

**МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«ЧЕЛЯБИНСКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ АГРОИНЖЕНЕРНАЯ АКАДЕМИЯ»

—

Кафедра химии

## **ХИМИЯ**

Учебное пособие

Челябинск

2015

УДК

Хохлов А.В. Патракова Н.М. Химия. Учебное пособие. Челябинск, 2015.

Учебное пособие по дисциплине «Химия» предназначено для студентов заочной формы обучения технических (нехимических) направлений и специальностей высших учебных заведений. Пособие включает основные разделы курса химии: периодическая система элементов, строение атома и химическая связь, энергетика химических процессов, химическая кинетика и равновесие, растворы, дисперсные системы, окислительно-восстановительные и электрохимические процессы, идентификацию веществ, высокомолекулярные соединения.

Каждый раздел включает в себя теоретическую часть, примеры решения задач, задания для самостоятельного решения. В пособии приводится справочный материал.

#### Рецензенты

Басарыгина Е.М. докт. техн. наук, профессор (ЧГАА)

Коновалова Е.А. – канд. техн. наук, доцент (ЧИПС УРГУПС)

Ответственный за выпуск

Хохлов А.В. – зав. каф. химии ЧГАА

Печатается по решению редакционно-издательского совета ЧГАА  
Челябинская государственная агроинженерная академия, 2015

# **I. ОБЩИЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ИЗУЧЕНИЮ ДИСЦИПЛИНЫ**

## **1. Цель изучения курса химии.**

Дисциплина «Химия» закладывает основы научного мировоззрения, служит фундаментом общетехнической эрудиции, формирует технический язык будущего специалиста. Здесь, с одной стороны, дается краткий обзор основных законов естествознания, с другой стороны показывается, как на базе этих закономерностей возникают новые современные технологии, которые определяют пути развития научно-технического прогресса.

Целью преподавания данной дисциплины является усиление профессиональной ориентации выпускника для подготовки его к работе по выбранной специальности; формирование у студентов знаний о свойствах, составе, факторах влияющих на изменение характеристик оборудования, машин, узлов, деталей, эксплуатирующегося в тех или иных условиях.

## **2. Задачи изучения химии.**

Химия относится к естественнонаучным дисциплинам и имеет вековую историю. В процессе становления этой науки формировались основные приемы познавательной деятельности, без которых не может обойтись ни один специалист, в какой бы области он не работал. Поэтому, изучая дисциплину «Химия», студент получает представление о таких приемах как моделирование, метод аналогий, учится ставить задачи и находить оптимальные пути их решения, анализировать полученные результаты, работать с литературой, что и является одной из основных задач современного образования.

## **3. Место дисциплины в учебном процессе.**

Курс химии является базой для изучения общепрофессиональных и специальных дисциплин. В результате усвоения материала общетеоретической части студент заочного отделения должен приобрести тот минимальный запас знаний, который необходим для восприятия важных сведений по специальной

части курса на современном научном уровне. В специальной части курса на основе кратких сведений по химии отдельных элементов изучаются необходимые данные о веществах и процессах, важных для сельскохозяйственного производства, причем основное внимание обращается на химическую сторону явлений.

#### **4. Требования к уровню усвоения содержания дисциплины.**

В результате изучения дисциплины «Химия» формируются представления:

- о фундаментальном единстве естественных наук;
- о соответствии порядка и беспорядка в природе, упорядоченности строения объектов, переходах в неупорядоченное состояние и наоборот;
- об основных химических системах и процессах;
- о взаимосвязи между свойствами химических систем, природой веществ и их реакционной способностью;
- о методах химической идентификации и определения вещества.

#### **5. Распределение учебного времени для изучения содержания курса.**

Примерные затраты учебного времени на изучение дисциплины «Химия» и выполнение контрольной работы в часах (в соответствии с учебным планом заочного обучения, тематическим планом лекций и лабораторных работ Челябинского Государственного Агроинженерного Университета) представлены в приложении I.

#### **6. Выполнение контрольной работы.**

При самостоятельном изучении курса необходимо ознакомиться с требованием программы по химии.

В соответствии с учебным планом каждый студент должен выполнить одну контрольную работу, являющуюся результатом самостоятельного изучения курса. Это служит основанием для его вызова на экзаменационную сессию. Во

время сессии, после прослушивания лекций и выполнения лабораторных работ, студент сдает экзамен по всему курсу химии.

Ответы на контрольные вопросы должны быть краткими, точными и ясными - вот почему следует избегать рассуждений, не имеющих прямого отношения к вопросу. Но в то же время совершенно недопустимы односложные ответы, вроде «да», «нет», «можно», «нельзя». Ответ всегда должен быть кратко мотивирован, за исключением случаев, для которых по самому существу вопроса не требуется мотивировки, например, когда требуется написать формулу, составить уравнение реакции и т.п. При решении задач в ответе обязательно должны быть приведены весь ход решения задачи и математические преобразования.

Выполненная контрольная работа отсылается в институт на рецензию. Рецензируя контрольные работы, преподаватели института тем самым заочно руководят самостоятельной работой студентов.

Контрольную работу нужно писать аккуратно, разборчиво. Для замечания рецензента необходимо оставлять поля. Условие задачи необходимо переписать полностью и указывать номера задач в соответствии с контрольным заданием.

Неряшливо или неполностью выполненная контрольная работа будет возвращена студенту.

Получив рецензию, студент должен внимательно ознакомиться со всеми замечаниями и указаниями преподавателя. Работы с ошибками передаются студентам для исправления. Доработку неправильно выполненных задач необходимо проделать в конце тетради.

Данные методические указания, примеры, упражнения и контрольные задания имеют цель восстановить, или закрепить основы, необходимые для усвоения курса химии в целом. Они требуют активной проработки, и ими следует пользоваться параллельно с рекомендованными учебниками. Целесообразно завести специальную тетрадь, выполнять в ней предлагаемые упражнения, записывать невыясненные вопросы. После изучения очередной

темы или раздела следует сразу приступить к выполнению соответствующего контрольного задания.

## **7. Помощь при выполнении контрольной работы и подготовка к сессии**

Если задача не получается, то нужно вернуться к учебнику, лекционному курсу. По неясным вопросам Вы можете получить устную консультацию в университете по специальному графику.

## **8. Рекомендуемая литература – основная**

1. Глинка, Н. Л. Общая химия М.: Юрайт, 2010
2. Коровин, Н. В. Общая химия М.: Высшая школа, 2006
3. Вольхин В.В. Общая химия. - М: Лань, 2008

## **9. Рекомендуемая литература – дополнительная**

1. Глинка Н.Л., Общая химия. М.: Интеграл-пресс, 2002
2. Коровин Н.В. Общая химия – М.: Высшая школа, 2000
3. Коровин Н.В. Курс общей химии М.: Высшая школа, 1990
4. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии. Л.: Химия, 1984
5. Методические разработки кафедры химии ЧГАА
6. Хомченко Г. П. Пособие по химии для поступающих в вузы. М.: Высшая школа, 1977, 1981, 1985, 1986
7. Макареня А. А., Завлин П. М. Повторим химию. М.: Высшая школа, 1984
8. Химия. Учебник для 8 - 10 классов средней школы.

## **II. ВОССТАНОВИТЕЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

### **1. Химическая символика**

Любой химический символ имеет двойной смысл: 1- обозначает атом или молекулу; 2- обозначает атомную или молекулярную массу. Поэтому химические формулы и химические уравнения информируют о составе веществ

и их количественном соотношении: В химии принято атом (химический элемент) обозначать химическим знаком, молекулу – химической формулой, схему химического превращения одних веществ в другие – уравнениями химических реакций.

Химический знак обозначают первыми (одной или двумя) буквами латинского названия элемента.

Примеры: H - Hydrogenium - водород, N - Nitrogenium - азот,  
Au - Aurum -- золото.

Каждый элемент имеет знак и место в таблице – «клетку». «Клетка» имеет свой номер и, кроме того, соответствует определенному номеру вертикального столбца – группы и номеру горизонтального периода. Начиная с четвертого, каждый период делится на два ряда, каждая группа делится на две подгруппы – главную и побочную. Главная подгруппа более длинная по вертикали, в нее входят элементы всех периодов; а побочная короткая, в ней элементы только 4-7 периодов.

Пример: Какой элемент находится во втором периоде четвертой группы?

Это углерод: C; атомный номер 6; атомная масса 12 а.е.м.; его «клетка» расположена на пересечении 2 горизонтального ряда и IV вертикального столбца.

Химическая формула отражает как качественный состав вещества - химическими знаками входящих в него элементов, так и количественный - с помощью подстрочных индексов.

Подстрочный индекс указывает количество атомов этого элемента в молекуле, а коэффициент перед формулой - количество молекул данного вещества.

Пример: Выражение  $3\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  означает, что здесь 3 молекулы  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . В одной молекуле: один атом кальция, два атома азота, 6 атомов кислорода. В трех молекулах количество атомов каждого элемента утроено.

Упражнение: Дано:  $8\text{Na}_3\text{PO}_4$ . Приведите латинские и русские названия элементов. Сколько атомов каждого элемента в молекуле? Сколько здесь всего молекул? Сколько всего атомов? Какова молекулярная масса этого вещества?

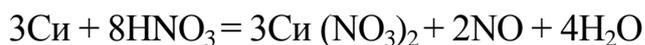
Уравнение химической реакции - краткая схематическая запись химического процесса - дает: а) качественную информацию о том, какие исходные вещества участвуют в реакции и какие продукты, (конечные вещества) получаются в результате этой реакции; б) количественную информацию о том, сколько молекул исходных веществ и продуктов участвуют в реакции. Это следует из значений коэффициентов - индексов перед формулами реагирующих веществ.



исходные      конечные вещества

Это значит: из двух молекул  $\text{CO}$  и одной молекулы  $\text{O}_2$  получается 2 молекулы  $\text{CO}_2$ .

Упражнение: Дано уравнение химической реакции:



Приведите латинские и русские названия элементов. Укажите простые и сложные вещества. Сколько молекул каждого вещества участвуют в одной реакции? Какова масса всех продуктов реакции в атомных единицах массы? Соответствует ли она массе исходных веществ?

## **2. Составление формул по заданным степеням окисления элементов и обратная задача – определение степени окисления по формуле соединения**

Состав молекул простых и сложных веществ изображается химическими формулами. Для правильного написания химических формул надо знать степень окисления элементов, или окислительное число элементов.

Степень окисления элемента - это условный заряд атома в молекуле, вычисленный из предположения, что молекула вещества состоит только из ионов.

Степень окисления элементов в различных соединениях выражают положительным или отрицательным числом.

При этом надо знать:

1. Степень окисления элементов в простых веществах равна нулю:  $\text{Na}^0$ ,  $\text{Mg}^0$ ,  $\text{Cl}_2^0$ ,  $\text{S}^0$ ,  $\text{Hg}^0$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ .

2. Степень окисления водорода во всех соединениях, за исключением гидридов металлов I и II групп ( $\text{Na}^+\text{H}^-$ ,  $\text{Mg}^{+2}\text{H}_2^-$ ) равна +1.

3. Степень окисления кислорода во всех соединениях, за исключением перекисей ( $\text{H}_2^+\text{O}_2^-$ ,  $\text{Ba}^{+2}\text{O}_2^-$ ) равна -2

4. Все ионы металлов имеют положительную степень окисления:  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Al}^{+3}$ .

5. Высшая степень окисления элементов определяется по номеру группы периодической системы Д.И. Менделеева.

6. Степень окисления гидроксид-иона (гидроксильной группы  $\text{OH}^-$ ) равна -1:  $\text{Na}^+\text{OH}^-$ ,  $\text{Mg}^{+2}(\text{OH}^-)_2$ ,  $\text{Al}^{+3}(\text{OH}^-)_3$

7. Степень окисления кислотного остатка (основность кислоты) всегда отрицательна и определяется по количеству атомов водорода в кислоте: ( $\text{HCl}^-$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4^{3-}$ ).

При составлении формул химического соединения надо помнить, что молекула электронейтральна, т. е. сумма степеней окисления всех атомов в молекуле равна нулю.

Пример: Составить химическую формулу сульфата алюминия. Алюминий имеет заряд +3, а кислотный остаток 2-; по наименьшему кратному определяем количество ионов  $\text{Al}^{+3}$ :  $6:3 = 2$ ; ионов  $\text{SO}_4^{2-}$ :  $6:2 = 3$ .

Таким образом, формула сульфата алюминия:  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ .

Необходимо уметь определять степень окисления элемента в сложном соединении на основании окислительных чисел других элементов, входящих в данное соединение.

Например, окислительное число атома серы в серной кислоте  $\text{H}_2\text{S}^x\text{O}_4$  определяем по уравнению:  $(+1) \cdot 2 + x + (-2) \cdot 4 = 0$ ;  $x = +6$

Высшая степень окисления равна номеру группы периодической системы, в которой находится данный элемент. Например, для второго периода эти степени окисления следующие:  $\text{Li}^{+1}$ ,  $\text{Be}^{+2}$ ,  $\text{B}^{+3}$ ,  $\text{C}^{+4}$  и т.д.

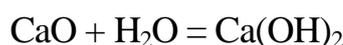
Низшую степень окисления элемента находят вычитанием из числа 8 номера группы, в которой находится элемент: например,  $\text{Cl}^-$  (т.е.  $8 - 7$ ),  $\text{O}^{2-}$  (т.е.  $8 - 6$ ) и т.д.

Постоянные степени окисления имеют щелочные и щелочноземельные металлы:  $\text{Na}^{+1}$ ,  $\text{K}^{+1}$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Ba}^{+2}$ ; степень окисления +3 имеет алюминий.

### 3. Составление формул солей, кислот и оснований

ОКСИДЫ – соединения элемента и кислорода, подразделяются на основные, кислотные и амфотерные.

Основным оксидам в качестве гидратов – соединений с  $\text{H}_2\text{O}$ , соответствуют основания. Это оксиды со степенью окисления 1+ и 2+. Например,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{MnO}$ .



Кислотные оксиды – это оксиды неметаллов или металлов в высшей валентности ( $> 4$ ). Например:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  и др. Их гидраты – кислородсодержащие кислоты, формулы которых можно вывести суммированием формулы оксида и формулы воды.

Пример: Составим формулы угольной и азотной кислот исходя из оксидов  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2\text{O}_5$



ОСНОВАНИЯ - соединения, содержащие гидроксogруппы ( $\text{OH}^-$ ), способные замещаться на кислотный остаток. Поскольку гидроксogруппа имеет заряд  $1^-$ , то их количество в молекуле основания равно заряду металла:



Упражнение: Составьте формулы оснований калия, меди (1+ и 2+), магния, бария. Укажите степени окисления металла в основаниях:  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_2$ ,  $\text{LiOH}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

КИСЛОТЫ – соединения, содержащие атомы водорода, способные замещаться на металл. Например,  $\text{HCl}$  - соляная кислота,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  - серная кислота,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  - фосфорная кислота.

При диссоциации кислот с отщеплением положительных ионов водорода образуются отрицательно заряженные кислотные остатки. Заряды их определяем по числу отщепившихся ионов водорода:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ . Ваша задача – уметь устанавливать заряд остатка. Это нужно для составления формул солей.

Упражнение. Выпишите кислотные остатки и укажите их заряды для борной, кремниевой, азотной, азотистой, сернистой, хлорной и фтористоводородной кислот.

Соли - соединения, состоящие из металла и кислотного остатка. Это электролиты, распадающиеся в водных растворах на ионы, отличающиеся от ионов  $\text{H}^+$  (катионы) и анионы, отличающиеся от  $\text{OH}^-$ . Названия солей приведены в приложении II.

Для составления формулы соли надо знать степень окисления металла (она определяется по периодической системе, если не задана в условии специально), и заряд кислотного остатка (узнаем из формулы кислоты). Для выравнивания количества положительных и отрицательных зарядов и обеспечения электронейтральности молекулы, подбираем соответствующие индексы (множители).

Пример: Составить формулу сульфата алюминия.

Сульфаты - соли серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (см. приложение II). Кислотный остаток имеет заряд 2-:  $\text{SO}_4^{2-}$ , т.к. в кислоте содержится два атома водорода.

Алюминий - металл III группы и его степень окисления +3. Запись  $\text{Al}^{3+}(\text{SO}_4)^{2-}$  не обеспечивает электронейтральности молекулы. Правильная формула  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , где шесть положительных зарядов двух атомов алюминия компенсируются шестью отрицательными зарядами трех кислотных остатков.

### III. ЗАДАНИЯ И МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ВЫПОЛНЕНИЮ КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЫ

#### 1. Строение атома. Периодическая система элементов Д. И. Менделеева

Из квантовой механики: состояние электрона в атоме можно представить в виде электронного облака определенного размера и формы, которое называют атомной орбиталью (АО). АО – это область пространства атома, в котором наиболее вероятно нахождение электрона. Размеры, форма и расположение АО в пространстве вокруг ядра атома определяются четырьмя квантовыми числами.

**Главное квантовое число ( $n$ )** характеризует энергию электрона – его энергетический уровень. Оно принимает целочисленные значения:  $n = 1, 2, 3, 4, \dots$  Чем больше  $n$ , тем выше энергия электрона, тем дальше находится он от ядра атома. При  $n = 1$  электрону соответствует самое низкое энергетическое состояние.

**Орбитальное квантовое число ( $\ell$ )** определяет форму атомной орбитали. Энергетический уровень разделен на подуровни, поэтому орбитальное квантовое число характеризует энергию электрона на подуровне. Орбитальные квантовые числа принимают значения от 0 до  $(n - 1)$ , где  $n$  – главное квантовое число. Числовым значениям  $\ell$  соответствуют буквенные обозначения:

Орбитальное				
квантовое число ( $\ell$ )	0	1	2	3
Энергетический				
подуровень	s	p	d	f

**Магнитное квантовое число ( $m$ )** характеризует ориентацию орбитали в пространстве. Оно принимает значения от  $-\ell \dots 0 \dots +\ell$ . Например, если  $\ell = 2$ , то  $m$  имеет значения  $-2, -1, 0, +1, +2$ , т.е. пять вариантов ориентации орбитали в пространстве.

Состояние электрона, соответствующее определенным значениям трех квантовых чисел ( $n$ ,  $l$ ,  $m$ ) называется орбиталь и графически изображают в виде квадрата или прямоугольника:

для s-подуровня имеется одна АО  $\square$  ;

для p-подуровня – три АО  $\square \square \square$  ;

для d-подуровня – пять АО  $\square \square \square \square \square$  ;

для f-подуровня – семь АО  $\square \square \square \square \square \square \square$

**Спиновое квантовое число ( $s$ )** характеризует вращение электрона вокруг собственной оси. Спиновое квантовое число имеет два значения:

+1/2 – вращение по часовой стрелке;

-1/2 – вращение против часовой стрелки.

Графически электрон обозначают вертикальной стрелкой  $\uparrow$ . Электроны с разными спинами – противоположно направленными стрелками  $\uparrow\downarrow$ .

Значения четырех квантовых чисел позволяют установить, как распределяются по уровням, подуровням и орбиталям электроны атома. Распределение электронов по атомным орбиталям происходит в соответствии с определенными закономерностями: принципом Паули, правилами Клечковского и Гунда.

**Принцип Паули:** в атоме не может быть двух электронов, с одинаковыми значениями всех четырех квантовых чисел. Следовательно, на одной АО может находиться не более двух электронов с противоположными спинами.

**Правило Клечковского:** заполнение подуровней происходит в порядке возрастания суммы квантовых чисел ( $n+l$ ), а при равной сумме ( $n+l$ ) в порядке возрастания числа  $n$ .

$1s \rightarrow 2s \rightarrow 2p \rightarrow 3s \rightarrow 3p \rightarrow 4s \rightarrow 3d \rightarrow 4p \rightarrow 5s \rightarrow 4d \rightarrow 5p \rightarrow 6s \rightarrow 4f \rightarrow 5d \rightarrow$   
 $\rightarrow 6p \rightarrow 7s \rightarrow 5f \rightarrow 6d \dots$

**Правило Гунда:** устойчивому состоянию атома соответствует такое распределение электронов по орбиталям, при котором их спин максимален, т.е. при заполнении орбиталей электроны располагаются по одному, затем орбитали заполняются вторыми электронами с противоположными спинами.

### **Периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева.**

В соответствии со строением атомов составлена периодическая система элементов Д.И. Менделеева. Основные закономерности:

1. **Порядковый номер** элемента равен заряду ядра атома и общему числу электронов в атоме.

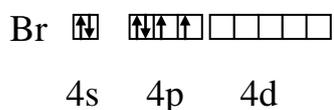
2. **Номер периода** определяет число энергетических уровней в атоме, на которых имеются электроны.

3. **Номер группы** определяет максимально возможное число валентных электронов. По вертикали периодическая система делится на восемь групп. Каждая группа подразделяется на две подгруппы – главную и побочную. Если элемент принадлежит к главной подгруппе, то число электронов на внешнем уровне равно номеру группы. Если элемент принадлежит к побочной подгруппе, то число электронов на внешнем уровне, как правило, равно 2. У некоторых элементов происходит проскок электрона с внешнего на предвнешний уровень – Cr, Mo, Cu, Ag, Au, Pt, т.е. на внешнем уровне находится 1 s-электрон, а другой переходит на предвнешний уровень d.

4. **Электронное семейство.** Все элементы периодической системы принадлежат к четырем электронным семействам: s, p, d, f. Это определяется тем, какой подуровень заполняется электронами последним при их распределении. Каждый период начинается с заполнения s-подуровня, поэтому первые два элемента принадлежат к s-семейству. Последние шесть элементов каждого периода принадлежат к p-семейству. В побочных подгруппах находятся d- и f-элементы.

Зная порядковый номер элемента, можно написать электронную формулу атома – распределение всех имеющихся в атоме электронов по

энергетическим уровням и орбиталям. Кроме электронной формулы составляют электронно-графические формулы. Например, в атоме брома распределение электронов внешнего энергетического уровня по орбиталям следующее:



**Металлические свойства** проявляют элементы, на высшем энергетическом уровне которых число электронов меньше номера внешнего энергетического уровня. Это все d- и f-элементы, s-элементы (кроме водорода и гелия), некоторые p-элементы.

**Неметаллические свойства** проявляют элементы, у атомов которых на внешнем энергетическом уровне число электронов больше номера этого уровня.

Если число электронов внешнего энергетического уровня совпадает с номером уровня, то свойства элемента промежуточные между свойствами металлов и неметаллов.

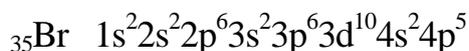
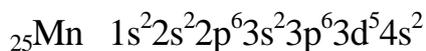
Пример. Какую высшую и низшую степени окисления проявляют мышьяк, селен и бром? Составьте формулы соединений данных элементов, отвечающих этим степеням окисления.

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 ( $ns^2np^6$ ).

