/Hg^0	+0,85
Zn^{2+}/Zn^0	-0,763	Pt^{2+}/Pt^0	+1,19
Cr^{3+}/Cr^0	-0,74	Au^{3+}/Au^0	+1,50
Fe^{2+}/Fe^0	-0,44	Au^+ /Au^0	+1,70

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. Коровин Н.В. Общая химия: Учебник. 2-е изд., испр. и доп. – М.: Высш. шк., 2000. – 558 с.: ил.
2. Коровин Н.В. Лабораторные работы по химии: Учеб. пособие для студ. вузов / Н.В. Коровин, Э.И. Мингулина, Н.Г. Рыжова / Под ред. Н.В. Коровина. 3-е изд., испр. – М.: Высш. шк., 2001. – 255 с.: ил.
3. Павлов Н.Н. Общая и неорганическая химия: Учеб. для вузов. 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Дрофа, 2002. – 458 с.: ил.
4. Практикум по общей и неорганической химии: Пособие для студентов вузов // В.И. Фролов, Т.М. Курохтина, З.Н. Дымова и др. 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Дрофа, 2002. – 304 с.: ил.
5. Лучинский Г.П. Курс химии: Учебник для инженерно-технических (не химических) вузов / Г.П. Лучинский. – М.: Высш. шк., 1985. – 416 с.

Дополнительная

1. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия: Учебник для студ. химико-технологических спец. вузов / Н.С. Ахметов. 4-е изд., испр. – М.: Высш. шк.: Академия, 2001. – 743 с : ил.
2. Лабораторные и семинарские занятия по общей и неорганической химии: Учеб. пособие / М.К. Азизова, Н.С. Ахметов, Л.И. Бадьгина. 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк.: Академия, 1999. – 368 с.: ил.
3. Коржуков Н.Г. Неорганическая химия: Учеб. пособие для студ. вузов / Под ред. Г.М.Курдюмова. – М.: МИСИС, 2001. – 367 с.
4. Угай Я.А. Общая и неорганическая химия: Учебник для вузов. 2-е изд., испр. – М.: Высш. шк., 2000. – 527 с.
5. Глинка Н.Л. Общая химия: Учеб. пособие для вузов / Под ред. канд. хим. наук В.А. Рабинович. 27-е изд., стереотип. – СПб.: Химия, 1988. – 704 с.
6. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии: Учеб. пособие для вузов / Под ред. В.А. Рабиновича, Х.М. Рубиной. 26-е изд., стер. – Л.: Химия, 1988. – 272 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОЕ УЧЕНИЕ.....	1
2. СТРОЕНИЕ АТОМА.....	8
3. ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА.....	14
4. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ.....	16
4.1. Строение молекул.....	16
5. ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ (ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ РАСЧЁТЫ).....	22
5.1. Энтальпия (H) и энергия Гиббса.....	22
5.2. Химическое сродство.....	27
6. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И РАВНОВЕСИЕ.....	31
7. РАСТВОРЫ. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРОВ.....	36
8. ИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ.....	44
9. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ.....	47
9.1. Ионное произведение воды.....	47
9.2. Случаи гидролиза.....	48
10. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ.....	51
11. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ.....	54
13. ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ И ЭЛЕКТРОДВИЖУЩИЕ СИЛЫ – ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ.....	59
14. ЭЛЕКТРОЛИЗ.....	62
15. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ.....	65
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	69
Основная.....	69
Дополнительная.....	69

Учебное издание

Михальченко Тамара Константиновна
Белоус Лариса Викторовна

ХИМИЯ

**Типовые решения задач по курсу общей
и неорганической химии**

Практикум по общей и неорганической химии

В авторской редакции
Компьютерная верстка М.А. Портновой

Лицензия на издательскую деятельность ИД № 03816 от 22.01.2001

Подписано в печать 25.05.06. Формат 60×84/16.
Бумага писчая. Печать офсетная. Усл. печ. л. 4,2.
Уч.-изд. л. 3,5. Тираж 300 экз. Заказ

Издательство Владивостокского государственного университета
экономики и сервиса
690600, Владивосток, ул. Гоголя, 41
Отпечатано в типографии ВГУЭС
690600, Владивосток, ул. Державина, 57