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

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

Решение. Электронные формулы данных элементов:



Марганец - d-элемент VIIB-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 отрицательных ионов. Элементы, атомы которых на внешнем энергетическом уровне содержат более трех электронов, обладают определенным сродством к электрону, а, следовательно, приобретают отрицательную степень окисления и даже образуют отрицательные ионы. Таким образом, марганец, как и все металлы, обладает только восстановительными свойствами, тогда как для брома, проявляющего слабые восстановительные свойства, более свойственны окислительные функции. Общей закономерностью для всех групп, содержащих p и d-элементы, является преобладание металлических свойств у d-элементов. Следовательно, металлические свойства у марганца сильнее выражены, чем у брома.

Пример. 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

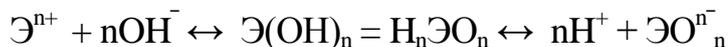
(ионизации) гидроксидов ЭОН, которая в зависимости от сравнительной прочности и полярности связей Э-О и О-Н может протекать по двум типам:



(I) (II)



Полярность связей, в свою очередь, определяется разностью электроотрицательностей компонентов, размерами и эффективными зарядами атомов. Диссоциация по кислотному типу (II) протекает, если  $E_{\text{O-H}} < E_{\text{Э-О}}$  (высокая степень окисления), и по основному типу, если  $E_{\text{O-H}} > E_{\text{Э-О}}$  (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):

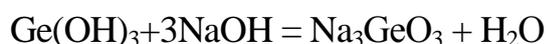


как основание

как кислота

где Э - элемент; n - его положительная степень окисления.

В кислой среде амфолит проявляет основной характер, а в щелочной среде - кислый характер:



### Контрольные вопросы

1. Запишите электронные формулы атомов германия и технеция. Исходя из положения германия и технеция в периодической системе, составьте формулы мета-, - ортогерманиевой кислот и оксида технеция, отвечающие их высшей степени окисления. Изобразите формулы этих соединений графически.

2. Что такое энергия ионизации? В каких единицах она выражается? Как изменяется восстановительная активность s и p-элементов в группах периодической системы с увеличением порядкового номера? Почему?

3. Что такое электроотрицательность? Как изменяется электроотрицательность р-элементов в периоде, в группе периодической системы с увеличением порядкового номера? Почему?

4. Запишите электронные формулы атомов германия, молибдена и рения. Исходя из положения германия, молибдена и рения в периодической системе, составьте формулы водородного соединения германия, оксида молибдена и рениевой кислоты, отвечающие их высшей степени окисления. Изобразите формулы этих соединений графически.

5. Что такое сродство к электрону? В каких единицах оно выражается? Как изменяется окислительная активность неметаллов в периоде и в группе периодической системы с увеличением порядкового номера? Ответ мотивируйте строением атома соответствующего элемента.

6. Составьте формулы оксидов и гидроксидов элементов третьего периода периодической системы, отвечающих их высшей степени окисления. Исходя из строения атомов, объясните, как изменяется кислотно-основной характер этих соединений при переходе от натрия к хлору? Напишите уравнения реакций, доказывающих амфотерность гидроксида алюминия.

7. Какой из элементов четвертого периода - ванадий или мышьяк - обладает более выраженными металлическими свойствами? Какой из этих элементов образует газообразное соединение с водородом? Ответ мотивируйте исходя из строения атомов данных элементов.

8. Марганец образует соединения, в которых он проявляет степень окисления +2, +3, +4, +6, +7. Составьте формулы его оксидов и гидроксидов, отвечающих этим степеням окисления. Напишите уравнения реакций, доказывающих амфотерность гидроксида марганца (IV).

9. У какого элемента четвертого периода - хрома или селена - сильнее выражены металлические свойства? Какой из элементов образует газообразное соединение с водородом? Ответ мотивируйте строением атомов хрома и селена.

10. Какую низшую степень окисления проявляют хлор, сера, азот и углерод? Почему? Запишите электронные формулы этих атомов. Составьте

формулы соединений алюминия с данными элементами в низшей степени окисления. Как называются соответствующие соединения?

11. У какого из р-элементов пятой группы периодической системы - фосфора или сурьмы - сильнее выражены неметаллические свойства? Запишите электронные формулы этих атомов. Какое из водородных соединений данных элементов более сильный восстановитель? Ответ мотивируйте строением атома этих элементов.

12. Исходя из строения атомов металлов, дайте мотивированный ответ на вопрос: какой из двух гидроксидов более сильное основание:  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  или  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ;  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  или  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ;  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  или  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ ?

13. Исходя из степени окисления атомов соответствующих элементов, дайте мотивированный ответ на вопрос: какой из двух гидроксидов является более сильным основанием:  $\text{CuOH}$  или  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ;  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  или  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  или  $\text{Sn}(\text{OH})_4$ ? Напишите уравнения реакций, доказывающих амфотерность гидроксида олова (II).

14. Какую низшую степень окисления проявляют водород, фтор, сера и азот? Почему? Ответ мотивируйте строением атомов этих элементов. Составьте формулы соединений кальция с данными элементами в этой их степени окисления. Как называются соответствующие соединения?

15. Какую низшую и высшую степени окисления проявляют кремний, мышьяк, селен и хлор? Почему? Ответ мотивируйте строением атомов этих элементов. Составьте формулы соединений данных элементов, отвечающих этим степеням окисления.

16. Хром образует соединения, в которых он проявляет степени окисления +2, +3, +6. Составьте формулы его оксидов и гидроксидов, отвечающих этим степеням окисления. Напишите уравнения реакций, доказывающих амфотерность гидроксида хрома (III).

17. Атомные массы элементов в периодической системе непрерывно увеличиваются, тогда как свойства простых тел изменяются периодически. Чем это можно объяснить? Дайте ответ на основе строения атомов

18. Какова современная формулировка периодического закона? Объясните, почему в периодической системе элементов аргон, кобальт, теллур и торий помещены, соответственно, перед калием, никелем, йодом и протактинием, хотя и имеют большую атомную массу?

19. Какую низшую и высшую степени окисления проявляют углерод, фосфор, сера и йод? Почему? Составьте формулы соединений данных элементов, отвечающих этим степеням окисления.

20. Атомы каких элементов четвертого периода периодической системы образуют оксид, отвечающий их высшей степени окисления  $\text{Э}_2\text{O}_5$ . Какой из них дает газообразное соединение с водородом? Запишите электронные формулы этих атомов. Составьте формулы кислот, отвечающих этим оксидам, и изобразите их графически.

### **3.2. Первый закон термодинамики. Термохимические уравнения.**

При решении задач этого раздела см. приложение III.

Науку о взаимных превращениях различных видов энергии называют термодинамикой. Термодинамика устанавливает законы этих превращений, а также направление самопроизвольного течения различных процессов в данных условиях.

При химических реакциях происходят глубокие качественные изменения в системе, разрываются связи в исходных веществах и возникают новые связи в конечных продуктах. Эти изменения сопровождаются поглощением или выделением энергии. В большинстве случаев этой энергией является теплота. Раздел термодинамики, изучающий тепловые эффекты химических реакций, называют термохимией. Реакции, которые сопровождаются выделением теплоты, называют экзотермическими, а те, которые сопровождаются поглощением теплоты - эндотермическими. Теплоты реакций являются, таким образом, мерой изменения свойств системы, и знание их может иметь большое значение при определении условий протекания тех или иных реакций.

При любом процессе соблюдается закон сохранения энергии как проявление общего закона природы - закона сохранения материи: Теплота  $Q$ , поглощенная системой, идет на изменение внутренней энергии  $\Delta U$  и на совершение работы  $A$ :

$$Q = \Delta U + A. \quad 2-1$$

Внутренняя энергия системы  $U$ -это общий ее запас, включающий энергию поступательного и вращательного движения молекул, энергию внутримолекулярных колебаний атомов и атомных групп, энергию движения электронов, внутриядерную энергию и т. д. Внутренняя энергия - полная энергия системы без потенциальной энергии, обусловленной положением системы в пространстве, и без кинетической энергии системы как целого. Абсолютное значение внутренней энергии  $U$  веществ неизвестно, так как нельзя привести систему в состояние, лишенное энергии. Внутренняя энергия, как и любой вид энергии, является функцией состояния, т. е. ее изменение однозначно определяется начальным и конечным состоянием системы и не зависит от пути перехода, по которому протекает процесс:  $\Delta U = U_2 - U_1$ , где  $\Delta U$  - изменение внутренней энергии системы при переходе от начального состояния  $U_1$  в конечное  $U_2$ . Если  $U_2 > U_1$ , то  $\Delta U > 0$ .

Теплота и работа функциями состояния не являются, ибо они служат формами передачи энергии и связаны с процессом, а не с состоянием системы. При химических реакциях  $A$  - это работа против внешнего давления, т.е. в первом приближении  $A = P\Delta V$ , где  $\Delta V$  - изменение объема системы ( $V_2 - V_1$ ). Так как большинство химических реакций проходит при постоянном давлении, то для изобарно-изотермического процесса ( $P = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$ ) теплота:

$$Q_p = \Delta U + P\Delta V,$$

$$Q_p = (U_2 - U_1) + P(V_2 - V_1),$$

$$Q_p = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$$

Сумму  $U + PV$  обозначим через  $H$ , тогда

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad 2-2$$

Величину  $H$  называют энтальпией. Таким образом, теплота при  $P=\text{const}$  и  $T=\text{const}$  приобретает свойство функции состояния и не зависит от пути, по которому протекает процесс. Отсюда теплота реакции в изобарно-изотермическом процессе  $Q_p$  равна изменению энтальпии системы  $\Delta H$  (если единственным видом работы является работа расширения):

$$Q_p = \Delta H$$

Энтальпия, как и внутренняя энергия, является функцией состояния; ее изменение ( $\Delta H$ ) определяется только начальными и конечными состояниями системы и не зависит от пути перехода. Нетрудно видеть, что теплота реакции в изохорно изотермическом процессе ( $V=\text{const}$ ;  $T=\text{const}$ ), при котором  $\Delta V = 0$ , равна изменению внутренней энергии системы:  $Q_v = \Delta U$

Теплоты химических процессов, протекающих при  $P, T = \text{const}$  и  $V, T = \text{const}$ , называют тепловыми эффектами.

При экзотермических реакциях энтальпия системы уменьшается и  $\Delta H < 0$  ( $H_2 < H_1$ ), а при эндотермических энтальпия системы увеличивается и  $\Delta H > 0$  ( $H_2 > H_1$ ). В дальнейшем тепловые эффекты всюду выражаются через  $\Delta H$ .

Термохимические расчеты основаны на законе Гесса: тепловой эффект реакции зависит только от природы и физического состояния исходных веществ и конечных продуктов, но не зависит от пути перехода.

Часто в термохимических расчетах применяют следствие из закона Гесса: тепловой эффект реакции ( $\Delta H_{x.p.}$ ) равен сумме теплот образования ( $\Delta H_{обр}$ ) продуктов реакции за вычетом суммы теплот образования исходных веществ с учетом коэффициентов перед формулами этих веществ в уравнении реакции:

$$\Delta H_{x.p.} = \sum \Delta H_{\text{прод}} - \sum \Delta H_{\text{исх}} \quad 2-3$$

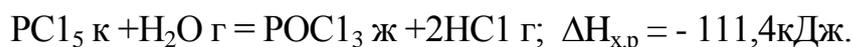
Пример. При взаимодействии кристаллов хлорида фосфора (V) с парами воды образуется жидкий  $\text{POCl}_3$  и хлористый водород. Реакция сопровождается выделением 111,4 кДж теплоты. Напишите термохимическое уравнение этой реакции.

Решение. Уравнение реакций, в которых около символов химических соединений указываются их агрегатное состояние 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  $\Delta H$ . Значение  $\Delta H$  приводят обычно в правой части, отделяя его запятой или точкой с запятой. Приняты следующие сокращенные обозначения агрегатного состояния веществ:

г – газообразное, ж – жидкое, к – кристаллическое, тв – твердое, р-р – раствор. 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:

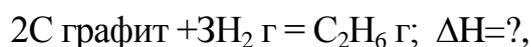


Пример. Реакция горения этана выражается термохимическим уравнением:

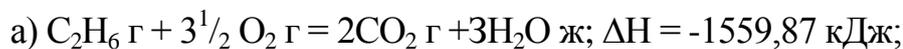


Вычислите теплоту образования этана, если известны теплоты образования  $\text{CO}_2 \text{ г}$  и  $\text{H}_2\text{O ж}$  (приложение III).

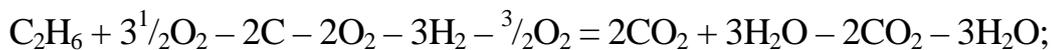
Решение. Теплотой образования (энтальпией) данного соединения называют тепловой эффект реакции образования 1 моль этого соединения из простых веществ, взятых в их устойчивом состоянии при данных условиях. Обычно теплоты образования относят к стандартному состоянию, т.е.  $25^\circ\text{C}$  ( $298\text{K}$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



исходя из следующих данных:



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



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

$$\Delta H = -1559,87 + 787,02 + 857,52;$$



$$\Delta H = +84,67 \text{ кДж}$$

Так как теплота образования равна теплоте разложения с обратным знаком, то  $\Delta H_{\text{обр}} = -84,67 \text{ кДж}$ .

К тому же результату придем, если для решения задачи применить вывод из закона Гесса:

$$\Delta H_{\text{x.p.}} = 2\Delta H(\text{CO}_2) + 3\Delta H(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H(\text{C}_2\text{H}_6) - 3\frac{1}{2}\Delta H(\text{O}_2)$$

Учитываем, что теплоты образования простых веществ условно приняты равными нулю:

$$\Delta H(\text{C}_2\text{H}_6) = 2\Delta H(\text{CO}_2) + 3\Delta H(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H(\text{x.p.})$$

$$\Delta H(\text{C}_2\text{H}_6) = 2(-393,51) + 3(-285,84) + 1559,87 = -84,67;$$

$$\Delta H(\text{C}_2\text{H}_6) = -84,67 \text{ кДж.}$$

Пример. Реакция горения этилового спирта выражается термохимическим уравнением:



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

Решение. Для определения  $\Delta H$  реакции необходимо знать теплоту образования  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH ж}$ , которую находим из данных:

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

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

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

Вычисляем  $\Delta H$  реакции, применяя следствия из закона Гесса:

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

### Контрольные вопросы

21. При получении одного грамм-эквивалента гидроксида кальция из  $\text{CaO}$  и  $\text{H}_2\text{O}$  выделяется 32,53 кДж теплоты. Напишите термохимическое уравнение данной реакции и вычислите теплоту образования оксида кальция.

22. Растворение моля безводной соли  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в достаточно большом количестве воды сопровождается выделением 25,10 кДж теплоты, тогда как при растворении кристаллогидрата  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  поглощается 66,94 кДж теплоты. Вычислите теплоту гидратации  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (теплоту образования гидрата).

23. Вычислите, какое количество теплоты выделится при восстановлении  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  металлическим алюминием, если было получено 335,1 г железа.

24. Газообразный этиловый спирт  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  можно получить при взаимодействии этилена  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{г})$  и водяных паров. Напишите термохимическое уравнение этой реакции, вычислите ее тепловой эффект.

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



26. При взаимодействии газообразных сероводорода и диоксида углерода образуются пары воды и сероуглерод  $\text{CS}_2$  г. Напишите термохимическое уравнение этой реакции, вычислив ее тепловой эффект.

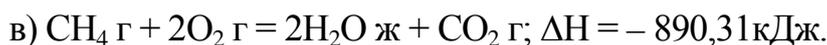
27. Напишите термохимическое уравнение реакции между  $\text{CO}_{\text{г}}$  и водородом, в результате которой образуются  $\text{CH}_4_{\text{г}}$  и  $\text{H}_2\text{O}_{\text{г}}$ . Сколько теплоты выделится при этой реакции, если было получено 67,2 л метана в пересчете на нормальные условия?

28. Тепловой эффект какой реакции равен теплоте образования NO? Вычислите теплоту образования NO исходя из следующих термохимических уравнений:



29. Кристаллический хлорид аммония образуется при взаимодействии газообразных аммиака и хлорида водорода. Напишите термохимическое уравнение этой реакции, вычислите ее тепловой эффект. Сколько теплоты выделится, если в реакции было израсходовано 10л аммиака в пересчете на нормальные условия?

30. Тепловой эффект какой реакции равен теплоте образования метана? Вычислите теплоту образования метана исходя из следующих термохимических уравнений:



31. Тепловой эффект какой реакции равен теплоте образования гидроксида кальция? Вычислите теплоту образования гидроксида кальция исходя из следующих термохимических уравнений:



32. Тепловой эффект реакции сгорания жидкого бензола с образованием паров воды и диоксида углерода равен  $-3135,58 \text{ кДж}$ . Составьте термохимическое уравнение этой реакции и вычислите теплоту образования  $\text{C}_6\text{H}_6 \text{ ж}$ .

33. Вычислите, сколько теплоты выделится при сгорании 165л (н.у.) ацетилена  $\text{C}_2\text{H}_2$ , если продуктами сгорания являются диоксид углерода и пары воды?

34. При сгорании газообразного аммиака образуются пары воды и оксид азота. Сколько теплоты выделится при этой реакции, если было получено 44,8л NO в пересчете на нормальные условия?

35. Реакция горения метилового спирта выражается термохимическим уравнением:



Вычислите тепловой эффект этой реакции, если известно, что мольная теплота парообразования  $\text{CH}_3\text{OH ж}$  равна +37,4кДж.

36. При сгорании 11,5г жидкого этилового спирта выделилось 308,71кДж теплоты. Напишите термохимическое уравнение реакции, в результате которой образуются пары, воды и диоксид углерода. Вычислите теплоту образования  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH ж}$ .

37. Реакция горения бензола выражается термохимическим уравнением



Вычислите тепловой эффект реакции при сгорании одного моль бензола, если известно, что мольная теплота парообразования бензола равна +33,9кДж.

38. Вычислите тепловой эффект и напишите термохимическое уравнение реакции горения 1 моль этана  $\text{C}_2\text{H}_6 \text{ г}$ , в результате которой образуются пары воды и диоксид углерода. Сколько теплоты выделится при сгорании  $1\text{ м}^3$  этана в пересчете на нормальные условия?

39. При сгорании 1л ацетилена (н.у.) выделяется 56,053кДж теплоты. Напишите термохимическое уравнение реакции, в результате которой образуются пары воды и диоксид углерода. Вычислите теплоту образования  $\text{C}_2\text{H}_2 \text{ г}$ .

40. При взаимодействии 6,3г железа с серой выделилось 11,31кДж теплоты. Вычислите теплоту образования сульфида железа (II)

### **3. Второе начало термодинамики.**

#### **Направленность физико-химических процессов.**

При решении задач этого раздела см. приложение III.

Самопроизвольно могут протекать реакции, сопровождающиеся не только выделением, но и поглощением теплоты. Второе начало термодинамики дает ответ на вопрос, какие из процессов будут протекать самопроизвольно (то есть без затраты работы извне) при заданной температуре, давлении, концентрации и т.д., каков предел самопроизвольного протекания процессов и какое количество работы может быть получено при этом. Второе начало термодинамики позволяет определить условия, при которых данный процесс может протекать в нужном направлении, что важно как для исследования теоретических проблем, так и решения различных практических задач.

Следовательно, в химии важно знать критерии, позволяющие предвидеть, может ли химическая реакция идти самопроизвольно, и если может, то уметь определить количество образовавшихся продуктов. Для этого нужно ввести новую функцию – энтропию.

Энтропия  $S$ , так же, как внутренняя энергия  $U$ , энтальпия  $H$ , объем  $V$  и др., является свойством вещества, пропорциональным его количеству.  $S$ ,  $U$ ,  $H$ ,  $V$  обладают аддитивными свойствами, т. е. при соприкосновении системы суммируются. Энтропия отражает движение частиц вещества и является мерой неупорядоченности системы. Она возрастает с увеличением движения частиц: при нагревании, испарении, плавлении, расширении газа, при 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 связана с термодинамической вероятностью реализации состояния процесса соотношением:

$$S = R \ln W \quad 3-1$$

где  $S$  – энтропия, отнесенная к одному моль вещества;  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $W$  – термодинамическая вероятность, то есть число возможных микросостояний, которые могут существовать в данном макросостоянии.

В соответствии со смыслом функции энтропии можно дать следующее определение второго начала термодинамики: в изолированной системе

самопроизвольные процессы протекают в сторону увеличения энтропии. Таким образом, если в результате процесса  $\Delta S = S_2 - S_1 > 0$ , то процесс термодинамически возможен.

Энтропия является функцией состояния, т.е. ее изменение ( $\Delta S$ ) зависит только от начального ( $S_1$ ) и конечного ( $S_2$ ) состояния и не зависит от пути процесса

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

$\Delta S = S_2 - S_1$ . Если  $S_2 > S_1$  то  $\Delta S > 0$ . Если  $S_2 < S_1$ , то  $\Delta S < 0$

Так как энтропия растет с повышением температуры, то можно считать, что  $T\Delta S$  - мера беспорядка. Энтропия выражается в Дж/(моль К).

Устойчивость любой системы определяется соотношением энтропийного и энтальпийного факторов в виде функции, называемой изобарно-изотермическим потенциалом или энергией Гиббса ( $\Delta G$ ).

В системе, при  $P = \text{const}$  и  $T = \text{const}$  процесс самопроизвольно идет в прямом направлении, когда  $\Delta G < 0$ ; в обратном направлении при  $\Delta G > 0$ , и система находится в равновесии, когда  $\Delta G = 0$ .

$$\Delta G = (H_2 - H_1) - T(S_2 - S_1); \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad 3-2$$

Энергии Гиббса зависит от природы вещества, его количества и от температуры. Энергия Гиббса является функцией состояния, поэтому:

$$\Delta G_{\text{хр}} = \sum \Delta G_{\text{прод}} - \sum \Delta G_{\text{исх}} \quad 3-3$$

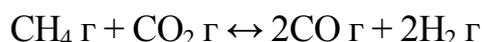
Чем меньше  $\Delta G$ , тем сильнее стремление к протеканию данного процесса и тем дальше он от состояния равновесия.

Из соотношения  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  видно, что самопроизвольно могут протекать и процессы, для которых  $\Delta H > 0$  (эндотермические). Это возможно, когда  $\Delta S > 0$ , но  $|T\Delta S| > |\Delta H|$ , и тогда  $\Delta G < 0$ . С другой стороны, экзотермические реакции ( $\Delta H < 0$ ) самопроизвольно не протекают, если при  $\Delta S < 0$  окажется, что  $\Delta G > 0$ .

Пример. В каком состоянии энтропия ( $S$ ) 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 определенных точках пространства, а для газа таких ограничений нет. Объем 1 моль газа гораздо больше, чем объем 1 моль кристаллического вещества; возможность хаотичного 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 Прямая или обратная реакция будет протекать при стандартных условиях в системе:

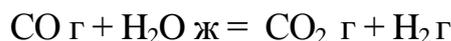


Решение. Для ответа на вопрос следует вычислить  $\Delta G^0_{298}$  прямой реакции. Значения  $\Delta G^0_{298}$  соответствующих веществ приведены в приложении III. Зная, что  $\Delta G$  есть функция состояния и что  $\Delta G$  для простых веществ, находящихся в устойчивых при стандартных условиях агрегатных состояниях, равны нулю, находим  $\Delta G$  процесса:

$$\Delta G^0_{298} = 2(-137,27) + 2(0) - (-50,79 - 394,38) = +170,63 \text{ кДж.}$$

То что  $\Delta G^0 > 0$ , указывает на невозможность самопроизвольного протекания прямой реакции при  $T=298\text{K}$  и равенстве давлений взятых газов  $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$  ( $760 \text{ мм.рт.ст.} = 1 \text{ атм}$ ).

Пример. На основании стандартных теплот образования и абсолютных стандартных энтропий веществ (приложение III) вычислите  $\Delta G_{298}$  реакции, протекающей, по уравнению:



Решение.  $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ ;  $\Delta H$  и  $\Delta S$  – функции состояния, поэтому:

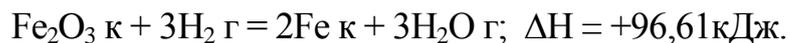
$$\Delta H^0_{\text{хр}} = \sum \Delta H^0_{\text{прод}} - \sum \Delta H^0_{\text{исх}}; \quad \Delta S^0_{\text{хр}} = \sum \Delta S^0_{\text{прод}} - \sum \Delta S^0_{\text{исх}}$$

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

$$\Delta S^0_{\text{хр}} = (213,65 + 130,59) - (197,91 + 69,94) = +76,39 = 0,07639 \text{ кДж}/(\text{мольК});$$

$$\Delta G^0_{\text{хр}} = +2,85 - 2980,07639 = -19,91 \text{ кДж.}$$

Пример. Реакция восстановления  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  водородом протекает по уравнению:



Возможна ли эта реакция при стандартных условиях, если изменение энтропии  $\Delta S = 138,7 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ ? При какой температуре начнется восстановление  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ?

Решение. Вычисляем  $\Delta G^0$  реакции:

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

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  $\Delta G = 0$ :

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

Следовательно, при температуре  $\sim 696,5 \text{ К}$  начнется реакция восстановления  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Иногда эту температуру называют температурой начала реакции.

Пример. Вычислите  $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$  и  $\Delta G^0$  реакции, протекающей по уравнению  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ к} + 3\text{С графит} = 2\text{Fe} \text{ к} + 3\text{СО} \text{ г}$ . Возможна ли реакция восстановления  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  углеродом при температуре 500 или 1000 К?

Решение.

$$\Delta H_{\text{xp}}^0 = [3(-110,52) + 2 \cdot 0] - [-882,10 + 3 \cdot 0] = -331,56 - 882,10 = +490,54 \text{ кДж};$$

$$\Delta S_{\text{xp}}^0 = (2 \cdot 27,2 + 3 \cdot 197,91) - (89,96 + 3 \cdot 5,69) = 541,1 \text{ Дж/К.}$$

Энергию Гиббса при соответствующих температурах находим из соотношения  $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ :

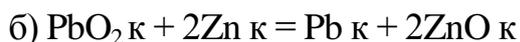
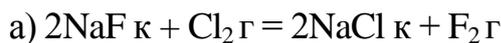
$$\Delta G_{500} = 490,54 - 500 \frac{541,1}{1000} = +219,99 \text{ кДж}$$

$$\Delta G_{1000} = 490,54 - 1000 \frac{541,1}{1000} = -50,56 \text{ кДж.}$$

Так как  $\Delta G_{500} > 0$ , а  $\Delta G_{1000} < 0$ , то восстановление  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  углеродом возможно при 1000 К и невозможно при 500 К.

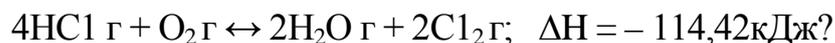
## Контрольные вопросы

41. Вычислите  $\Delta G^0_{298}$  для следующих реакций:



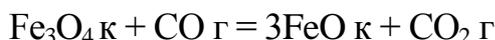
Можно ли получить фтор по реакции (а) и восстановить  $\text{PbO}_2$  цинком по реакции (б)?

42. При какой температуре наступит равновесие системы:



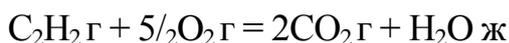
Хлор или кислород в этой системе является более сильным окислителем, и при каких температурах?

43. Восстановление  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  оксидом углерода идет по уравнению:



Вычислите  $\Delta G^0_{298}$  и сделайте вывод о возможности самопроизвольного протекания этой реакции при стандартных условиях. Чему равно  $\Delta S^0_{298}$  в этом процессе?

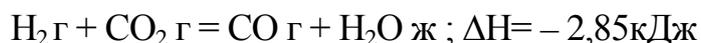
44. Реакция горения ацетилена идет по уравнению:



Вычислите  $\Delta G^0_{298}$  и  $\Delta S^0_{298}$ . Объясните уменьшение энтропии в результате этой реакции.

45. Уменьшается или увеличивается энтропия при переходах: а) воды в пар; б) графита в алмаз? Почему? Вычислите  $\Delta S$  для каждого превращения. Сделайте вывод о количественном изменении энтропии при фазовых и аллотропических превращениях.

46. Чем можно объяснить, что при стандартных условиях невозможна экзотермическая реакция:



Зная тепловой эффект реакции и абсолютные стандартные энтропии соответствующих веществ, определите  $\Delta G^0_{298}$  этой реакции.

47. Прямая или обратная реакция будет протекать при стандартных условиях в системе:  $2\text{NO г} + \text{O}_2 \text{ г} \leftrightarrow 2\text{NO}_2 \text{ г}$ . Ответ мотивируйте, вычислив  $\Delta G$  прямой реакции.

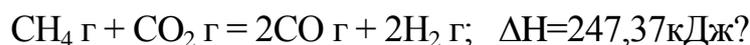
48. Исходя из значений стандартных теплот образования и абсолютных стандартных энтропий соответствующих веществ, вычислите  $\Delta G^0_{298}$  реакции, протекающей по уравнению:  $\text{NH}_3 \text{ г} + \text{HCl г} = \text{NH}_4\text{Cl к}$

Может ли эта реакция при стандартных условиях идти самопроизвольно?

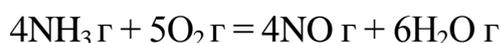
49. При какой температуре наступит равновесие системы:



50. При какой температуре наступит равновесие системы.

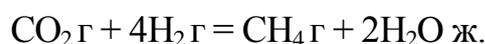


51. На основании стандартных теплот образования и абсолютных стандартных энтропий соответствующих веществ, вычислите  $\Delta G^0_{298}$  реакции, протекающей по уравнению:



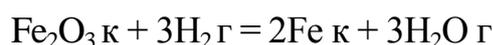
Возможна ли эта реакция при стандартных условиях?

52. На основании стандартных теплот образования и абсолютных стандартных энтропий соответствующих веществ вычислите  $\Delta G^0_{298}$  реакции, протекающей по уравнению:



Возможна ли эта реакция при стандартных условиях?

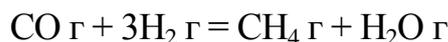
53. Вычислите  $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$  и  $\Delta G^0_{\text{T}}$  реакции, протекающей по уравнению:



Возможна ли реакция восстановления  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  водородом при температурах 500 и 2000К?

54. Какие из карбонатов:  $\text{BeCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  или  $\text{BaCO}_3$  можно получить по реакции взаимодействия соответствующих оксидов с  $\text{CO}_2$ ? Какая реакция идет наиболее энергично? Вывод сделайте, вычислив  $\Delta G^0_{298}$  реакций.

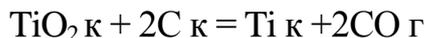
55. На основании стандартных теплот образования и абсолютных стандартных энтропий соответствующих веществ вычислите  $\Delta G^0_{298}$  реакции, протекающей по уравнению:



Возможна ли эта реакция при стандартных условиях?

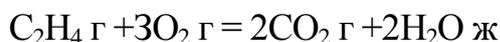
Ответ: -142,16 кДж.

56. Вычислите  $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$  и  $\Delta G^0_{\text{г}}$  реакции, протекающей по уравнению:



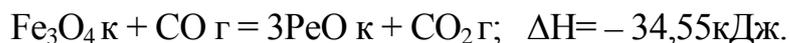
Возможна ли реакция восстановления  $\text{TiO}_2$  углеродом при температурах 1000 и 3000К?

57. На основании стандартных теплот образования и абсолютных стандартных энтропии соответствующих веществ вычислите  $\Delta G^0_{298}$  реакции, протекающей по уравнению:



Возможна ли эта реакция при стандартных условиях?

58. Определите, при какой температуре начнется реакция восстановления  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , протекающая по уравнению:



59. Вычислите, при какой температуре начнется диссоциация пентахлорида фосфора, протекающая по уравнению:



60. Вычислите изменение энтропии для реакций, протекающих по уравнениям:



Почему в этих реакциях  $S^0_{298} > 0$ ;  $< 0$ ;  $= 0$ ?

#### 4. Химическая кинетика и равновесие

Область химии, изучающая молекулярный механизм химических реакций, скорость их протекания, а также факторы, влияющие на скорость реакции, называется химической кинетикой.

Интенсивность протекания процессов характеризуется их скоростью. Под средней скоростью процесса понимают изменение его параметров в единицу времени. В результате течения химических реакций изменяется концентрация исходных веществ и продуктов реакции, поэтому скоростью химической реакции принято называть изменение концентрации одного из реагирующих веществ или продуктов реакции за определенный промежуток времени. Концентрация (С) в гомогенных системах выражается в моль/л, время в секундах, следовательно, размерность скорости – моль/л·с. Реакции в гетерогенных системах осуществляются на поверхности раздела фаз, следовательно, поверхность раздела является реакционным пространством. В этом случае, концентрацию веществ, участвующих во взаимодействии, измеряют количеством молей этих веществ, приходящихся на единицу поверхности (моль/м<sup>2</sup> или моль/см<sup>2</sup>) и называют поверхностной концентрацией С<sub>с</sub>.

#### 4.1. Закон действующих масс

Скорость химической реакции при постоянных внешних условиях (объем, температура) прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ.

Для реакции:  $nA + mB = lC + qD$

$V = k [A]^n [B]^m$ , для газообразных веществ:  $V = k P_A^n P_B^m$

где: [А] и [В] – молярные концентрации веществ А и В. Р<sub>А</sub> и Р<sub>В</sub> – парциальные давления газов. n и m – стехиометрические коэффициенты. k – коэффициент пропорциональности, называемый константой скорости реакции. Если [А] = [В] = 1 моль/л, то V = k.

Пример. Как изменится скорость реакции



если при постоянной температуре: а) повысить концентрацию NO в два раза;

б) повысить давление в системе в два раза.

Решение. а) влияние концентрации на скорость реакции. Запишем кинетическое уравнение данной реакции:

$$V = k [\text{NO}]^2 \cdot [\text{Cl}_2].$$

При повышении концентрации NO в два раза она станет равной  $[2\text{NO}]$ , и кинетическое уравнение принимает вид:

$$V' = k [2\text{NO}]^2 [\text{Cl}_2].$$

$$\text{Отсюда: } \frac{V'}{V} = \frac{k[2\text{NO}]^2[\text{Cl}_2]}{k[\text{NO}]^2[\text{Cl}_2]} = \frac{4k[\text{NO}]^2[\text{Cl}_2]}{k[\text{NO}]^2[\text{Cl}_2]} = 4$$

Следовательно, скорость химической реакции увеличилась в четыре раза;

б) влияние давления на скорость реакции. Исходные вещества газообразны, поэтому, используя их парциальные давления, получим следующее кинетическое уравнение:

$$V = k \cdot P_{\text{NO}}^2 \cdot P_{\text{Cl}_2}$$

При повышении давления в системе в два раза парциальное давление каждого из компонентов возрастает в два раза и становится равным  $2P_{\text{NO}}$  и  $2P_{\text{Cl}_2}$ .

Следовательно:

$$V' = k \cdot (2P_{\text{NO}})^2 \cdot 2P_{\text{Cl}_2} = 8 \cdot k \cdot P_{\text{NO}}^2 \cdot P_{\text{Cl}_2},$$

а соотношение  $V'/V = 8$ . При повышении давления в системе в два раза скорость реакции возрастает в восемь раз.

Скорость гетерогенных реакций зависит от концентрации веществ, находящихся в жидкой или газовой фазе.

## 4.2. Зависимость скорости реакции от температуры.

### 4.2.1. Уравнение Аррениуса.

Необходимым условием многих химических превращений является столкновение молекул. Молекулярно-кинетическая теория газов дает возможность подсчитать число соударений между молекулами тех или иных веществ при определенных условиях. Если воспользоваться результатами таких подсчетов, то окажется, что число столкновений между молекулами веществ при

обычных условиях столь велико, что все реакции должны протекать практически мгновенно. В действительности далеко не все реакции заканчиваются быстро. Это можно объяснить, если предположить, что не всякое столкновение является эффективным, приводящим к химическому взаимодействию. Из общего числа сталкивающихся молекул реагируют только активные молекулы, обладающие избыточным запасом энергии по сравнению со средней величиной при данной температуре.

Для того чтобы произошла реакция, то есть, чтобы образовались новые молекулы, необходимо разорвать или хотя бы, ослабить связи между атомами в молекулах исходных веществ. Для этого молекулы должны приблизиться на расстояние, при котором становится возможным перераспределение электронной плотности и возникновение новых химических связей. Приближаясь, молекулы испытывают отталкивание, вызванное электростатическим взаимодействием электронов. Возникает энергетический барьер, для преодоления которого необходимо затратить энергию. Если сталкивающиеся молекулы не обладают такой энергией, то столкновение не приведет к образованию новой молекулы. Если же кинетическая энергия сталкивающихся частиц достаточна для ослабления или разрыва связей, то столкновение может привести к перестройке атомов и образованию молекулы нового вещества.

Избыточная энергия, которой должны обладать молекулы для того, чтобы их столкновение могло привести к образованию нового вещества, называется энергией активации данной реакции. Энергия активации зависит от природы реагирующих веществ, обозначается  $E_A$  и имеет размерность Дж/моль или кДж/моль.

Молекулы можно активировать различными способами, в том числе и нагреванием. Число активных молекул, способных преодолевать энергетический барьер при различной температуре, можно найти по формуле:

$$N_{\text{акт}} = N_{\text{общ}} \cdot e^{-E_A / RT} \quad 4-1$$

где:  $N_{\text{акт}}$  – число активных молекул;  $N_{\text{общ}}$  – общее число молекул;  $e$  – основание натурального логарифма ( $e = 2,718\dots$ );  $E_A$  – энергия активации, кДж/моль;  $R$  – универсальная газовая постоянная ( $R = 8,31$  Дж/моль·К);  $T$  – абсолютная температура, К.

Из уравнения (4-1) следует, что число активных молекул будет тем больше, чем меньше энергия активации и выше температура. Чем больше энергия активации, тем при более высокой температуре совершается реакция.

Число эффективных соударений пропорционально числу активных молекул и увеличивается с повышением температуры, следовательно, пропорционально увеличивается скорость реакции.

Функциональную зависимость константы скорости химической реакции  $k$  от температуры установил шведский ученый С.Аррениус (1889 г.):

$$k = A e^{-E_A / RT} \quad 4-2$$

где  $A$  – предэкспоненциальный множитель, учитывающий ряд факторов, влияющих на скорость реакции: размеры, форма, места расположения реакционноспособных атомов или групп атомов и т.д.

Уравнение Аррениуса применимо в широком интервале температур для реакций, протекающих в газовой или жидкой фазах. С его помощью можно найти константу скорости реакции при любой температуре, если известны  $A$  и  $E_{\text{акт}}$ , рассчитать энергию активации, если определена константа скорости при двух различных температурах для данной реакции.

#### 4.2.2. Правило Вант-Гоффа

Голландский ученый Вант-Гофф обобщил экспериментальные данные и показал, что при изменении температуры на каждые  $10^0$  скорость большинства химических реакций увеличивается в 2-4 раза (правило Вант-Гоффа).

$$V_{T_2} = V_{T_1} \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} \quad 4-3$$

где  $V_{T_2}$  и  $V_{T_1}$  - скорость реакций при температурах  $T_2$  и  $T_1$ ;  $\gamma$  – температурный коэффициент скорости реакции, величина которого для большинства реакций лежит в пределах 2 – 4.

Заменяв в уравнении (4-3)  $V_{T_2}$  и  $V_{T_1}$  соответственно пропорциональными величинами  $k_{T_2}$  и  $k_{T_1}$ , получим:

$$k_{T_2} = k_{T_1} \gamma^n \quad 4-4$$

где  $n = \frac{T_2 - T_1}{10}$  или  $n = \frac{t_2 - t_1}{10}$

Вант-Гофф вывел зависимость скорости реакции от температуры на основе экспериментальных данных, зависимость получилась степенной. Аррениус теоретически рассчитал, что константа скорости реакции – экспоненциальная функция температуры и энергии активации. Температурный коэффициент  $\gamma$  зависит не только от энергии активации, но и от температуры.

Пример. Температурный коэффициент скорости реакции равен 2,8. Во сколько раз возрастает скорость реакции при повышении температуры от 20 до 75°?

Решение. Поскольку  $\Delta t = t_2 - t_1 = 55$ , определим  $n$ :

$$n = \frac{t_2 - t_1}{10} = \frac{55}{10} = 5,5$$

Обозначив скорость реакции при 20 и 75 соответственно через  $V$  и  $V'$ , можно записать:

$$V'/V = 2,8^{5,5}$$

$$\lg V'/V = 5,5 \lg 2,8 = 5,5 \cdot 0,447 = 2,458.$$

Отсюда  $V'/V = 287$ . Скорость реакции увеличивается в 287 раз.

Пример. Некоторая реакция при 100°С протекает до конца за 64 секунды. При какой температуре реакция осуществится за 4 секунды, если  $\gamma = 4$ ?

Решение. Время протекания реакции обратно пропорционально скорости реакции. Поэтому в уравнении вместо  $V_{T_2}$  подставляем время, равное 64 секундам, а вместо  $V_{T_1}$  – время, равное 4 секундам. Получаем:

$$64 : 4 = 4^n, 16 = 4^n. \text{ Отсюда } n = 2, \text{ но } n = (t_2 - 100)/10.$$

Подставив значения  $n$  и  $t_1$ , получим

$$n = (t_2 - 100)/10, t_2 = 120.$$

Следовательно, за 4 секунды реакция осуществляется при температуре  $120^{\circ}\text{C}$ .

### **4.3. Кинетические представления о химическом равновесии.**

#### **Необратимые и обратимые реакции. Химическое равновесие**

Все химические реакции можно разбить на две группы: необратимые и обратимые реакции. Необратимые реакции протекают до конца - до полного расхода хотя бы одного из исходных реагирующих веществ. Примерами необратимых реакций может быть разложение бертолетовой соли:



или взаимодействие цинка с концентрированной азотной кислотой:



При достаточном количестве азотной кислоты реакция закончится только тогда, когда весь цинк растворится. Кроме того, если попытаться провести эту реакцию в обратном направлении - пропускать диоксид азота через раствор нитрата цинка, то металлического цинка и азотной кислоты не получится.

К необратимым принято относить взаимодействие между веществами, в результате которого образуются осадки, газы и малодиссоциирующие вещества.

Многие химические реакции протекают обратимо. Особенность этих реакций состоит в том, что они не идут до конца, в системе всегда остается (в большем или в меньшем количестве) каждое из исходных веществ. К числу обратимых относятся:



В уравнениях обратимых реакций вместо знака равенства принято ставить стрелки ( $\leftrightarrow$ ), которые символизируют протекание реакции, как в прямом, так и в обратном направлении.

Если в системе скорость прямой реакции  $V_{пр}$  равна скорости обратной реакции  $V_{обр}$ , состояние системы называют химическим равновесием. Таким образом, кинетическим условием химического равновесия является равенство:

$$V_{пр} = V_{обр} \quad 4-5$$

Термодинамическим условием химического равновесия является равенство

$$\Delta G_{рТ} = 0 \quad 4-6$$

В уравнениях (4-6) нельзя заменять величину энергии Гиббса реакций  $\Delta G_{рТ}$ , протекающих при некоторых  $P$  и  $T$  величиной стандартной энергии Гиббса реакции  $\Delta G^{\circ}_{298}$ , вычисляемой по справочным данным. Равенство  $G^0_{298} = 0$  не является условием равновесия процесса, протекающего в реальных условиях.

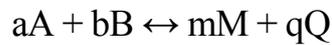
Если  $\Delta G_{рТ} = 0$ , скорость прямой реакции  $V_{пр}$  при данных  $P$  и  $T$  равна скорости обратной реакции  $V_{обр}$ . Неравенству  $\Delta G_{рТ} < 0$  отвечает неравенство скоростей ( $V_{пр} > V_{обр}$ ). При этом самопроизвольно идет прямая реакция, и в системе накапливаются продукты реакции. Наоборот, когда  $\Delta G > 0$ , скорость обратной реакции больше, чем прямой ( $V_{обр} > V_{пр}$ ). Самопроизвольно при этом идет обратный процесс, и концентрация продуктов реакции в системе уменьшается.

В первый момент времени скорость прямой реакции  $V_{пр}$  определяется начальными концентрациями исходных веществ и имеет максимальное значение, а скорость обратной реакции  $V_{обр}$  равна нулю. По мере протекания реакции исходные вещества расходуются и их концентрации уменьшаются. В результате этого уменьшается скорость прямой реакции. Одновременно появляются продукты реакции, и их концентрация возрастает. Вследствие этого начинается обратная реакция, причем ее скорость постепенно увеличивается. Когда скорости прямой и обратной реакции становятся одинаковыми, наступает химическое равновесие. При этом концентрации и парциальные давления всех веществ становятся вполне определенными и постоянными во времени (при постоянных  $P$  и  $T$ ) и называются равновесными.

### 4.3.1. Константа равновесия

Количественной характеристикой состояния равновесия реакции является константа равновесия. Константу равновесия можно определить, используя кинетические уравнения скоростей прямой и обратной реакций.

Например, запишем в общем виде уравнение обратимой гомогенной реакции



для которой скорости прямой и обратной реакций выразим следующими кинетическими уравнениями:

$$V_{\text{пр}} = k_{\text{пр}}[A]^a [B]^b;$$

$$V_{\text{обр}} = k_{\text{обр}}[M]^m [Q]^q$$

При равновесии  $V_{\text{пр}} = V_{\text{обр}}$ , тогда

$$k_{\text{пр}}[A]_p^a [B]_p^b = k_{\text{обр}}[M]_p^m [Q]_p^q \quad 4-7$$

где  $[A]_p$ ,  $[B]_p$ ,  $[M]_p$ ,  $[Q]_p$  - равновесные концентрации исходных веществ и продуктов реакции;  $a$ ,  $b$ ,  $m$ ,  $q$  - стехиометрические коэффициенты реакции. Преобразуем уравнение 4-7 и получим

$$k_{\text{пр}}/k_{\text{обр}} = [M]_p^m [Q]_p^q / [A]_p^a [B]_p^b = K_c \quad 4-8$$

где  $K_c$  - константа равновесия. Константа равновесия - величина постоянная, она зависит от температуры и природы реагирующих веществ и не зависит от их концентраций и равна отношению констант скоростей прямого и обратного процессов.

Для гомогенных реакций, протекающих в газовой фазе, концентрации веществ могут быть заменены равновесными парциальными давлениями этих веществ. В этом случае константа равновесия имеет индекс «р» ( $K_p$ ), и для реакции 4-8 можно записать:

$$K_p = P_M^m P_Q^q / P_A^a P_B^b$$

Константа равновесия  $K_p$  так же, как и  $K_c$  зависит от температуры и природы реагирующих веществ и не зависит от давления.

Константы равновесия  $K_p$  и  $K_c$  связаны между собой следующим соотношением:

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n}$$

где  $R$  - универсальная газовая постоянная;  $T$  - абсолютная температура;  $\Delta n$  - изменение числа молей реагирующих газообразных веществ.

$\Delta n$  определяется как разность числа молей продуктов реакции и исходных веществ. Для реакции 4-7

$$\Delta n = (m+q) - (a+b).$$

Если химическое взаимодействие между газами протекает так, что число молей газообразных веществ до и после реакции одинаково,  $\Delta n = 0$ , а константа равновесия  $K_c$  равна константе равновесия  $K_p$  ( $K_c = K_p$ ).

Для гетерогенных реакций в математическое выражение для константы равновесия вводят только равновесные концентрации жидких или равновесные парциальные давления газообразных веществ. Парциальные давления веществ, находящихся в твердом состоянии равны давлениям их насыщенных паров, является постоянными величинами (при  $T = \text{const}$ ) и вводятся в константы равновесия.

Пример. Вычислить константу равновесия обратимого процесса, протекающего по уравнению  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ , а также исходные концентрации  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$ , если в состоянии равновесия  $[\text{H}_2] = 0,03$  моль/л;  $[\text{O}_2] = 0,012$  моль/л;  $[\text{H}_2\text{O}] = 0,05$  моль/л.

Решение. Используя уравнение 4-8, получим:

$$K_c = \frac{[\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{H}_2]^2[\text{O}_2]} = \frac{0,05^2}{0,03^2 \cdot 0,012} = 23,1$$

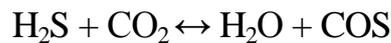
Определяем исходные концентрации водорода и кислорода. Для образования двух моль  $\text{H}_2\text{O}$  расходуется два моль  $\text{H}_2$  и один моль  $\text{O}_2$ . К моменту достижения равновесия образовалось 0,05 моль  $\text{H}_2\text{O}$ . Значит в реакции участвуют с учетом стехиометрических коэффициентов уравнения 0,05·2 моль  $\text{H}_2$  и 0,05 моль  $\text{O}_2$ .

Находим исходные концентрации этих веществ:

$$[H_2] = 0,05 \cdot 2 + 0,03 = 0,13 \text{ моль/л;}$$

$$[O_2] = 0,05 + 0,012 = 0,062 \text{ моль/л.}$$

Пример. Константа равновесия реакции



при 1000°C равна 0,1. Найти равновесные концентрации всех компонентов, если исходные  $[H_2S]_{исх} = [CO_2]_{исх} = 1 \text{ моль/л}$ .

Решение. Пусть к моменту достижения равновесия в реакцию вступило X моль  $H_2S$ . Как следует из уравнения реакции, равновесные концентрации:

$$[H_2S]_p = (1-X) \text{ моль/л; } [H_2O]_p = X \text{ моль/л; } [CO_2]_p = (1-X) \text{ моль/л;}$$

$$[COS]_p = X \text{ моль/л.}$$

$$K_c = \frac{[H_2O][COS]}{[H_2S][CO_2]} = 0,1$$

Подставим значения равновесных концентраций:

$$K_c = \frac{X \cdot X}{(1-X)(1-X)} = \frac{X^2}{(1-X)^2} = 0,1$$

Извлечем из обеих частей уравнения квадратный корень:

$$X = 0,316 (1-X), \text{ откуда } X = 0,24 \text{ моль/л}$$

Равновесные концентрации веществ:

$$[H_2S]_p = 1 - 0,24 = 0,76 \text{ моль/л; } [CO_2]_p = 1 - 0,24 = 0,76 \text{ моль/л;}$$

$$[H_2O]_p = 0,24 \text{ моль/л; } [COS]_p = 0,24 \text{ моль/л;}$$

Пример. В гомогенной газовой системе:  $A+B \leftrightarrow C+D$  равновесие установилось при концентрациях:  $[B]_p = 0,05 \text{ моль/л}$  и  $[C]_p = 0,02 \text{ моль/л}$ . Константа равновесия системы равна 0,04. Вычислить исходные концентрации веществ А и В.

Решение. Согласно уравнению реакции из одного моль вещества А и одного моль вещества В образуется один моль вещества С и один моль вещества D. Следовательно,  $[D] = [C] = 0,02 \text{ моль/л}$ . Запишем уравнение 4-8:

$$K_p = \frac{[C]_p [D]_p}{[A]_p [B]_p}$$

Подставим в уравнение 4-8 данные задачи и получим:

$$0,04 = \frac{0,02 \cdot 0,02}{[A]_p \cdot 0,05}; [A]_p = 0,20 \text{ моль/л.}$$

Исходные концентрации:

$$[B]_{\text{исх}} = 0,05 + 0,02 = 0,07 \text{ моль/л.}$$

$$[A]_{\text{исх}} = 0,20 + 0,02 = 0,22 \text{ моль/л.}$$

### 4.3.2. Зависимость константы равновесия от температуры

Константа равновесия  $K_p$  связана со стандартной энергией Гиббса соотношением

$$\Delta G_{T=}^0 = -RT \ln K_p, \quad 4-9$$

где:  $R$  – газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура;  $K_p$  – константа равновесия гомогенной реакции, протекающей в газовой фазе при температуре  $T$ .

Аналогично для реакций, протекающих в водных растворах ( $V = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$ ) константа равновесия  $K_c$  связана со стандартной энергией Гельмгольца реакции ( $\Delta F_T^0$ ) соотношением:

$$\Delta F_{298}^0 = -RT \ln K_c$$

### 4.4. Смещение химического равновесия. Принцип Ле-Шателье.

Химическое равновесие является устойчивым состоянием системы при заданных условиях и остается неизменным до тех пор, пока сохраняются постоянными параметры, при которых равновесие установилось. При изменении условий равновесие нарушается и смещается вправо или влево. Через некоторое время система вновь становится равновесной, то есть переходит из одного равновесного состояния в другое. Новое равновесие характеризуется новым равенством скоростей прямой и обратной реакции и новыми равновесными концентрациями всех веществ в системе.

Химическое равновесие называется подвижным. Оно смещается в ту или иную сторону потому, что изменение условий по-разному влияют на скорость прямой и обратной реакций, нарушая тем самым равенство скоростей.

Направление смещения равновесия в общем случае определяется принципом Ле-Шателье: если на систему, находящуюся в равновесии, оказывать внешнее воздействие, то равновесие смещается в том направлении, которое ослабляет эффект внешнего воздействия.

#### 1.4.1. Влияние температуры на химическое равновесие

Из уравнения (4-9):

$$\ln K = -\Delta H^0 / RT + \Delta S^0 / R$$

следует, что величина константы равновесия определяется в основном величиной и знаком  $\Delta H^0$ :

а) если  $\Delta H > 0$  (реакция эндотермическая), то с увеличением температуры константа равновесия увеличивается, выход продуктов реакции увеличивается, то есть с повышением температуры химическое равновесие смещается в сторону реакции, идущей с поглощением тепла.

б) если  $\Delta H < 0$  (реакция экзотермическая), то с понижением температуры константа увеличивается, следовательно, увеличивается концентрация продуктов реакции, то есть с понижением температуры химическое равновесие смещается в сторону реакции, идущей с выделением тепла.

Пример. Как изменится направление течения процесса



с повышением температуры, если  $\Delta H^0 = -79,0 \text{ кДж}$ ?

Решение. Данная реакция экзотермическая ( $\Delta H < 0$ ). Из уравнения (4-9) следует, что при повышении температуры в этом случае константа равновесия уменьшается, что способствует увеличению в системе концентрации исходных веществ, то есть при повышении температуры равновесие смещается влево, в сторону обратной реакции, сопровождающейся поглощением тепла.

#### 4.4.2. Влияние концентрации на химическое равновесие

В соответствии с принципом Ле-Шателье при изменении концентрации одного из участников реакции равновесие смещается в сторону,

компенсирующую изменение, то есть при увеличении хотя бы одного из исходных веществ – в правую сторону, а при увеличении концентрации хотя бы одного из продуктов реакции – в левую.

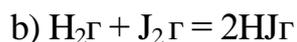
В реакции  $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = \text{SO}_3$  при увеличении концентрации кислорода равновесие смещается в правую сторону (увеличивается степень превращения  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$ ).

#### 4.4.3. Влияние давления на химическое равновесие

Если в обратимой химической реакции участвует хотя бы одно газообразное вещество, смещение равновесия может быть вызвано изменением давления. Повышение давления при  $T=\text{const}$  равносильно сжатию газа, то есть увеличению его концентрации. При увеличении концентрации газообразного компонента скорость реакции в соответствии с законом действующих масс возрастает, что приводит к смещению равновесия в направлении уменьшения концентрации газообразного компонента. При понижении давления при  $T=\text{const}$  газ расширяется, и его концентрация в системе падает. Это вызывает уменьшение скорости реакции: равновесие смещается в направлении увеличения давления газа.

Если в реакции участвуют несколько газообразных веществ, то при изменении давления одновременно изменяются все их концентрации. Изменяются и скорости процессов.

Пример. В каком направлении сместится равновесие в системах



если при неизменной температуре увеличить давление?

Решение. а) протекание реакции в прямом направлении приводит к уменьшению общего числа моль газов, то есть к уменьшению давления в системе. Поэтому, согласно принципу Ле-Шателье, повышение давления вызывает смещение равновесия в сторону прямой реакции;

б) протекание реакции не сопровождается изменением числа моль газов, следовательно, не приводит к изменению давления. В этом случае изменение давления не вызывает смещения равновесия.

### Контрольные вопросы

61. Написать кинетические уравнения для реакций:



Как изменятся скорости этих реакций ( $T = \text{const}$ ) при повышении давления в системе в 2 раза.

62. Напишите выражение для константы равновесия системы

$\text{N}_2_{\text{г}} + 3\text{H}_2_{\text{г}} \leftrightarrow 2\text{NH}_3_{\text{г}}$ . Как изменится скорость прямой реакции - образования аммиака, если: а) увеличить концентрацию водорода в три раза

б) уменьшить парциальное давление азота в 2 раза

63. Реакция идет по уравнению  $\text{N}_2 + \text{O}_2 = 2\text{NO}$ . Концентрации исходных веществ до начала реакций были:  $[\text{N}_2] = 0,049$  моль/л;  $[\text{O}_2] = 0,01$  моль/л. Вычислите концентрацию этих веществ в момент, когда  $[\text{NO}] = 0,005$  моль/л.

64. Реакция идет по уравнению  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$ . Концентрации участвующих в ней веществ были:  $[\text{N}_2] = 0,80$  моль/л;  $[\text{H}_2] = 1,5$  моль/л;  $[\text{NH}_3] = 0,10$  моль/л. Вычислите концентрации водорода и аммиака, когда  $[\text{N}_2] = 0,5$  моль/л.

65. Реакция идет по уравнению  $\text{H}_2 + \text{J}_2 = 2\text{HJ}$ . Константа скорости этой реакции при некоторой температуре равна 0,16. Исходные концентрации реагирующих веществ:  $[\text{H}_2] = 0,04$  моль/л;  $[\text{J}_2] = 0,05$  моль/л. Вычислите начальную скорость реакции и ее скорость, когда  $[\text{H}_2] = 0,03$  моль/л.

66. Константа равновесия реакции  $4\text{HCl}_{\text{г}} + \text{O}_2_{\text{г}} = 2\text{Cl}_2_{\text{г}} + 2\text{H}_2\text{O}_{\text{г}}$  равна 0,1. Константа равновесия реакции  $\text{H}_2_{\text{г}} + \text{J}_2_{\text{г}} = 2\text{HJ}_{\text{г}}$  равна 50,19. Рассчитайте энергию Гиббса и укажите, каких веществ (исходных или продуктов реакции) больше в данных реакциях при стандартных условиях.

67. Некоторая реакция при температуре  $120^{\circ}\text{C}$  протекает до конца за 27 секунд. За сколько секунд закончится та же реакция при температуре  $90^{\circ}\text{C}$  если температурный коэффициент скорости реакции равен 3.

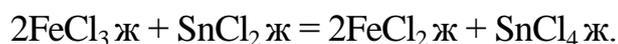
68. Энергия активации некоторой реакции в отсутствие катализатора составляет  $75,24\text{кДж/моль}$ , а с катализатором -  $50,14\text{кДж/моль}$ . Во сколько раз изменится скорость реакции в присутствии катализатора, если реакция протекает при  $25^{\circ}\text{C}$ ?

69. В гомогенной системе  $\text{CO} + \text{Cl}_2 \leftrightarrow \text{COCl}_2$  равновесные концентрации реагирующих веществ:  $[\text{CO}] = 0,2\text{моль/л}$ ;  $[\text{Cl}_2] = 0,3\text{моль/л}$ ;  $[\text{COCl}_2] = 1,2\text{моль/л}$ . Вычислите константу равновесия системы и исходные концентрации хлора и СО.

70. В гомогенной системе  $\text{A} + 2\text{B} \leftrightarrow \text{C}$  равновесные концентрации реагирующих газов:  $[\text{A}] = 0,06\text{моль/л}$ ;  $[\text{B}] = 0,12\text{моль/л}$ ;  $[\text{C}] = 0,216\text{моль/л}$ . Вычислите константу равновесия системы и исходные концентрации веществ А и В

71. Энергия активации  $E_A$  для реакции  $\text{NH}_3 = 1/2\text{N}_2 + 3/2\text{H}_2$  в присутствии катализатора вольфрама составляет  $163,0\text{кДж}$ , катализатора осмия -  $197\text{кДж}$ . В каком случае быстрее протекает данная реакция при температуре  $400^{\circ}\text{C}$  и во сколько раз?

72. Напишите кинетическое уравнение для реакции



Определите, как изменится скорость этой реакции, если а) разбавить раствор в два раза. б) увеличить давление в системе в 3 раза?

73. Напишите выражение для константы равновесия системы



Как изменится скорость прямой реакции - образования СО, если концентрацию  $\text{CO}_2$  уменьшить в 4 раза? Как следует изменить давление, чтобы повысить выход СО?

74. Напишите выражение для константы равновесия, рассчитайте константу равновесия системы  $\text{C тв} + \text{H}_2\text{O г} \leftrightarrow \text{CO г} + \text{H}_2 \text{ г}$ . Как следует изменить

концентрацию и давление, чтобы сместить равновесие в сторону обратной реакции - образования водяных паров?

75. Написать кинетическое уравнение для реакции

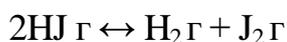


Определить, как изменится скорость реакции, если при неизменной температуре: а) понизить давление в системе в 2 раза;

б) увеличить концентрацию оксида азота (II) в 2 раза

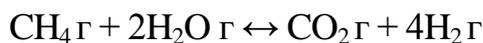
76. Энергия активации реакции разложения пероксида водорода в присутствии катализатора иодид иона равна 56,5кДж/моль, в присутствии коллоидной платины - 49,0кДж/моль. Определите, в каком случае и во сколько раз увеличится скорость реакции при температуре 25<sup>0</sup>С.

77. Запишите выражение для константы равновесия системы



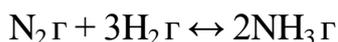
Рассчитайте значение энергии Гиббса при стандартных условиях и укажите, каких веществ (исходных или продуктов реакции) больше в данной реакции.

78. Константа равновесия системы



при некоторой температуре составляет  $5,5 \cdot 10^{-2}$ . Определите, какой знак имеет  $\Delta G$ . Укажите, каких веществ (исходных или продуктов реакции) больше в системе при данных условиях.

79. Почему при изменении давления смещается равновесие системы



и не смещается равновесие системы



Ответ мотивируйте на основании расчета скорости прямой и обратной реакции в этих системах до и после изменения давления. Напишите выражения для констант равновесия каждой из данных систем.

80. Определите, в каком направлении в основном протекает обратимая химическая реакция  $\text{Fe}_3\text{O}_4_{\text{тв}} + \text{CO}_{\text{г}} \leftrightarrow 3\text{FeO}_{\text{тв}} + \text{CO}_2_{\text{г}}$  при стандартных

условиях (298K), если  $\Delta G$  реакции составляет + 24,2кДж. Каких веществ (исходных или продуктов реакции) больше в системе при данных условиях.

## 5. Химические системы

### 5.1. Способы выражения концентрации растворов

Растворы – это твердая или жидкая гомогенная система, состоящая из двух или более компонентов, относительные количества которых изменяются в широких пределах.

Под растворами мы будем понимать только жидкие истинные растворы, особенностью которых является то, что растворенное вещество находится в растворителе в виде молекул или ионов.

Таким образом, раствор есть многокомпонентная система, состоящая из растворенного вещества и растворителя, а также продуктов их взаимодействия.

Для того чтобы приготовить какой-либо раствор, необходимо знать соотношения растворенного вещества и растворителя, которое выражается концентрацией раствора.

Концентрация раствора может быть задана различными способами. Наиболее часто используются следующие:

1. массовая доля растворенного вещества (процентная концентрация);
2. молярная концентрация (молярность раствора);
3. молярная концентрация эквивалента (нормальность раствора);
4. моляльная концентрация (моляльность раствора).

Процентная концентрация показывает массовое содержание вещества, приходящееся на 100 массовых единиц раствора, в процентах или долях единицы:

$$W_s = m_s \cdot 100\% / m; \quad 5-1$$

где  $W_s$  - массовая доля растворенного вещества (%-я концентрация);  $m_s$  - масса растворенного вещества;  $m$  - общая масса раствора.

Например. 5%-й раствор какого-либо вещества означает, что в 100 массовых единицах раствора (г, кг) содержится 5 массовых единиц вещества и 95 массовых единиц растворителя.

Пример. Для заливки кислотного аккумулятора используется 36%-й раствор серной кислоты. В продаже имеется 96% раствор. Сколько мл 96% раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и воды нужно взять для приготовления 5л 36% раствора?

Решение. Необходимо помнить, что масса раствора численно не равна объему его т.к. растворы различной концентрации имеют различную плотность. В справочнике нужно найти плотность 36%-го и 96%-го растворов  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Плотность равна, соответственно,  $1,28\text{г/см}^3$  и  $1,84\text{г/см}^3$ . Определяем массу 5л 36%-го раствора:

$$m = V \cdot \rho,$$

где:  $m$  – масса раствора (г, кг);  $V$  – объем раствора ( $\text{см}^3$ ,  $\text{дм}^3$ );  $\rho$  – плотность раствора, ( $\text{г/см}^3$ ,  $\text{кг/дм}^3$ )

$$m = 5000 \cdot 1,28 = 6400\text{г}.$$

Определяем содержание чистой серной кислоты в этом растворе, исходя из определения процентной концентрации, для чего составляет пропорцию:

100г р-ра содержат 36г  $\text{H}_2\text{SO}_4$

6400г р-ра содержат Xг  $\text{H}_2\text{SO}_4$

$$X = \frac{6400 \cdot 36}{100} = 2304\text{г}.$$

Рассчитываем, в каком количестве 96%-го раствора содержится 2304г  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (исходя из определения процентной концентрации), для чего составляем такую пропорцию:

100 г р-ра содержат 96г  $\text{H}_2\text{SO}_4$

X г р-ра содержат 2304г  $\text{H}_2\text{SO}_4$

$$x = \frac{100 \cdot 2304}{96} = 2400\text{г}.$$

От массовых единиц переходим к объемным, поскольку кислоту удобнее отмерять объемом, а не взвешивать:

$$V = m/\rho; V = 2400/1,84 = 1343\text{мл} = 1,343\text{л}.$$

$$V_{\text{воды}} = V_{\text{р-ра}} - V_{\text{в-ва}} = 5,00 - 1,343 = 3,657\text{л}$$

Таким образом, для приготовления 5л 36% раствора нужно с помощью мерной посуды отмерить 3,657л воды, затем 1,343л 96%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и осторожно влить кислоту в воду.

Молярная концентрация выражается числом молей растворенного вещества в одном литре раствора и может быть выражена формулой

$$C_M = \frac{m}{Mr \cdot V} \quad 5-2$$

где  $m$  – масса вещества (г, кг),  $Mr$  – молярная масса вещества, (г/моль, кг/моль)  $V$  – объем раствора (мл, л).

Молярная концентрация обозначается буквой  $M$ . Например, запись 2М КОН означает, что раствор едкого кали двумолярен, его концентрация равна 2 моль/л или в одном литре раствора содержится 2  $(39+16+1) = 112\text{г}$  КОН.

Применяют децимолярный (0,1М), сантимольярный (0,01М) и миллимолярный (0,001М) растворы.

Пример. В щелочных химических источниках тока (ХИТ) с цинковым анодом используется в качестве электролита 7М (7 моль/л) раствор едкого кали (КОН). Рассчитать, какое количество едкого кали потребуется для приготовления трех литров такого раствора, если плотность его равна  $1,29\text{г/см}^3$

Решение. Раствор с концентрацией 7М (7 моль/л) означает, что в 1л раствора содержится 7 моль (г/моль) КОН, т.е.,  $7(39+16+1) = 392\text{г}$ . Следовательно, для приготовления трех литров такого раствора нужно взять  $392 \cdot 3 = 1176\text{г} = 1,176\text{кг}$  КОН. Определяем количество воды. Известно, что в 1л раствора содержится 392г КОН. Можно найти массу 1л раствора с данной концентрацией, используя соотношение

$$m_{\text{р-ра}} = \rho \cdot V$$

$$m_{\text{р-ра}} = 1,290 \cdot 1000 = 1290\text{г}$$

$$\text{масса трех литров: } 1290 \cdot 3 = 3870\text{г} = 3,87\text{кг}$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = 3,87 - 1,176 = 2,694\text{кг} \quad m_{\text{H}_2\text{O}} = V_{\text{H}_2\text{O}} = 2,694\text{л}$$

Ответ: Для приготовления 3л 7М раствора едкого кали для заправки щелочного аккумулятора требуется 1,176кг КОН и 2,694л H<sub>2</sub>O.

Молярная концентрация эквивалента (нормальность раствора) выражается числом грамм-эквивалентов растворенного вещества в 1л раствора и может быть выражена формулой

$$C_n = \frac{m}{\Xi \cdot V} \quad 5-3$$

Где  $m$  – масса в-ва (г, кг),  $\Xi$  – эквивалентная масса растворенного в-ва (г-экв., кг-экв),  $V$  – объем раствора, (л).

Грамм-эквивалентом (г-экв.) вещества называется количество его, химически эквивалентное (равное, одинаковое по валентности) в данной реакции 1г-атому (или 1г-иону) водорода.

$$\text{Эквивалентная масса кислоты} = \frac{M}{\text{ОСНОВНОСТЬ}}$$

где:  $M$  - молекулярная масса кислоты; основность - количество ионов водорода в кислоте.

$$\text{Например: г-экв. H}_2\text{SO}_4 = \frac{98}{2} = 49\text{г/экв};$$

$$\text{Эквивалентная масса основания} = \frac{M}{V_{Me}}$$

где:  $M$  – молекулярная масса основания;  $V_{Me}$  - валентность металла.

$$\text{Например: г-экв. Cu(OH)}_2 = \frac{98}{2} = 49\text{г/экв};$$

$$\text{Эквивалентная масса соли} = \frac{M}{V_{Me} \cdot n_{Me}}$$

где:  $M$  – молярная масса соли;  $V_{Me}$  – валентность металла;  $n_{Me}$  – число атомов металла в данном соединении.

$$\text{Например: г-экв. Al}_2(\text{SO}_4)_3 = \frac{342}{3 \cdot 2} = 57\text{г/экв}$$

Пример. Определите нормальность раствора сульфата железа(III), если в 300 миллилитрах раствора содержится 32,44г Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

Решение. Эквивалентная масса  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = \frac{400}{3 \cdot 2} = 66,7 \text{ г/экв.}$  Нормальность раствора рассчитывается по формуле (5-3)

$$C_n = \frac{32,44}{66,7 \cdot 0,3} = 1,62 \text{ г-экв./л}$$

Моляльная концентрация показывает количество молей вещества, приходящееся на 1000г (1кг) растворителя и может быть рассчитана по формуле

$$C_m = \frac{m \cdot 1000}{M_r \cdot L} \quad (5-4)$$

Где  $m$  – масса растворенного в-ва;  $M_r$  – молярная масса вещества (г);  $L$  – масса растворителя (г)

## 5.2. Физико-химические свойства растворов

Свойства разбавленных растворов могут быть разбиты на два типа:

а - зависящие от природы растворяемого вещества и растворителя (цвет, плотность и др.);

б - зависящие только от количества растворенных молекул или ионов (отдельных частиц), т. е. от концентрации раствора.

Различие в свойствах растворов обусловлено тем, что при растворении уменьшается концентрация молекул растворителя, т.к. в нем распределены молекулы другого вещества.

К свойствам, называемым общими свойствами растворов, относятся осмотическое давление, давление пара раствора, замерзание и кипение растворов.

## 5.3 Осмос

Осмос - это односторонняя диффузия растворителя из раствора через полупроницаемую перегородку, разделяющую раствор и чистый растворитель или два раствора различной концентрации.

Полупроницаемость - это способность некоторых пленок пропускать через имеющиеся поры мелкие частицы молекулы растворителя и не пропускать более крупные молекулы растворенного вещества или гидратированные ионы.

Полупроницаемые пленки могут быть натуральными - животного и растительного происхождения (стенки кишок, мочевого пузыря, растительные ткани и т. д.) и искусственными (пергаментная бумага, целлофан, пленки коллодия, осадочные мембраны, приготовляемые с помощью химических реакций обмена).

Давление, которое оказывают молекулы растворенного вещества на границу между растворителем и раствором и на стенки сосуда, в котором находится раствор, называется осмотическим. Это давление идентично давлению газов, и для его расчета можно использовать газовые законы, в том числе уравнение Клайперона-Менделеева:

$$PV = nRT, \quad 5-4$$

где: P - осмотическое давление; V - объем раствора; n - число моль растворенного вещества; R - универсальная газовая постоянная. Преобразуя ур. 5-4:

$$P = \frac{n}{V}RT; n = \frac{m}{M}$$

где: m - масса, г; M - молекулярная масса, г/моль, тогда:

$$P = \frac{mRT}{M \cdot V} \quad 5-5$$

Согласно закону Вант - Гоффа осмотическое давление разбавленного раствора прямо пропорционально молярной концентрации вещества и температуре:

$$P_{осм} = C_M RT \quad 5-6$$

где: C<sub>м</sub> – молярная концентрация, моль/л; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура (T = 273+t<sup>0</sup>C).

Величина газовой постоянной R выбирается в зависимости от того, в каких единицах выражается осмотическое давление:

$$\left( 0,082 \frac{\text{л} \cdot \text{атм}}{\text{град} \cdot \text{моль}}; 62,36 \frac{\text{л} \cdot \text{мм.рт.ст.}}{\text{град} \cdot \text{моль}}; 8,31 \frac{\text{л} \cdot \text{кПа}}{\text{град} \cdot \text{моль}} \right)$$

Так как молярная концентрация – это отношение массы вещества к молекулярной массе, приходящееся на 1л раствора, уравнение 5-6 можно записать в следующем виде:

$$P_{\text{осм}} = \frac{m}{M} RT, \quad 5-7$$

где:  $m$  - масса вещества, г;  $M$  – молекулярная масса, г/моль.

Пример. Определить осмотическое давление раствора, в литре которого содержится 68,4г сахара ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ ) при  $27^{\circ}C$ .

Решение. Для подсчета величины осмотического давления используем уравнение Вант - Гоффа (5-2):

$$m = 68,4\text{г}; M_{C_{12}H_{22}O_{11}} = 12 \cdot 12 + 1 \cdot 22 + 16 \cdot 11 = 342\text{г/моль};$$

$$R = 0,082\text{л} \cdot \text{атм/моль} \cdot \text{град}; T = 273 + 27^{\circ} = 300\text{К};$$

$$P_{\text{осм}} = \frac{68,4}{342} \cdot 0,082 \cdot 300 = 4,92\text{атм}.$$

Пример. Сколько моль неэлектролита должен содержать литр раствора, чтобы его осмотическое давление при  $0^{\circ}C$  равнялось 1 атмосфере?

Решение. Используем уравнение Вант - Гоффа (5-7):

$$P_{\text{осм}} = 1\text{атм}; R = 0,082\text{л} \cdot \text{атм/град} \cdot \text{моль}; t = 273 + 0 = 273\text{К};$$

$$C_M = \frac{1}{0,082 \cdot 273} = 0,044\text{моль/л}.$$

Пример. Раствор, в 100мл которого находится 2,30г вещества, обладает при  $25^{\circ}C$  осмотическим давлением, равным 618,5кПа. Определить молекулярную массу вещества.

Решение. Для расчета используем уравнение 5-3:  $m=2,3\text{г}$ ,  $P=618,5\text{кПа}$ ;  $T=25+273=298\text{К}$ ;  $V=100\text{мл}=0,1\text{л}$ ;  $R=8,31\text{л} \cdot \text{кПа/моль} \cdot \text{К}$ ;

$$M = \frac{2,3 \cdot 8,31 \cdot 298}{618,5 \cdot 0,1} = 92\text{г/моль}$$

#### 5.4. Давление пара разбавленных растворов неэлектролитов

Давление пара, находящегося в равновесии с жидкостью, называется давлением насыщенного пара, и для каждой данной температуры - величина вполне определенная. С повышением температуры давление пара возрастает.

Растворение какого-либо вещества затрудняет испарение растворителя. Давление пара раствора всегда ниже давления насыщенного пара чистого

растворителя. Понижение давления пара объясняется тем, что поверхность раствора частично занята нелетучими и неиспаряющимися молекулами растворенного вещества, которые сольватируются растворителем и тем самым уменьшают его тенденцию к переходу в состояние пара. Относительное понижение давления пара растворителя над раствором неэлектролита не зависит от его природы, а зависит от частичной (мольной) концентрации раствора. Закон сформулирован Раулем

1-й закон Рауля: Величина относительного понижения давления пара раствора прямо пропорциональна мольной доле растворенного вещества.

Мольная доля растворенного вещества - это отношение числа моль растворенного вещества к числу моль раствора.

Математически закон может быть записан следующим образом:

$$\frac{P^0 - P}{P^0} = \frac{n}{n + N} \quad 5-8$$

где:  $P^0$  – давление пара чистого растворителя;  $P$  – давление пара раствора;  $n$  – количество моль растворенного вещества;  $N$  – количество моль растворителя.

Количество моль определяется как отношение массы вещества к его молекулярной массе.  $P^0 - P = \Delta P$ , поэтому иногда формулу записывают в виде:

$$\frac{\Delta P}{P^0} = \frac{n}{n + N}$$

Пример. Вычислить давление пара раствора, содержащего 45г глюкозы  $C_6H_{12}O_6$  в 720г воды при  $25^{\circ}C$ . Давление пара воды при  $25^{\circ}C$  составляет 23,76 мм.рт.ст. (3,166кПа).

Решение. Для решения используем формулу I закона Рауля (ур. 5-8) Вычислим мольную долю (т. е. количество моль) растворенного вещества глюкозы

$$n = \frac{m}{M}$$

где:  $m$  - масса глюкозы 45 г;  $M$  - молекулярная масса глюкозы;

$M = 12 \cdot 6 + 1 \cdot 12 + 16 \cdot 6 = 180$  г/моль;

$$n = \frac{45}{180} = 0,25 \text{ моль}$$

Вычислим мольную долю растворителя:

$$N = \frac{m_2}{M_2}$$

где:  $m_2$  - масса растворителя ( $\text{H}_2\text{O}$ ) – 720г;  $M_2$  – молекулярная масса воды  $1 \cdot 2 + 16 = 18$  г /моль;

$$N = \frac{720}{18} = 40 \text{ моль}$$

Подставим найденные значения в уравнение 5-8:

$$P = 23,76 - 23,7 \frac{0,25}{40 + 0,25} = 23,61 \text{ мм.рт.ст. или:}$$

$$P = 3,166 - 3,166 \frac{0,25}{40 + 0,25} = 3,14 \text{ кПа}$$

Пример При  $25^\circ\text{C}$  давление насыщенного пара воды составляет 3,166кПа (23,75 мм.рт.ст.). Найти при той же температуре давление насыщенного пара над 5%-ым водным раствором карбамида (мочевины)  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ .

Решение. Для расчета используем I закон Рауля (ур.5-8). Вычислим мольную долю растворенного вещества - карбамида:  $n = m/M$

В данном случае количество вещества представлено 5% раствором. Это значит, что в 100г раствора содержится 5г вещества и 95г воды.

$M$  - молекулярная масса карбамида = 60,05 г/моль;

$$n = \frac{5}{60,05} = 0,083 - \text{количество моль карбамида;}$$

$$N = \frac{95}{18,05} = 5,272 - \text{количество моль воды.}$$

Подставим эти значения в формулу (5-8):

$$P = 3,166 - 3,166 \frac{0,083}{5,272 + 0,083} = 3,119 \text{ кПа}$$

### 5.5. Температуры кипения и замерзания растворов неэлектролитов

Растворы закипают при температуре, превышающей температуру кипения чистых растворителей, и замерзают при температуре, лежащей ниже точки замерзания (кристаллизации) растворителей. Это связано с тем, что любая

жидкость кипит и замерзает (кристаллизуется) при температуре, при которой давление ее насыщенного пара достигает внешнего давления. А поскольку давление насыщенного пара над раствором меньше давления пара над чистым растворителем (I закон Рауля), то растворы закипают и замерзают при температурах, когда давление паров достигает нормального, т.е. 101,3кПа (760мм рт.ст., или 1атм).

Разность между температурами кипения и замерзания (кристаллизации) чистого растворителя и раствора называется повышением температуры кипения и понижением температуры замерзания и обозначается  $\Delta t$ .

Раулем было установлено, что изменение температуры кипения и замерзания по сравнению с чистым растворителем зависит от количества вещества, содержащегося в данном растворе. Этот закон получил название II закона Рауля: Повышение температуры кипения или понижение температуры замерзания прямопропорционально моляльной концентрации вещества:

$$\Delta t_{\text{зам}} = K_{\text{кр}} C_{\mu} \quad 5-9$$

$$\Delta t_{\text{кип}} = K_{\text{э}} C_{\mu} \quad 5-10$$

где:  $K_{\text{э}}$  - эбулиоскопическая константа;  $K_{\text{кр}}$  - криоскопическая константа;  $C_{\mu}$  - моляльная концентрация раствора.

Эбулиоскопическая константа ( $K_{\text{э}}$ ) - величина, показывающая, на сколько градусов выше закипает одномоляльный раствор данного неэлектролита по сравнению с чистым растворителем.

Криоскопическая константа ( $K_{\text{кр}}$ ) - величина, показывающая, на сколько градусов одномоляльный раствор данного неэлектролита замерзает ниже, чем чистый растворитель.

Эбулиоскопическая и криоскопическая константы характеризуют собой растворитель, а не растворенное вещество.

Уравнение 5-9 находит практическое применение для расчета при приготовлении антифризов - жидкостей с пониженной температурой замерзания, применяемых в системе охлаждения автомобилей и тракторов, как антиобледенительные жидкости в авиации и космической технике Наибольшим

распространением пользуются антифризы, приготовленные на основе двухатомного спирта - этиленгликоля  $C_2H_4(OH)_2$

Пример. Рассчитать, какое количество этиленгликоля нужно добавить к 10 литрам воды, чтобы получить антифриз с температурой замерзания минус  $30^\circ C$ ?

Решение. Расчет ведем по формуле (5-9), в которой  $C_\mu$  показывает количество моль вещества, приходящегося на 1000г растворителя, поэтому

$$C_\mu = \frac{m}{M} 1000$$

где  $m$  - количество растворенного вещества в г;  $M$  - молекулярная масса этиленгликоля, равная 62 г/моль.

Количество растворителя, к которому добавляется этиленгликоль, обозначаем  $L$ .  $L = 10000$  мл (г);  $K_{кр} = 1,86$  (см. приложение IV). Тогда формула 5-9 примет вид:

$$\Delta t = K_{кр} \frac{m \cdot 1000}{M \cdot L};$$

$$m = \frac{\Delta t_{зам} \cdot M \cdot L}{K \cdot 1000};$$

$$m = \frac{30 \cdot 62 \cdot 10}{1,86 \cdot 1} = 10000 \text{ г} = 10 \text{ кг}$$

Пример. При какой температуре будет замерзать 50%-й водный раствор ацетона?

Решение. Для расчета используем формулу 5-9:

$$t_{зам} = 0^\circ - \Delta t_{зам},$$

$$\Delta t = K_{кр} \cdot C_\mu; \quad \Delta t_{зам} = \frac{k \cdot m \cdot 10000}{M \cdot L}$$

Следует перейти от 50%-го раствора к моляльному:

50%-й раствор показывает, что в нем на 50г воды приходится 50г ацетона  $(CH_3)_2CO$ , следовательно:

$$m = 50 \text{ г}; M = (12 + 1 \cdot 3) \cdot 3 + 12 + 16 = 58 \text{ г}; L = 50 \text{ г};$$

$$\Delta t = \frac{1,86 \cdot 50 \cdot 1000}{58 \cdot 50} = 32$$

$$t_{зам} = 0 - 32 = -32^\circ C.$$

## 5.6. Свойства разбавленных растворов электролитов

Растворы электролитов существенно отличаются от растворов неэлектролитов по электрической проводимости, что приводит к отклонениям от законов Рауля и Вант-Гоффа на некоторую величину  $i$ , названную изотоническим коэффициентом:

$$i = \frac{\Delta P_{\text{осм.прак}}}{\Delta P_{\text{осм.т.еор}}} = \frac{\Delta t_{\text{зам.прак}}}{\Delta t_{\text{зам.т.еор}}} = \frac{\Delta t_{\text{кип.прак}}}{\Delta t_{\text{кип.т.еор}}} \quad 5-11$$

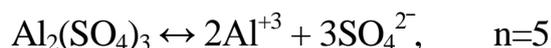
Повышенное осмотическое давление, значительно большее понижение температур замерзания и повышение температур кипения в растворах электролитов, по сравнению с расчетным, объясняется теорией электролитической диссоциации, связано с распадом электролитов на ионы и зависит от степени диссоциации электролита  $\alpha$ :

$$\alpha = \frac{i-1}{n-1} \quad 5-12$$

где:  $i$  - изотонический коэффициент;  $n$  - число ионов, на которые диссоциирует данный электролит.

В растворах электролитов часть молекул диссоциирована на ионы, вследствие чего число частиц в растворе электролита больше, чем в растворе неэлектролита той же концентрации.

Например, вещества диссоциируют по уравнениям;



Таким образом, для растворов электролитов законы Вант-Гоффа и Рауля запишутся следующим образом:

$$P_{\text{осм}} = C_{\text{М}}RT \cdot i; \quad 5-13$$

$$\Delta t_{\text{зам}} = K_{\text{кр}} C_{\text{μ}} \cdot i; \quad 5-14$$

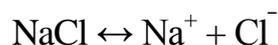
$$\Delta t_{\text{кип}} = K_{\text{э}} C_{\text{μ}} \cdot i; \quad 5-15$$

где:  $C_{\text{М}}$  - молярная концентрация, моль/л;  $C_{\text{μ}}$  - моляльная концентрация, моль/1000г растворителя;  $R$  - универсальная газовая постоянная (величина зависит от единиц измерения давления);  $T$  - температура, К;  $K_{\text{кр}}$ ,  $K_{\text{э}}$  -

эбулиоскопическая и криоскопическая константы;  $i$  - изотонический коэффициент.

Пример. Определить температуру замерзания 10%-го водного раствора поваренной соли (хлорида натрия).

Решение. Хлорид натрия является электролитом, диссоциирующим по уравнению:



Для расчета используется уравнение 5-14:

$$\Delta t = K_{\text{кр}} \frac{m \cdot 1000 \cdot i}{M \cdot L}$$

Следует перейти от массовой доли растворенного вещества (10%-й раствор) к моляльной концентрации, используемой в законе Рауля. 10% раствор показывает, что на 100г раствора приходится 10г хлорида натрия, следовательно, воды будет 90г. Тогда:

$$m_{\text{NaCl}} = 10\text{г}; L_{\text{H}_2\text{O}} = 90\text{г}; M_{\text{NaCl}} = 23 + 35,5 = 58,5\text{г/моль}; K_{\text{H}_2\text{O}} = 1,86;$$

$$n = 2; \alpha = 83\% = 0,83.$$

Из уравнения 5-12 найдем  $i$ . Подставив значение  $i$  в уравнение 5-14, находим

$$\Delta t_{\text{зам}} = \frac{1,86 \cdot 10 \cdot 1000(0,83 \cdot 2 - 0,83 + 1)}{58,5 \cdot 90} = 6,46^\circ\text{C}$$

Пример. Раствор, содержащий 120г каустической соды (NaOH) в 1000г воды, кипит при температуре  $102,65^\circ\text{C}$ . Вычислить степень диссоциации NaOH в этом растворе.

Решение. Для расчета следует использовать уравнение 5-15. NaOH в растворе диссоциирует по уравнению:



Изотонический коэффициент  $i$  можно найти из формулы:

$$i = \frac{\Delta t_{\text{кип.прак.}}}{\Delta t_{\text{кип.т.теор.}}}; \quad \Delta t = K_3 C_{\mu} i = \frac{K \cdot m \cdot 1000}{M \cdot L} \cdot i$$

Имеем следующие данные:

$$\Delta t_{\text{кип.прак.}} = 2,5^\circ\text{C}; m = 120\text{г}; M = 40\text{г}; n = 2; K_3 = 0,52$$

Расчет:

$$\Delta t_{\text{кип.теор}} = \frac{0,52 \cdot 120 \cdot 1000}{40 \cdot 1000} = 1,56$$

$$i = \frac{2,56}{1,56} = 1,69$$

$$\alpha = \frac{1,69 - 1}{2 - 1} = 0,69 = 69\%$$

Иногда концентрация раствора выражается через плотность, например, когда речь идет о приготовлении электролита для заправки аккумуляторов.

Пример. Определить, при какой температуре будет замерзать электролит для заправки кислотного аккумулятора, если плотность его  $1,25 \text{ г/см}^3$ ?

Решение. Для заправки кислотного аккумулятора (наиболее распространенного в практике) используется водный раствор серной кислоты. Из справочника определяем, что данной плотности соответствует массовая доля раствора, равная 36%. Серная кислота – это электролит, который диссоциирует по уравнению:



Степень диссоциации  $\alpha$  серной кислоты определяем по данным в приложении V.

Для расчета температуры замерзания нужно использовать уравнения 5-14 и 5-12:

$$K_{\text{кр}} C_{\mu} = \frac{K_{\text{кр}} \cdot m \cdot 1000 \cdot i}{M \cdot L};$$

$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1}$$

Подставим данные и получим ответ на поставленный вопрос.

### Контрольные вопросы

81. В никель-цинковом аккумуляторе используется 7-молярный раствор гидроксида калия (KOH). Сколько нужно вещества и воды для приготовления 5л такого раствора? Определите температуру кристаллизации электролита.

82. В щелочном аккумуляторе используется раствор гидроксида калия (KOH) с плотностью  $1,21\text{г/см}^3$ . Сколько едкого кали и воды необходимо для приготовления 2л такого раствора. Определите температуру кипения электролита.

83. Дайте характеристику молярной концентрации эквивалента (нормальной концентрации) раствора. Рассчитайте, сколько мл 96% серной кислоты (плотностью  $1,84\text{г/см}^3$ ) потребуется для приготовления 5л децинормального (0,1N) раствора? Определите температуру замерзания раствора.

84. Имеется раствор, содержащий 265г кальцинированной соды в 5 литрах раствора (плотность раствора  $1,1\text{г/см}^3$ ). Какова нормальная концентрация (нормальность) этого раствора? Определите температуру кипения раствора.

85. При растворении 9г технического карбоната калия в воде получили 1л децинормального (0,1N) раствора  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Сколько процентов примесей содержал образец? Определите осмотическое давление раствора при  $T=298\text{K}$ , если  $R=8,31\text{л}\cdot\text{кПа/моль}\cdot\text{K}$

86. Имеется 10л раствора серной кислоты плотностью  $1,1\text{г/см}^3$ . Сколько 96% серной кислоты (плотностью  $1,84\text{г/см}^3$ ) нужно добавить, чтобы получить раствор плотностью  $1,28\text{г/см}^3$ , необходимый для заправки кислотного аккумулятора? Определите температуру кристаллизации электролита.

87. Раствор серной кислоты плотностью  $1,06\text{г/см}^3$  необходимо концентрировать путем упаривания до плотности  $1,27\text{г/см}^3$ . В каких объемных отношениях должны находиться исходный раствор и вода, подлежащая удалению? Сколько литров исходного раствора следует взять и сколько воды удалить, чтобы получить два литра раствора плотностью  $1,27\text{г/см}^3$ ?

88. Какой раствор обладает большим осмотическим давлением: содержащий в одном литре 18г глюкозы  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  или содержащий в одном литре 18г формалина  $\text{CH}_2\text{O}$ ? Дайте мотивированный ответ.

89. В одном литре первого раствора содержится 9г глюкозы, в одном литре второго - 17,1г сахара  $C_{12}H_{22}O_{11}$ . Изотоничны ли эти растворы, т. е. имеют ли они одинаковое осмотическое давление?

90. Определить температуру кипения и замерзания 10%-го раствора сахара  $C_{12}H_{22}O_{11}$  в воде.

91. Сколько этиленгликоля  $C_2H_4(OH)_2$  необходимо взять на 10л воды для приготовления антифриза, замерзающего при температуре - 40°C?

92. Для приготовления антифриза на 20л воды взято 6л глицерина  $C_3H_5(OH)_3$ . Чему приблизительно равна температура замерзания приготовленного антифриза? Плотность глицерина равна 1,2г/см<sup>3</sup>.

93. Дороги зимой посыпают поваренной солью для облегчения удаления наледи. Почему это происходит? Определите температуру замерзания 5%-го водного раствора хлорида натрия, нитрита натрия. Какую соль на ваш взгляд целесообразней использовать для борьбы с гололедом?

94. При растворении 10,1г нитрата калия в 100г воды температура замерзания понизилась на 3,01°C. Определить степень диссоциации нитрата калия в растворе.

95. Низкозамерзающая охлаждающая жидкость ДВС представляет 50% раствор этиленгликоля ( $C_2H_4(OH)_2$ ) с водой. Определите температуру замерзания этого раствора.

96. Нитрит натрия ( $NaNO_2$ ) используется в качестве ингибитора коррозии в нейтральных средах. При какой температуре будет закипать 15%-й раствор этой соли? Где можно использовать это вещество кроме как для защиты от коррозии?

97. Раствор, содержащий 120г едкого натра ( $NaOH$ ) в 500г воды, кипит при 105,3°C. Определить степень диссоциации ( $\alpha$ ) этого раствора.

98. Этилцеллозольв (моноэтиловый эфир этиленгликоля  $H_2ONCH_2OC_2H_5$ ) используют в качестве противообледенительной присадки, предотвращающей образование кристаллов льда в реактивных топливах, эксплуатируемых при низких температурах. Сколько нужно этилцеллозольва добавить к 30л топлива (если воды в топливе 0,005%), чтобы его можно было эксплуатировать при

температуре – 60°C ( $\rho_{\text{топлива}} = 0,845\text{г/см}^3$ ). Сколько это составит процентов от массы топлива? Этилцеллозольв - это бесцветная прозрачная жидкость ( $\rho = 0,93\text{г/см}^3$ ).

99. В качестве ингибитора для защиты от коррозии используется 15% водный раствор нитрита натрия ( $\text{NaNO}_2$ ). Определите температуру замерзания и кипения этого раствора.

100. Нитрит натрия применяют в качестве ингибитора коррозии в нейтральных средах. Можно его добавлять в воду для увеличения температуры кипения. Сколько надо добавить нитрита натрия на 1л воды, чтобы повысить температуру кипения на 5°C? Возможно ли это?

### 3.6. Гидролиз солей

Гидролиз - это процесс разложения водой веществ, составные части которых в этом процессе соединяются с составными частями воды. Гидролизу подвергаются как неорганические, так и органические вещества.

Из неорганических веществ можно рассматривать гидролиз солей на примере удобрений, т.к. в результате этого процесса возможен преждевременный выход из строя машин и оборудования, соприкасающихся с удобрениями. Так, например, при образовании вследствие гидролиза кислой среды существенно увеличивается скорость коррозии стали – основного конструкционного металла.

При высокой степени увлажнения подвергается гидролизу и электрическая изоляция, представляющая собой различные органические соединения. В результате возможно выделение продуктов кислого характера, также снижающих надежность и долговечность работы электрооборудования.

#### 3.6.1. Ионное произведение воды. Водородный показатель.

Химически чистая вода - слабый электролит. Это значит, что молекула воды в небольшой степени диссоциирует на ионы: или упрощенно:



Произведение концентрации ионов  $[H^+]$  и  $[OH^-]$  выраженных в г-ионах/л при данной температуре есть величина постоянная не только для воды, но и для водных растворов солей, кислот и щелочей. Эта величина называется ионным произведением воды и обозначается через  $K_{H_2O}$ :

$$K_{H_2O} = [H^+][OH^-] = 10^{-14} \text{ г-ион/л} \quad 6-2$$

где:  $[H^+]$  – концентрация ионов водорода;  $[OH^-]$  – концентрация гидроксид-ионов (ионов гидроксила).

Для чистой воды концентрация ионов водорода равна концентрации ионов гидроксила, т. к. при диссоциации из одной молекулы воды образуется один  $H^+$  и один  $OH^-$ . Следовательно, концентрация этих ионов (при  $22^\circ C$ ), выраженная в грамм-ионах на 1 литр, составит:

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}. \quad 6-3$$

т.е. в 1л чистой воды при  $22^\circ C$  содержится  $10^{-7}$  г-иона водорода и  $10^{-7}$  г-иона гидроксила. Если к чистой воде добавить кислоту, то концентрация ионов водорода увеличится и  $[H^+]$  будет  $>10^{-7}$ , а  $[OH^-] <10^{-7}$ . И наоборот, если к воде добавить щелочь, то увеличится концентрация ионов гидроксила и тогда  $[H^+]$  будет  $<10^{-7}$ , а  $[OH^-] >10^{-7}$ . Однако как бы ни менялись  $[H^+]$  и  $[OH^-]$ , их произведение при  $22^\circ C$  всегда остается равным  $10^{-14}$ .

Степень кислотности и степень щелочности растворов обычно оценивают значением концентрации катионов водорода  $H^+$  и обозначают  $[H^+]$ .

Если  $[H^+] = 10^{-7}$  г-ион/л, - среда нейтральная; если  $[H^+] > 10^{-7}$  г-ион/л, - среда кислая; если  $[H^+] < 10^{-7}$  г-ион/л., то среда щелочная.

Для удобства пользования был принят водородный показатель среды, равный отрицательному логарифму концентрации ионов водорода. Он обозначается рН и служит для характеристики реакции растворов (среды):

$$pH = - \lg [H^+] \quad 6-4$$

Таким образом, нейтральный раствор имеет  $pH = 7$ ; кислый –  $pH < 7$ ; щелочной –  $pH > 7$ .

Например, если раствор имеет  $pH = 7$  – реакция (среда) его нейтральная; если  $pH$  раствора равен 4 – реакция его (среда) кислая;  $pH = 9$  – реакция (среда) щелочная.

По аналогии с уравнением 6-4 концентрацию  $OH^-$  ионов можно выразить через гидроксильный показатель  $pOH$ :

$$pOH = - \lg [OH^-]. \quad 6-5$$

На практике характеристика среды определяется по изменению окраски индикаторов. Это качественное определение характера среды; в этом случае значение  $pH$  можно определить только ориентировочно: больше или меньше 7. Количественное определение  $pH$  осуществляется с помощью универсального индикатора или универсальной индикаторной бумаги, имеющей различную окраску при разных значениях  $pH$ . Более точно  $pH$  можно измерить приборами  $pH$ -метрами или иономерами различных марок.

Растворимые соли являются электролитами. Многие из них при растворении в воде изменяют  $pH$  среды, закисляя или защелачивая ее вследствие взаимодействия с водой. Явление это называется гидролизом. Итак, гидролиз соли - химическое взаимодействие ионов соли с молекулами воды, сопровождающееся, как правило, изменением  $pH$  раствора и образованием малодиссоциируемого соединения (слабого электролита).

Гидролиз солей протекает в тех случаях, когда в результате реакции образуются нерастворимые, летучие, малодиссоциирующие соединения или ионы.

### 3.6.2. Типы солей

Различают четыре типа солей в зависимости от природы оснований и кислот, образующих соль. Есть кислоты и основания слабые и сильные, что определяется степенью или константой диссоциации. Чем меньше степень или константа диссоциации, тем слабее электролит. Константы и степени диссоциации приведены в приложении V и VI.

При гидролизе необходимо учитывать природу катионов и анионов, а также их поляризующее влияние на воду. Как правило, гидролизуется ион, принадлежащий слабому электролиту. Следует обратить внимание на правильное написание уравнений гидролиза солей слабых многокислотных оснований. Эти соли гидролизуются по ступеням соответственно ступенчатой диссоциации (приложение V и VI).

### 3.6.3. Составление уравнения реакций гидролиза солей

Уравнения реакций гидролиза солей следует составлять в такой последовательности:

- 1) уравнение диссоциации соли;
- 2) сокращенное ионное уравнение гидролиза, характеризующее взаимодействие с водой иона соли, принадлежащее слабому электролиту;
- 3) полное ионное уравнение гидролиза;
- 4) молекулярное уравнение.

Пример. Записать уравнение гидролиза соли сульфида натрия  $\text{Na}_2\text{S}$ .  
Определить качественное значение pH.

Решение. Соль образована слабой кислотой  $\text{H}_2\text{S}$  и сильным основанием  $\text{NaOH}$ , поэтому гидролизуется ион  $\text{S}^{2-}$ . Гидролиз будет протекать преимущественно по первой ступени:

- 1)  $\text{Na}_2\text{S} \leftrightarrow 2\text{Na}^+ + \text{S}^{2-}$ ;
- 2)  $\text{S}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HS}^- + \text{OH}^-$
- 3)  $2\text{Na}^+ + \text{S}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HS}^- + \text{OH}^-$
- 4)  $\text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NaHS} + \text{NaOH}$

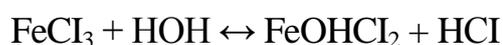
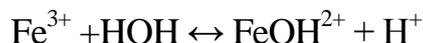
Идет накопление ионов  $\text{OH}^-$ , следовательно, среда щелочная,  $\text{pH} > 7$ .

При гидролизе образуется кислая соль, до образования кислоты гидролиз практически не протекает.

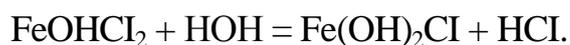
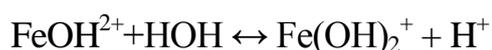
Пример. Записать уравнение гидролиза хлорида железа (III)  $\text{FeCl}_3$ .  
Определить качественное значение pH.

Решение. Соль образована слабым основанием  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и сильной кислотой  $\text{HCl}$ , гидролизом будет ион  $\text{Fe}^{3+}$ . Гидролиз будет протекать в две ступени:

Первая ступень:



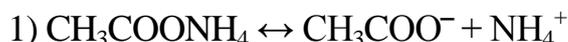
Вторая ступень:



При гидролизе идет накопление ионов  $\text{H}^+$  и образование соляной кислоты, поэтому среда кислая,  $\text{pH} < 7$ . Продуктом гидролиза являются основные соли. Практически гидролиз этой соли до образования основания (т.е. по третьей ступени) не протекает.

Пример. Записать уравнение гидролиза соли ацетата аммония  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ . Определить качественное значение  $\text{pH}$ .

Решение. Соль образована слабой уксусной кислотой и слабым основанием - гидроксидом аммония. Следовательно, гидролизом будут оба иона:

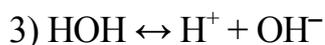
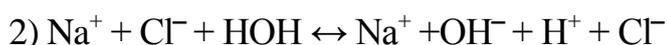
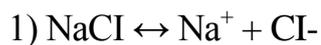


Реакция среды будет близка к нейтральной ( $\text{pH} \approx 7$ ), т.к. константы диссоциации обоих веществ очень близки.

Пример. Записать уравнение гидролиза соли хлорида натрия.

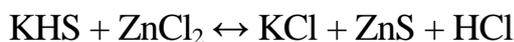
Решение. Данная соль образована сильным основанием  $\text{NaOH}$  и сильной кислотой  $\text{HCl}$ . Нет ионов, принадлежащих слабому электролиту, поэтому гидролиз таких солей не происходит. Среда будет нейтральна,  $\text{pH} = 7$ .

Действительно, если записать уравнение гидролиза, то это будет выглядеть:



Пример. Имеются 1М растворы гидросульфида калия KHS и хлорида цинка  $\text{ZnCl}_2$ , имеющие вследствие гидролиза слабощелочную и слабокислую реакцию. Какое качественное значение pH будет иметь раствор, полученный при сливании равных объемов указанных растворов?

Решение. Для ответа на этот вопрос следует составить уравнение реакции, в результате которой получается соляная кислота, т.к. ион  $\text{HS}^-$  диссоциирует, хотя и в слабой степени, на ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{S}^{2-}$  (см. приложение V и VI). Следовательно, реакция раствора будет кислой,  $\text{pH} < 7$ :



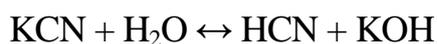
Количественной характеристикой гидролиза является степень гидролиза ( $h_{\text{гидр}}$ ) солей, под которой понимают отношение концентрации гидролизованной части соли к общей ее концентрации в растворе ( $h_{\text{гидр}}$  выражают в процентах).

$$h_{\text{гидр}} = (C_{\text{гидр}}/C_{\text{общ}})100 \quad 6-6$$

где  $C_{\text{гидр}}$  – число моль соли, подвергшихся гидролизу;  $C_{\text{общ}}$  – общее число моль растворенной соли.

Степень гидролиза тем выше, чем слабее кислота или основание, образующие эту соль. Например, в 0,1М растворах степень гидролиза сульфида аммония (100%) гораздо выше, чем карбоната аммония (86%). Это объясняется тем, что константа диссоциации сероводородной кислоты ( $K_2 = 1,3 \cdot 10^{-13}$ ) значительно меньше константы диссоциации угольной кислоты ( $K_2 = 5,61 \cdot 10^{-11}$ ).

Кроме того, процесс гидролиза характеризуется константой гидролиза  $K_{\text{гидр}}$ . Константа гидролиза представляет собой константу равновесия реакции гидролиза. Для примера выведем константу гидролиза соли, образованной сильным основанием и слабой кислотой, например, цианида калия.





Уравнение константы равновесия этой реакции имеет вид:

$$\frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{HCN}]}{[\text{CN}^-] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} = K \quad 6-7$$

Концентрацию воды в растворе можно считать постоянной; тогда произведение двух постоянных величин в правой части уравнения можно заменить одной – константой гидролиза:

$$\frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{HCN}]}{[\text{CN}^-]} = K[\text{H}_2\text{O}] = K_{\text{гидр}}. \quad 6-8$$

Числовое значение константы гидролиза получают, исходя из ионного произведения воды  $K_{\text{H}_2\text{O}}$  и константы диссоциации цианистоводородной кислоты  $K_{\text{HCN}}$ . Уравнение ионного произведения воды  $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_{\text{H}_2\text{O}}$  преобразуют:

$[\text{OH}^-] = K_{\text{H}_2\text{O}} / [\text{H}^+]$  и подставляют в уравнение константы гидролиза

$$\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}[\text{HCN}]}{[\text{H}^+] \cdot [\text{CN}^-]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{HCN}}} = K_{\text{гидр}} \quad 6-9$$

В общем случае для соли, образованной сильным основанием и слабой кислотой:

$$K_{\text{гидр}} = K_{\text{H}_2\text{O}} / K_{\text{K}}$$

где  $K_{\text{K}}$  – константа диссоциации слабой кислоты, образующейся при гидролизе.

Соотношение 6-9 показывает, что чем слабее кислота, т.е. чем меньше константа ее диссоциации, тем больше константа гидролиза образованной ею соли.

Константы гидролиза солей, образованных слабым основанием и сильной кислотой, вычисляют по уравнению:

$$K_{\text{гидр}} = K_{\text{H}_2\text{O}} / K_{\text{O}}$$

где  $K_{\text{O}}$  – константа диссоциации слабого основания, получающегося при гидролизе.

Константы гидролиза солей, образованных слабым основанием и слабой кислотой вычисляют по уравнению:

$$K_{\text{гидр}} = K_{\text{H}_2\text{O}} / (K_{\text{O}}K_{\text{K}})$$

где  $K_O$  и  $K_K$  – соответственно, константы диссоциации слабого основания и слабой кислоты, образующихся в результате гидролиза.

Пример. Вычислите константу гидролиза цианида калия в водном растворе.

Решение. Константа диссоциации цианистоводородной кислоты

$$K_{\text{HCN}} = 7,2 \cdot 10^{-10}. \text{ Отсюда: } K_{\text{гидр}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{HCN}}} = \frac{10^{-14}}{7,2 \cdot 10^{-10}} = 1,4 \cdot 10^{-5}$$

### Контрольные вопросы

101. Какое из веществ: нитрат калия или карбонат калия (поташ) - лучше применять в качестве калийных удобрений с точки зрения сохранности техники от коррозии? Почему? Ответ обосновать уравнениями реакций гидролиза.

102. Какое из удобрений будет вызывать большую коррозию металлических (стальных) деталей: нитрат аммония или мочевины (карбамид  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ )? Составьте уравнения реакций гидролиза в молекулярной и ионной форме.

103. При использовании какого из удобрений: сульфата аммония или карбоната калия – металлические (стальные) детали разбрасывателей удобрений заржавеют быстрее? Ответ подтвердите уравнениями реакций гидролиза в молекулярной и ионной форме.

104. Какое из удобрений: нитрат аммония или жидкий аммиак - будет вызывать более сильную коррозию железа? Записать уравнение реакции растворения нитрата аммония в воде в молекулярной и ионной форме.

105. Какое из удобрений: диаммофос  $((\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4)$  или аммофос  $(\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4)$  - имеет более кислую реакцию при растворении в воде? Подтвердить уравнениями реакций и величинами констант диссоциации.

106. Какое из удобрений: аммофос  $(\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4)$  или аммиачная селитра  $(\text{NH}_4\text{NO}_3)$  - имеет более кислую реакцию при растворении в воде? Дайте обоснованный уравнениями реакций ответ. Составьте реакции в молекулярной и ионной форме.

107. При использовании какого из удобрений: суперфосфата ( $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ) или преципитата ( $\text{CaHPO}_4$ ) стальные детали машин для разбрасывания удобрений будут служить дольше? Составить уравнения реакций гидролиза этих солей в молекулярной и ионной форме.

108. Что происходит при растворении хлорида цинка в воде. Составить уравнение гидролиза этой соли в молекулярной и ионной форме, учитывая, что он протекает по первой ступени. Указать pH среды ( $> 7$ ;  $< 7$ ;  $= 7$ ). Почему этот раствор можно использовать при паянии?

109. Хлорид железа III обладает хорошими коагулирующими свойствами (коагуляция - слипание частиц с образованием более крупных агрегатов). Это используется для удобства фильтрования, например, при очистке сточных вод. Можно ли воду, в которую добавили  $\text{FeCl}_3$  применять для мытья техники, изготовленной из стали? Почему? Составить уравнения реакции гидролиза этой соли в молекулярной и ионной форме по первой и второй ступеням.

110. Составить уравнения гидролиза сульфата меди в молекулярной и ионной форме. Определить pH среды ( $> 7$ ;  $< 7$ ;  $= 7$ ). Какое воздействие может оказать эта соль при попадании на влажные металлические поверхности?

111. Для предотвращения накипи используют тринатрийфосфат ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ). Составить уравнение гидролиза этой соли в молекулярной и ионной форме. Указать pH среды ( $> 7$ ;  $< 7$ ;  $= 7$ ). По какой ступени будет преимущественно протекать гидролиз? Как изделия из стали могут реагировать на эту соль? Будут ли подвергаться усиленной коррозии?

112. Хозяйственная сода (карбонат натрия) используется в технике как моющее средство. Составить уравнения гидролиза этой соли, учитывая, что гидролиз преимущественно протекает по 1-й ступени. Как стальные детали могут реагировать на это соединение?

113. Древесная зола содержит большое количество поташа (карбоната калия). Если вносить золу в почву машинами, то остающиеся на поверхности машины частицы золы при попадании на них влаги будут растворяться. Составить уравнение реакции гидролиза карбоната калия в молекулярной и

ионной форме. Указать, какая при этом будет среда? Как металлические (стальные) детали будут реагировать на нее?

114. При перевозке в кузове самосвала, изготовленного из стали, суперфосфата  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ , порвались мешки, ночью же выпала большая роса. Что произойдет с кузовом автомобиля, изготовленном из стали? Почему? Составить уравнение гидролиза суперфосфата в молекулярной и ионной форме. Указать среду ( $> 7$ ;  $< 7$ ;  $= 7$ )

115. Какие из перечисленных солей:  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  подвергаются гидролизу? Для каждой из гидролизующихся солей написать уравнение гидролиза в молекулярной и ионной форме и указать реакцию ее водного раствора.

116. Указать, какие из перечисленных ниже солей подвергаются гидролизу:  $\text{KNO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Для каждой из гидролизующихся солей написать в молекулярной и ионной форме уравнения гидролиза, указать характер среды.

117. В какой цвет будет окрашен лакмус в водных растворах  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ ? Ответ обосновать уравнениями реакций гидролиза в молекулярной и ионной форме.

118. Исходя из значений констант диссоциации соответствующих кислот и оснований, указать реакцию растворов следующих солей:  $\text{NH}_4\text{CN}$ ,  $\text{NH}_4\text{F}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ . Составить уравнение реакций гидролиза в молекулярной и ионной форме.

119. Раствор  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  имеет слабокислую, а раствор  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  – сильнощелочную реакцию. Объяснить и подтвердить эти факты соответствующими ионно-молекулярными уравнениями.

120. В каких из растворов солей  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , фенолфталеин изменит окраску на малиновую и почему? Составить уравнения реакций гидролиза в молекулярной и ионной форме.

### 3.7. Окислительно-восстановительные реакции

Окислительно-восстановительными называются реакции, сопровождающиеся изменением степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ. Под степенью окисления ( $n$ ) понимают тот условный заряд атома, который вычисляется исходя из предположения, что молекула состоит только из ионов. Иными словами: степень окисления - это тот условный заряд, который приобрел бы атом элемента, если предположить, что он принял или отдал то или иное число электронов.

Окисление - восстановление - это единый, взаимосвязанный процесс. Окисление приводит к повышению степени окисления восстановителя, а восстановление - к понижению степени окисления окислителя.

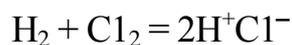
Повышение или понижение степени окисления атомов отражается в электронных уравнениях; окислитель принимает электроны, а восстановитель их отдает. При этом не имеет значения, переходят ли электроны от одного атома к другому полностью и образуются ионные связи или электроны только оттягиваются к более электроотрицательному атому и возникает полярная связь. О способности того или иного вещества проявлять окислительные, восстановительные или двойственные (как окислительные, так и восстановительные) свойства можно судить по степени окисления атомов окислителя и восстановителя.

Атом того или иного элемента в своей высшей степени окисления не может ее повысить (отдать электроны) и проявляет только окислительные свойства, а в своей низшей степени окисления не может ее понизить (принять электроны) и проявляет только восстановительные свойства. Атом же элемента, имеющий промежуточную степень окисления, может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства.

$N^{+5}$  ( $HNO_3$ )     $S^{+6}$  ( $H_2SO_4$ ) проявляют только окислительные свойства.

$N^{3-}$  ( $NH_3$ )     $S^{2-}$  ( $H_2S$ ) проявляют только восстановительные свойства.

При окислительно-восстановительных реакциях валентность атомов может и не меняться. Например, в окислительно-восстановительной реакции:



валентность атомов водорода и хлора до и после реакции равна единице. Изменилась их степень окисления. Валентность определяет число связей, образованных данным атомом, и поэтому знака не имеет. Степень же окисления имеет знак плюс или минус.

Пример. Исходя из степени окисления (n) азота, серы и марганца в соединениях  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$ , определите, какие из них могут быть только восстановителями, только окислителями и какие проявляют как окислительные, так и восстановительные свойства.

Решение. Степень окисления n атома азота (N) в указанных соединениях соответственно равна:  $-3$  (низшая),  $+3$  (промежуточная),  $+5$  (высшая); n атома серы (S) соответственно равна:  $-2$  (низшая),  $+4$  (промежуточная),  $+6$  (высшая); n атома марганца (Mn) соответственно равна:  $+4$  (промежуточная),  $+7$  (высшая). Отсюда:  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  - только восстановители;  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KMnO}_4$  - окислители;  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$  - окислители и восстановители.

Пример. Могут ли происходить окислительно-восстановительные реакции между следующими веществами:

а)  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{HBr}$ ; б)  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ; в)  $\text{H}_2\text{SO}_3$  и  $\text{HClO}_4$ ?

Решение. а) Степень окисления серы в  $\text{H}_2\text{S}$   $n(\text{S}) = -2$ ; брома в  $\text{HBr}$   $n(\text{Br}) = -1$ . Так как и сера, и бром находятся в своей низшей степени окисления, то оба взятые вещества проявляют только восстановительные свойства и взаимодействовать друг с другом не могут; б) в  $\text{H}_2\text{S}$   $n(\text{S}) = -2$  (низшая); в  $\text{H}_2\text{SO}_3$   $n(\text{S}) = +4$  (промежуточная). Следовательно, взаимодействие этих веществ возможно, причем  $\text{H}_2\text{SO}_3$  является окислителем; в) в  $\text{H}_2\text{SO}_3$   $n(\text{S}) = +4$  (промежуточная); в  $\text{HClO}_4$   $n(\text{Cl}) = +7$  (высшая). Данные вещества могут взаимодействовать,  $\text{H}_2\text{SO}_3$  в этом случае будет проявлять восстановительные свойства.

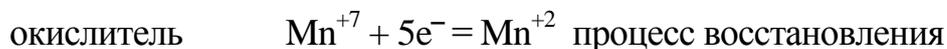
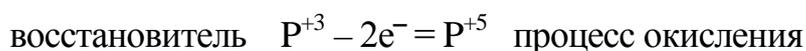
Пример. Составьте уравнения окислительно-восстановительной реакции, протекающей по схеме:



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. Метод электронного баланса, который используем для определения коэффициентов, учитывает:

1. Сумма электронов, отдаваемых всеми восстановителями, равна сумме электронов, принимаемых всеми окислителями.
2. Число одноименных атомов в левой и правой частях уравнения одинаково.
3. Если в реакции участвуют атомы кислорода, то могут образовываться или расходоваться молекулы воды (в кислой среде) или ионы гидроксида (в щелочной среде).

Вычисляем, как изменяют степень окисления восстановитель и окислитель, 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 имеет вид:



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

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 р-

элемента VIA группы равна -2. Цинк, как металл IIВ-группы, имеет постоянную степень окисления: +2. Отражаем сказанное в электронных уравнениях:

восстановитель 4  $Zn^0 - 2e^- = Zn^{2+}$  процесс окисления

окислитель 1  $S^{6+} + 8e^- = S^{2-}$  процесс восстановления

Составляем уравнение реакции:

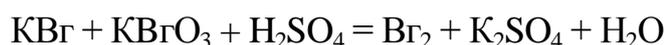


Перед  $H_2SO_4$  стоит коэффициент 5, а не 1, ибо четыре молекулы  $H_2SO_4$  идут на связывание четырех ионов  $Zn^{2+}$  - процесс солеобразования.

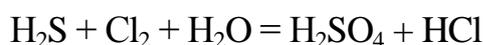
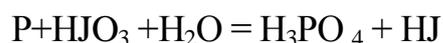
Для определения направления окислительно-восстановительной реакции необходимо рассчитать изменение энергии Гиббса реакции в соответствии с законами химической термодинамики. Окислительно-восстановительная реакция при изобарно-изотермических условиях, как и любая реакция возможна, если энергия Гиббса ее меньше нуля:  $\Delta G < 0$ . Энергию Гиббса реакции можно рассчитать, зная энергии Гиббса реакций образования продуктов и исходных веществ, (см. раздел 3).

### Контрольные вопросы

121. Исходя из степени окисления хлора в соединениях  $HClO$ ,  $HClO_3$ ,  $HClO_4$ , определите, какое из них является только окислителем, только восстановителем и какое может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства. Почему? Составьте уравнение реакции, протекающей по схеме:

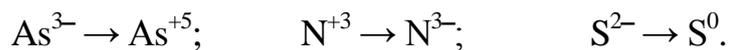


122. Реакции выражаются схемами:

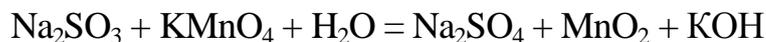


Составьте электронные уравнения. Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций. Для каждой реакции укажите, какое вещество является окислителем, какое - восстановителем; какое вещество окисляется, какое - восстанавливается.

123. Составьте электронные уравнения и укажите, какой процесс - окисление или восстановление - происходит при следующих реакциях:



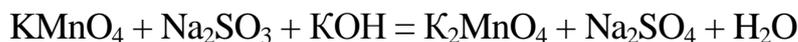
На основании электронных уравнений расставьте коэффициенты в уравнении реакции, идущей по схеме:



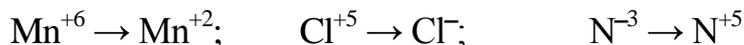
124. Исходя из степени окисления фосфора в соединениях  $\text{PH}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_3$ , определите, какое из них является только окислителем, только восстановителем и какое может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства. Почему? Составьте уравнение реакции, протекающей по схеме:



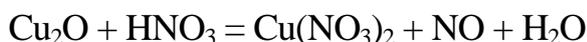
125. См. условие задачи 122.



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



Составьте уравнение реакции, протекающей по схеме:

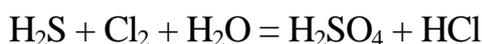


127. См. условие задачи 122.



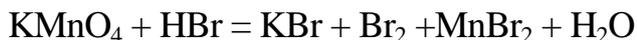
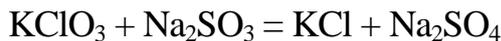
128. Исходя из степени окисления хрома, йода и серы в соединениях:  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{KJ}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , определите, какое из них является только окислителем, только восстановителем и какое может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства. Почему? Составьте уравнение реакции, протекающей по схеме:  $\text{NaCrO}_2 + \text{PbO}_2 + \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{Na}_2\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

129. См. условие задачи 122.





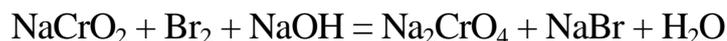
130. См. условие задачи 122.



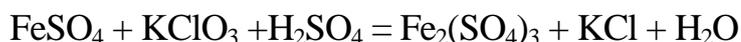
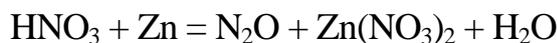
131. См. условие задачи 122.



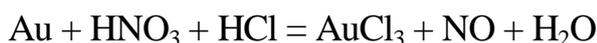
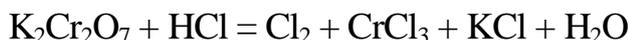
132. См. условие задачи 122.



133. См. условие задачи 122.



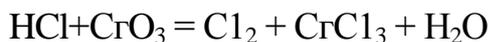
134. См. условие задачи 122.



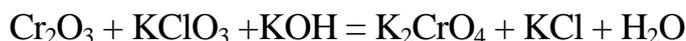
135. Могут ли происходить окислительно-восстановительные реакции между веществами: а)  $\text{NH}_3$  и  $\text{KMnO}_4$ ; б)  $\text{HNO}_2$  и  $\text{HJ}$ ; в)  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{Se}$ ? Почему? Составьте уравнение реакции, протекающей по схеме:



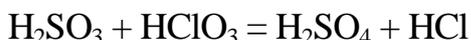
136. См. условие задачи 122.



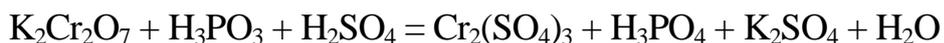
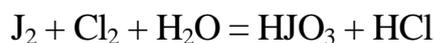
137. См. условие задачи 122.



138. См. условие задачи 122.



139. См. условие задачи 122.



140. Могут ли происходить окислительно-восстановительные реакции между веществами: а)  $\text{PH}_3$  и  $\text{HBr}$ ; б)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и  $\text{H}_3\text{PO}_3$ , в)  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{S}$ ? Почему?

Составьте уравнение реакции, протекающей по схеме:



### 3.8. Электродные потенциалы и электродвижущие силы

#### 3.8.1. Понятие об электродном потенциале

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:



в растворе      на металле

где  $n$  - число электронов, принимающих участие в процессе.

Равновесие имеет динамический характер, процессы при равновесии идут с одинаковой скоростью в прямом и обратном направлении. На границе металл - жидкость возникает двойной электрический слой, характеризующийся определенным скачком потенциала. 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 ( $\varphi^0$ ).

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<sup>0</sup>С условно принимается равным нулю ( $\varphi^0=0$ ;  $\Delta G^0=0$ ).

Располагая металлы в ряд по мере возрастания их стандартных электродных потенциалов ( $\varphi^0$ ), получаем так называемый ряд напряжений или водородный ряд.

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  $\varphi^0$ , тем большими восстановительными способностями обладают атомы данного металла и тем меньше окислительные способности проявляют его ионы. И наоборот, чем больше значение  $\varphi^0$ , тем меньшими восстановительными свойствами обладают атомы данного металла и тем большими окислительными свойствами обладают его ионы.

Электродные потенциалы измеряют приборами, которые получили название гальванических элементов. Окислительно-восстановительная реакция, которая характеризует работу гальванического элемента, протекает в направлении, в котором ЭДС элемента имеет положительное значение.

### 3.8.2. Электродвижущая сила элемента.

В гальваническом элементе за счет химической реакции совершается работа. Электрическая работа равна произведению разности потенциалов на количество электричества. Максимальная разность потенциалов электродов, которая может быть получена при работе гальванического элемента, называется электродвижущей силой (ЭДС) элемента. Она равна разности равновесных потенциалов катода и анода элемента. Максимальная работа гальванического элемента при превращении одного моля вещества  $A_3$  равна

$$A_3 = nFE_3 \quad 8-1$$

где  $E_3$  – ЭДС гальванического элемента.

С другой стороны, максимальная полезная работа, которую может совершить система при протекании реакции при постоянном давлении, равна энергии Гиббса реакции:

$$A = -\Delta G \quad 8-2$$

Приравнивая правые части уравнений, получаем

$$E_3 = -\Delta G/nF \quad 8-3$$

Таким образом, при известных значениях энергии Гиббса реакции  $\Delta G$  можно рассчитать величину  $E_3$  и наоборот. Уравнение показывает связь химической и электрической энергии. Энергия Гиббса зависит от концентрации (активностей) или парциальных давлений реагентов и продуктов реакции. Для реакции



энергия Гиббса по уравнению Вант-Гоффа равна

$$\Delta G = \Delta G^0 - RT \cdot \ln \frac{a_B^b \cdot a_D^d}{a_L^l \cdot a_M^m} \quad 8-4$$

где:  $\Delta G^0$  – стандартная энергия Гиббса реакции;  $R$  – универсальная газовая постоянная равная 8,31 Дж/моль·К;  $T$  – абсолютная температура, К

Для газообразных реагентов и продуктов реакции в уравнении вместо активностей подставляют парциальные давления соответствующих веществ. Подставляем уравнение 8-4 в уравнение 8-3 и получаем:

$$E_3 = -\frac{\Delta G^0}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_B^b \cdot a_D^d}{a_L^l \cdot a_M^m} \quad 8-5$$

При стандартных условиях, т.е. при активностях реагентов и продуктов реакции, равных единице, имеем

$$E_3 = -(\Delta G/nF) = E_3^0 \quad 8-6$$

где  $E_3^0$  – стандартная ЭДС элемента.

Из уравнений 8-5 и 8-6 получаем уравнение для ЭДС элемента

$$E_3 = E_3^0 + \frac{RT}{nF} + \ln \frac{a_B^b \cdot a_D^d}{a_L^l \cdot a_M^m} \quad 8-7$$

Для газообразных веществ активности заменяют парциальными давлениями соответствующих веществ.

### 3.8.2. Потенциалы металлических и газовых электродов.

#### Водородная шкала потенциалов.

Для определения потенциалов электродов по водородной шкале собирают гальванический электрод, в котором одним из электродов является стандартный водородный электрод, потенциал которого считают равным нулю (при стандартных условиях), а вторым – измеряемый. Значения электродных потенциалов металлических электродов по водородной шкале приведены в приложении VII.

При погружении металла в раствор собственной соли устанавливается равновесие  $Me \leftrightarrow Me^{+n} + ne^-$ . Потенциал, который устанавливается на электроде при равновесии, называется равновесным потенциалом металла.

ЭДС элемента равна разности равновесных потенциалов электродов:

$$E_{\text{э}} = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}} \quad 8-8$$

где  $\varphi_{\text{к}}$  – потенциал положительного электрода (в элементе катод);  $\varphi_{\text{а}}$  – потенциал отрицательного электрода (в элементе анод).

Для стандартных условий, если один из электродов водородный, ЭДС элемента равна потенциалу металлического электрода по водородной шкале.

$E_{\text{э}} = \varphi_{\text{Me/Me}^{+n}}$ . В этом случае:

$$\varphi_{\text{Me/Me}^{+n}} = \varphi_{\text{Me/Me}^{+n}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Me}^{+n}} \quad 8-9$$

где  $a_{\text{Me}^{+n}}$  – активность ионов металла в растворе.

Уравнение 8-9 называется уравнением Нернста. Переходя из натуральных логарифмов к десятичным, подставляя в уравнение  $T=298\text{K}$ , а также соответствующие значения  $R$  и  $F$ , получаем:

$$\varphi = \varphi_{\text{Me}^{+n}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{\text{Me}^{+n}} \quad 8-10$$

Для разбавленных растворов, в которых активности мало отличаются от концентраций, активность можно заменить концентрацией.

Газовые электроды состоят из металлического проводника, контактирующего одновременно с газом и раствором, содержащим ионы этого

газа. Металлический проводник служит для подвода и отвода электронов и не должен посылать в раствор собственные ионы. Чаще всего при создании газовых электродов используют платину и платиновые металлы. Так как в равновесных электродных реакциях участвуют газообразные компоненты, то потенциалы этих электродов зависят от парциальных давлений газов. Например, равновесие на водородном электроде выражается уравнением  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2$ , а уравнение для расчета потенциала электрода при  $T=298\text{K}$ :

$$\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2} = \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{H}^+}^2}{p_{\text{H}_2}}$$

где  $a_{\text{H}^+}$  - активность ионов  $\text{H}^+$  в электролите;  $p_{\text{H}_2}$  - парциальное давление водорода.

Учитывая, что  $\lg a_{\text{H}^+} = -\text{pH}$ , получаем

$$\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,0295 \lg p_{\text{H}_2} - 0,059 \text{pH}$$

Потенциал водородного электрода принимает более отрицательное значение с увеличением давления водорода и pH.

Аналогично водородному электроду можно создать кислородный электрод. Для этого металлическую пластину необходимо привести в контакт с кислородом и раствором, содержащим ионы, которые образуются при восстановлении кислорода (ионы  $\text{OH}^-$ ). Если на кислородном электроде протекает реакция:  $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \leftrightarrow 4\text{OH}^-$ , то выражение электродного потенциала имеет вид для  $T = 298\text{K}$ ;

$$\varphi_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = \varphi_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^0 + \frac{0,059}{4} \lg \frac{p_{\text{O}_2} a_{\text{H}_2\text{O}}^2}{a_{\text{OH}^-}^4}$$

где  $\varphi_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^0$  - стандартный потенциал кислородного электрода, равный 0,401В.

Так как активность воды в ходе реакции меняется мало, то ее считают величиной постоянной и значение  $\frac{0,059}{4} \lg a_{\text{H}_2\text{O}}^2$  вводят в  $\varphi_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^0$ :

$$\varphi = \varphi_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^0 + 0,0147 \lg \frac{p_{\text{O}_2}}{a_{\text{OH}^-}^4}$$

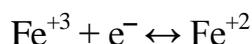
Подставляя в уравнение значения  $a_{OH^-} = K/a_{H^+}$  ( $K$  – ионное произведение воды, равное  $10^{-14}$  при 298К) и  $\lg a_{H^+} = -pH$ , получаем

$$\varphi_{O_2/OH^-} = 1,23 + 0,0147 \cdot \lg p_{O_2} - 0,059pH$$

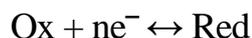
Потенциал кислородного электрода принимает более положительное значение с увеличением давления кислорода и уменьшением pH.

### 3.8.3. Потенциалы окислительно-восстановительных электродов

К окислительно-восстановительным относят такие электроды, в реакциях которых металлы и газы не принимают непосредственного участия. Такие электроды состоят из металлического проводника, контактирующего с раствором, содержащим окислители и восстановители, например:



В общем виде равновесие простых систем:



где Ox – окисленная форма вещества; Red – восстановленная форма вещества.

Уравнение Нернста для расчета потенциала при  $T=298K$  имеет вид:

$$\varphi_{Ox/Red} = \varphi^0_{Ox/Red} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$$

В более сложных системах участвуют ионы  $OH^-$  или  $H^+$ ; как и потенциалы кислородного и водородного электродов, окислительно-восстановительные потенциалы зависят от pH.

Пример. Стандартный электродный потенциал никеля больше, чем кобальта. Изменится ли это соотношение, если измерить потенциал никеля в растворе его ионов с концентрацией 0,001 моль/л, а потенциал кобальта - в растворе с концентрацией 0,1 моль/л.

Решение. Электродный потенциал металла  $\varphi$  зависит от концентрации его ионов в растворе. Эта зависимость выражается уравнением Нернста (8-10):

$\varphi^0$  для никеля и кобальта соответственно равны  $-0,25\text{В}$  и  $-0,277\text{В}$ .  
 Определим электродные потенциалы этих металлов для данных в условии концентрациях:

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

$$\varphi_{\text{Co}/\text{Co}^{+2}} = -0,277 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-1} = -0,307\text{В}$$

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

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

Решение. Подобные задачи решаются также на основании уравнения Нернста:

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

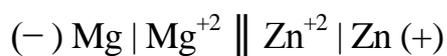
$$-0,04 = 0,0295 \lg C$$

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

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

Пример. 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 уравнения окислительно-восстановительной реакции, протекающей в этом гальваническом элементе, и вычислите его ЭДС.

Решение. Схема данного гальванического элемента:

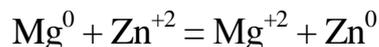


Вертикальная линейка обозначает поверхность раздела между металлом и раствором, а две линейки - границу раздела двух жидких фаз - пористую перегородку (или соединительную трубку, заполненную раствором электролита).

Магний имеет меньший потенциал ( $-2,37\text{В}$ ) и является анодом, на котором протекает процесс окисления:  $\text{Mg}^0 - 2\text{e}^- = \text{Mg}^{+2}$

Цинк, потенциал которого  $-0,763\text{В}$  - катод, т. е. электрод, на котором протекает процесс восстановления:  $\text{Zn}^{+2} + 2\text{e}^- = \text{Zn}^0$

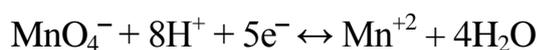
Уравнение окислительно-восстановительной реакции, характеризующее работу данного гальванического элемента, можно получить, сложив электронные уравнения анодного и катодного процессов:



Для определения ЭДС гальванического элемента из потенциала катода следует вычесть потенциал анода. Так как концентрация ионов в растворе равна  $1\text{моль/л}$ , то ЭДС элемента равна разности стандартных потенциалов двух его электродов:

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

Пример. Определить значение электродного потенциала реакции:



Решение. В данной системе ионы  $\text{MnO}_4^-$  являются окисленной формой вещества, а ионы  $\text{Mn}^{+2}$  – восстановленной формой вещества. Потенциал определяется уравнением:

$$\varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{+2}} = \varphi^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{+2}} + \frac{2,3RT}{5} \lg \frac{a_{\text{MnO}_4^-} a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{Mn}^{+2}}}$$

Под знаком логарифма отсутствует активность воды, которая при электродных реакциях остается постоянной и вводится в значение  $\varphi^0$ . Подставляя числовые значения величин  $R$ ,  $F$  и учитывая, что  $\lg a_{\text{H}^+} = -\text{pH}$ , получаем для температуры  $298\text{К}$

$$\varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{+2}} = \varphi^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{+2}} + 0,012 \lg \frac{a_{\text{MnO}_4^-}}{a_{\text{Mn}^{+2}}} - 0,094\text{pH}$$

Для определения направления протекания окислительно-восстановительных процессов необходимо рассчитать ЭДС как разность

потенциалов электродов, участвующих в данном процессе. Реакция будет протекать в направлении, в котором ЭДС положительна.

Пример. Определите направление протекания реакции



при  $a_{\text{Fe}^{+2}} = a_{\text{Fe}^{+3}} = a_{\text{Sn}^{+2}} = a_{\text{Sn}^{+4}} = 1$

Решение. Из таблицы определяем значения стандартных потенциалов электродов  $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$  и  $\text{Sn}^{+4}/\text{Sn}^{+2}$ . Данная реакция пойдет в прямом направлении, так как ЭДС положительна при условии, что электрод  $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$  является катодом, т.е. электродом-окислителем.

$$E^0_{\text{э}} = \varphi^0_{\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}} - \varphi^0_{\text{Sn}^{+4}/\text{Sn}^{+2}} = 0,77 - 0,15 = 0,62\text{В}$$

### Контрольные вопросы

141. Рассчитайте потенциалы хлорного электрода при стандартном давлении хлора и активности ионов хлора, равной  $10^{-3}$  моль/л

142. Как устроен стандартный водородный электрод? От каких факторов зависит потенциал водородного электрода? Рассчитайте потенциал водородного электрода при  $\text{pH}=5$  и  $\text{pH}=10$ .

143. Что такое анодный и катодный процессы в гальванических элементах? Приведите примеры. Составьте схему гальванического элемента на основе предложенных вами процессов.

144. В два сосуда с голубым раствором медного купороса поместили в первый цинковую пластинку, а во второй серебряную. В каком сосуде цвет раствора постепенно пропадет? Почему? Составьте электронные и молекулярные уравнения соответствующей реакции.

145. Увеличится, уменьшится или останется без изменения масса цинковой пластинки при взаимодействии ее с растворами: а)  $\text{CuSO}_4$ , б)  $\text{MgSO}_4$ , в)  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ? Почему? Составьте электронные и молекулярные уравнения соответствующих реакций.

146. Увеличится, уменьшится или останется без изменения масса кадмиевой пластинки при взаимодействии ее с растворами: а)  $\text{AgNO}_3$ , б)  $\text{ZnSO}_4$ , в)  $\text{NiSO}_4$ ? Почему? Составьте электронные и молекулярные уравнения соответствующих реакций.

147. Потенциал серебряного электрода в растворе  $\text{AgNO}_3$  составил 95% от значения его стандартного электродного потенциала. Чему равна концентрация ионов  $\text{Ag}^+$  (в моль/л)?

148. Составьте схему, напишите электронные уравнения электродных процессов и суммарный реакции медно-кадмиевого гальванического элемента, в котором  $[\text{Cd}^{+2}] = 0,8$  моль/л, а  $[\text{Cu}^{+2}] = 0,01$  моль/л. Рассчитайте ЭДС этого элемента.

149. Составьте схемы двух гальванических элементов, в одном из которых медь была бы катодом, в другом - анодом. Напишите для каждого из этих элементов электронные уравнения реакций, протекающих на катоде и аноде.

150. При какой концентрации ионов  $\text{Cu}^{+2}$  (моль/л) значение потенциала медного электрода становится равным стандартному потенциалу водородного электрода?

151. Какой гальванический элемент называется концентрационным? Составьте схему, напишите электронные уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС гальванического элемента, состоящего из серебряных электродов, опущенных: первый в 0,001н, а второй - в 0,1н растворы  $\text{AgNO}_3$ .

152. При каком условии будет работать гальванический элемент, электроды которого сделаны из одного и того же металла? Составьте схему, напишите электронные уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС гальванического элемента, в котором один никелевый электрод находится в 0,001М растворе, а другой такой же электрод - в 0,1М растворе сульфата никеля.

153. Составьте схему, напишите электронные уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС гальванического элемента, состоящего из свинцовой и магниевой пластин, опущенных в растворы своих солей с концентрацией  $[\text{Pb}^{+2}] = [\text{Mg}^{+2}] = 0,01$  моль/л. Изменится ли ЭДС этого элемента, если концентрацию каждого из ионов увеличить в одинаковое число раз?

154. Составьте схемы двух гальванических элементов, в одном из которых никель является катодом, а в другом - анодом. Напишите для каждого из этих элементов электронные уравнения реакций, протекающих на катоде и на аноде.

155. Железная и серебряная пластины соединены внешним проводником и погружены в раствор серной кислоты. Составьте схему данного гальванического элемента и напишите электронные уравнения процессов, происходящих на аноде и на катоде.

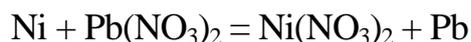
156. Составьте схему железо-никелевого аккумулятора. Напишите химические процессы, протекающие на электродах при зарядке и разрядке аккумулятора. Рассчитайте ЭДС.

157. Составьте схему свинцового аккумулятора. Напишите химические процессы, протекающие на электродах при зарядке и разрядке аккумулятора. Рассчитайте ЭДС.

158. Составьте схему кадмий - никелевого аккумулятора. Напишите химические процессы, протекающие на электродах при зарядке и разрядке аккумулятора. Рассчитайте ЭДС.

159. Составьте схему гальванического элемента, состоящего из пластинок цинка и железа, погруженных в растворы их солей. Напишите электронные уравнения процессов, протекающих на аноде и на катоде. Какой концентрации надо было бы взять ионы железа (моль/л), чтобы ЭДС элемента стала равной нулю, если  $[Zn^{+2}] = 0,001$  моль/л?

160. Составьте схему гальванического элемента, в основе которого лежит реакция, протекающая по уравнению:



Напишите электронные уравнения анодного и катодного процессов. Вычислите ЭДС этого элемента, если  $[Ni^{+2}] = 0,01$  моль/л, а  $[Pb^{+2}] = 0,0001$  моль/л.  
Ответ: 0,064В.

### 3.9. Электролиз

Электролиз - окислительно-восстановительный процесс, протекающий на электродах под действием электрического тока.

При пропускании электрического тока через растворы или расплавы электролитов катионы перемещаются к катоду, анионы - к аноду. На аноде происходит процесс отдачи электронов (окисление), на катоде - процесс приема электронов (восстановление). Процесс электролиза протекает при вполне определенной разности потенциалов, которая называется потенциалом разложения.

Например:  $\varphi_{\text{разл}} \text{ZnSO}_4 = 2,35\text{В}$ ;  $\varphi_{\text{разл}} \text{Na}_2\text{SO}_4 = 2,21\text{В}$ ;  $\varphi_{\text{разл}} \text{NaNO}_3 = 2,15\text{В}$

#### 3.9.1. Схематическая запись процесса электролиза

Изображая схему процессов, протекающих при электролизе соединения, необходимо учитывать, что разряжающая способность ионов зависит от величины электродного потенциала (приложение VII). Чем больше величина электродного потенциала катиона, тем легче он будет восстанавливаться (процесс на катоде). Чем меньше величина электродного потенциала аниона, тем легче он окисляется (процесс на аноде). На величину электродного потенциала ионов, а, следовательно, на порядок разрядки их на электродах существенное влияние оказывает поляризация электродов.

Поляризация - это смещение величины потенциала положительного электрода от равновесного в сторону более отрицательных значений, а отрицательного электрода - в сторону более положительных значений. Причины, вызывающие поляризацию различны: изменение концентраций растворов вблизи электродов (концентрационная поляризация), выделение продуктов электролиза на электродах, приводящее к образованию гальванической цепи (химическая поляризация), выделение водорода и кислорода (газовая поляризация). Необходимо также учитывать, что на преодоление электродвижущей силы гальванического элемента, возникающего в результате выделения на электродах продуктов электролиза,

сопротивления электролита и т.д. требуется дополнительное напряжение от внешнего источника тока, называемое перенапряжением.

Перенапряжение - это величина, показывающая на сколько смещаются значения электродных потенциалов от равновесных значений как на катоде, так и на аноде:

$$\eta_A = \varphi_A - \varphi^0 \quad 9-1$$

$$\eta_K = \varphi^0 - \varphi \quad 9-2$$

где  $\varphi_A$ ,  $\varphi_K$  потенциалы анода и катода при прохождении тока,  $\varphi^0$  - стандартный электродный потенциал.

Перенапряжение на катоде обусловлено тем, что переход гидратированного иона из водного раствора на катод связан с затратами энергии и поэтому электродный потенциал выделения вещества на катоде смещается в отрицательную сторону.  $\varphi_K = \varphi^0 - \eta$

Электродный потенциал выделения вещества на аноде смещается в результате перенапряжения в положительную сторону.  $\varphi_A = \varphi^0 + \eta$

Анодное и катодное перенапряжения зависят от материала электрода (приложение VIII), состояния их поверхности, природы разряжающихся ионов и т.д.

Установлено, что перенапряжение выделения металлов незначительно и в практических расчетах им можно пренебречь. Перенапряжения выделения водорода и кислорода весьма существенны, и их необходимо учитывать.

В соответствии с законами электрохимической кинетики при разряде катионов на катоде легче всего будут разряжаться те из них, которые имеют больший электродный потенциал, а при разряде анионов на аноде - те, у которых электродный потенциал меньше. Однако эта последовательность разряда ионов часто нарушается из-за перенапряжения.

Так, например, из имеющихся в растворе анионов  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  первым должен окисляться ион  $\text{OH}^-$  с образованием газообразного кислорода (электродный потенциал наименьший), что в первый момент и происходит.

Однако под действием выделившегося кислорода анод поляризуется, т.е. электродный потенциал образования кислорода становится равным (в соответствии с уравнением 9-1) на графитовом электроде:

$$\text{в щелочной среде } \varphi = 0,401 + 1,17 = 1,57\text{В}$$

$$\text{в нейтральной среде } \varphi = 0,815 + 1,17 = 1,985\text{В}$$

$$\text{в кислой среде } \varphi = 1,229 + 1,17 = 2,389\text{В}$$

Из сравнения электродных потенциалов ионов  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , устанавливаем, что с учетом характера среды наименьший потенциал имеет хлор-ион (+ 1,36В). Поэтому фактически на аноде будет выделяться газообразный хлор, а не кислород.

### 3.9.2. Алгоритм записи процесса электролиза растворов

1. Записать процесс диссоциации электролита, в полярном растворителе - воде.

2. Под действием постоянного электрического тока происходит упорядочивание движения гидратированных ионов по направлению к соответствующим электродам - анионы движутся к аноду, катионы - к катоду.

3. Записать у соответствующих электродов подошедшие к ним ионы.

4. Записать величины электродных потенциалов ионов у катода и анода (для водных растворов учесть перенапряжение).

5. Записать электронные процессы, происходящие у анода и у катода.

6. Делается окончательный вывод о продуктах, выделяющихся на электродах.

7. Записать побочные продукты электролиза, образующиеся вблизи анода и катода (побочные, или вторичные продукты электролиза).

Пример. Записать схему процесса электролиза водного раствора хлорида меди, электроды из графита. Определить продукты электролиза.

Решение.





Катод (-)

$\text{Cu}^{+2}$ , НОН

$$\varphi^0_{\text{Cu}/\text{Cu}^{+2}} = +0,34\text{В}$$

С учетом гидролиза

(среда кислая)

$$\varphi_{\text{H}_2/2\text{H}^+} = 0\text{В}, \text{ вычитая значение}$$

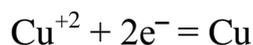
перенапряжения на катоде:

$$0 - 0,65 = -0,65\text{В}$$

$$\varphi_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}} > \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}$$

Из схемы электролиза следует вывод:

На катоде протекает процесс восстановления меди



На аноде протекает процесс окисления хлора



Для того, чтобы определить выход металла по току, нужно знать количество фактически выделившегося на электроде вещества ( $m_{\text{практ}}$ ) и сравнить с количеством вещества, которое должно было бы выделиться теоретически ( $m_{\text{теорет.}}$ ).

$$\eta = \frac{m_{\text{практ}}}{m_{\text{теорет}}} 100\% \quad 9-3$$

Массу вещества ( $m_{\text{теорет}}$ ) вычисляют на основании законов электролиза, сформулированных М.Фарадеем.

1 закон: Количество выделившегося при электролизе вещества прямо пропорционально количеству пропущенного через электролит электричества

$$m = KQ \quad 9-4$$

Анод (+)

$\text{Cl}^-$ , НОН

$$\varphi^0_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} = +1,36\text{В}$$

с учетом гидролиза

(среда кислая)

$$\varphi_{\text{НОН}/\text{O}_2} = +1,23\text{В}$$

добавляя значение

перенапряжения на аноде:

$$1,23 + 1,17 = 2,40\text{В}$$

$$\varphi_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} < \varphi_{\text{НОН}/\text{O}_2}$$

где:  $m$  - масса вещества,  $K$  - электрохимический эквивалент, равный отношению химического эквивалента к константе Фарадея  $F = 96500 \text{ Кл}$ .  $Q$  - количество электричества.

2 закон: Одинаковые количества электричества выделяют при электролизе на электродах эквивалентные массы различных веществ.

Для выделения на электроде одного эквивалента любого вещества необходимо затратить одно и тоже количество электричества (96500 кулонов), называемое числом Фарадея. Следовательно

$$m = \mathcal{E} \cdot Q / F \quad 9-5$$

т.к.  $Q = I \cdot t$ , то

$$m = \mathcal{E} \cdot t \cdot I / F \quad 9-6$$

где  $I$ -сила тока, А;  $t$ -время, с.

Эквивалент простых веществ  $\mathcal{E}$  можно определить из соотношения

$$\mathcal{E} = A / B \quad 9-7$$

где  $A$ -атомная масса элемента;  $B$ -валентность.

На основании второго закона Фарадея для вычисления массы вещества (для газообразных веществ объема), выделившегося на электродах, можно использовать закон эквивалентов:

При пропускании постоянного электрического тока через электролит, вещества выделяются на электродах в эквивалентных количествах.

Пример. Какая масса меди выделится на катоде при электролизе раствора  $\text{CuSO}_4$  в течение 1 часа при силе тока 4А?

Решение. Согласно законам Фарадея:

$$m = \mathcal{E} I t / 96500$$

где:  $m$  - масса вещества, окисленного или восстановленного на электроде, г;  $\mathcal{E}$  - эквивалентная масса вещества, г;  $I$  - сила тока, А;  $t$  - продолжительность электролиза, с.

Эквивалентная масса меди в  $\text{CuSO}_4$  равна  $63,54:2 = 31,77 \text{ г/моль}$ . Подставив в формулу (9-6) значения  $\mathcal{E} = 31,77 \text{ г}$ ,  $I = 4 \text{ А}$ ,  $t = 60 \cdot 60 = 3600 \text{ с}$ , получим:

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

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

Решение. Из формулы (9-6):

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

где  $m = 11,742 \text{ г}$ ;  $It = Q = 3880 \text{ Кл}$ .

Пример. 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 закона Фарадея:

$$I = m \cdot 96500 / \mathcal{E} \cdot t.$$

Так как дан объем водорода, то отношение  $m/\mathcal{E}$  заменяем отношением  $V_{H_2} / V_{\text{ЭКВ}(H_2)}$ , где  $V_{H_2}$  - объем водорода, л;  $V_{\text{ЭКВ}(H_2)}$  - эквивалентный объем водорода, л. Тогда  $I = V_{H_2} \cdot 96500 / t V_{\text{ЭКВ}(H_2)}$ .

Эквивалентный объем водорода при н.у. равен половине молярного объема  $22,4/2 = 11,2 \text{ л}$ . Подставив в приведенную формулу значения:

$V_{H_2} = 1,4 \text{ л}$ ;  $V_{\text{ЭКВ}(H_2)} = 11,2 \text{ л}$ ;  $t = 6025 \text{ с}$  (1 ч 40 мин 25 с), находим

$$I = 1,4 \cdot 96500 / 11,2 \cdot 6025 = 2 \text{ А}$$

Пример. 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.)  $22,4/4 = 5,6 \text{ л}$ . Следовательно, 11,2 л содержат две эквивалентные массы кислорода. Столько же эквивалентных масс КОН образовалось у катода, или  $56,11 \cdot 2 = 112,22 \text{ г}$  (56,11 г/моль - мольная и эквивалентная масса КОН).

### Контрольные вопросы

161. Электролиз раствора  $K_2SO_4$  проводили на графитовых электродах при силе тока 5 А в течение 3 часов. Составьте схему электролиза соли,

запишите электронные уравнения процессов, происходящих на электродах. Какая масса воды при этом разложилась и чему равен объем газов (н.у.), выделившихся на катоде, аноде?

162. При пропускании тока 2А в течение 1ч 14мин 24с через водный раствор хлорида двухвалентного металла на одном из графитовых электродов выделился металл, массой 2,94г. Вычислите атомную массу металла, если выход по току 100%, определите металл. Составьте схему электролиза соли этого металла.

163. При электролизе раствора  $\text{CuSO}_4$  на аноде выделилось  $168\text{см}^3$  (н.у) газа. Составьте схему электролиза на графитовых электродах, запишите электронные уравнения процессов на электродах, и вычислите, какая масса меди выделилась на катоде.

164. Электролиз раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  проводили на графитовых электродах в течение 5ч при силе тока 7А. Составьте схему электролиза, запишите электронные уравнения процессов, происходящих на электродах. Какая масса воды при этом разложилась и чему равен объем газов (н.у.), выделившихся на катоде и аноде?

165. Электролиз раствора нитрата серебра проводили при силе тока 2А в течение 4часов. Составьте схему электролиза, запишите электронные уравнения процессов, происходящих на графитовых электродах. Какая масса серебра выделилась на катоде, и каков объем газа (н.у.), выделившегося на аноде?

166. Электролиз раствора сульфата двухвалентного металла проводили при силе тока 6А в течение 45мин, в результате чего на одном из графитовых электродов выделилось 5,49г металла. Вычислите эквивалентную массу металла. Определите металл. Составьте схему электролиза, запишите электронные уравнения процессов, происходящих на электродах.

167. Насколько уменьшится масса серебряного анода, если электролиз раствора  $\text{AgNO}_3$  проводить при силе тока 2А в течение 38мин 20с? Составьте

электронные уравнения процессов, происходящих на электродах, если катод из меди.

168. Электролиз раствора сульфата цинка проводили на графитовых электродах в течение 5ч, в результате чего выделилось 6л кислорода (н.у.). Составьте схему электролиза, запишите уравнения электродных процессов и вычислите силу тока.

169. Электролиз раствора  $\text{CuSO}_4$  проводили с медными электродами в течение 4 часов при силе тока 50А. При этом выделилось 224г меди. Вычислите выход меди по току. Составьте электронные уравнения процессов, протекающих на электродах в случае медного и угольного анода.

170. Электролиз раствора  $\text{NaI}$  проводили при силе тока 6А в течение 2,5 часа. Составьте схему электролиза, запишите электронные уравнения процессов, протекающих на угольных электродах, и вычислите массу веществ, выделившихся на катоде и аноде.

171. Составьте схему электролиза, запишите электронные уравнения процессов, протекающих на угольных электродах при электролизе раствора  $\text{AgNO}_3$ . Если электролиз проводить с серебряным анодом, то его масса уменьшается на 5,4г. Определите расход электричества, если выход по току 100%.

172. Электролиз раствора  $\text{CuSO}_4$  проводили в течение 15 мин при силе тока 2,5А. На медном катоде выделилось 0,72г меди. Составьте схему электролиза, запишите электронные уравнения процессов, протекающих на электродах в случае медного и угольного анода. Вычислите выход по току.

173. Составьте схему электролиза, запишите электронные уравнения процессов, протекающих на графитовых электродах при электролизе расплавов и водных растворов  $\text{NaCl}$  и  $\text{KOH}$ . Сколько литров (н.у.) газа выделится на аноде при электролизе гидроксида калия, если электролиз проводить в течение 30 минут при силе тока 0,5А?

174. Составьте схему электролиза, запишите электронные уравнения процессов, протекающих на графитовых электродах при электролизе

раствора КВг. Какая масса вещества выделяется на катоде и аноде, если электролиз проводить в течение 1ч 35мин при силе тока 15А?

175. Составьте схему электролиза, запишите электронные уравнения процессов, происходящих на угольных электродах при электролизе раствора  $\text{CuCl}_2$ . Вычислите массу меди, которая выделилась на катоде, если на аноде выделилось 560мл газа (н.у.).

176. При электролизе соли трехвалентного металла при силе тока 1,5А в течение 30 мин на катоде выделилось 1,071 г металла. Вычислите атомную массу металла, определите металл. Составьте схему электролиза, запишите электронные уравнения процессов, происходящих на угольных электродах.

177. При электролизе растворов  $\text{MgSO}_4$  и  $\text{ZnCl}_2$ , соединенных последовательно с источником тока, на одном из графитовых катодов выделилось 0,25г водорода. Какие реакции протекали на электродах? Сколько граммов вещества выделилось на других электродах электролизеров?

178. Составьте схему электролиза, запишите электронные уравнения процессов, протекающих на угольных электродах при электролизе раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Вычислите массу вещества, выделяющегося на катоде, если на аноде выделяется 1,12л газа (н.у.). Какая масса  $\text{H}_2\text{SO}_4$  образуется при этом возле анода?

179. При электролизе раствора соли кадмия израсходовано 3434Кл электричества. Выделилось 2г кадмия. Чему равна эквивалентная масса и валентность кадмия? Составьте схему электролиза, запишите электронные уравнения процессов на угольных электродах.

180. Составьте схему электролиза, запишите электронные уравнения процессов, протекающих на графитовых электродах при электролизе раствора КОН. Чему равна сила тока, если в течение 1ч 15мин 20с на аноде выделилось 6,4л газа? Сколько литров газа (н.у.) выделилось при этом на катоде?

### 3.10. Коррозия металлов

При решении задач этого раздела см. приложение VII.

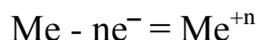
Коррозия - это процесс разрушения металлов в результате химического или электрохимического взаимодействия их с окружающей средой.

Коррозия – самопроизвольно протекающий процесс, следовательно, протекает с уменьшением энергии Гиббса системы. Химическая энергия реакции коррозионного разрушения выделяется в виде теплоты и рассеивается в окружающем пространстве.

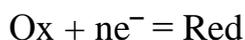
По механизму протекания коррозионного процесса, зависящему от характера внешней среды, с которой взаимодействует металл, различают химическую и электрохимическую коррозию. Наиболее распространенным видом коррозии металлов является атмосферная, протекающая по электрохимическому механизму, т.е. в средах с ионной проводимостью.

#### 3.10.1. Электрохимическая коррозия

Коррозия металла в средах, имеющих ионную проводимость, протекает как анодное окисление металла



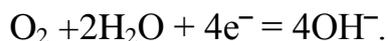
и катодное восстановление окислителя



Наиболее часто окислителями при коррозии служат ионы водорода  $\text{H}^+$  - при этом наблюдается выделение водорода:



и молекулы кислорода - при этом наблюдается ионизация кислорода:



Процессы электрохимической коррозии подобны процессам, протекающим в гальваническом элементе. Основное отличие от гальванического элемента – отсутствие внешней цепи. Электроны при этом не выходят из корродирующего металла, а двигаются внутри его.

Условием протекания процесса коррозии является отрицательное значение энергии Гиббса ( $\Delta G < 0$ ). А так как энергия Гиббса реакции связана с ЭДС элемента  $E = -\Delta G/nF$ , то возможность протекания коррозии может быть установлена по знаку ЭДС элемента: если ЭДС элемента имеет положительное значение ( $E > 0$ ), то коррозия возможна. В свою очередь, ЭДС равна разности потенциалов окислителя и восстановителя  $E_{\text{э}} = E_{\text{ок}} - E_{\text{восст}}$ , следовательно, коррозия возможна при условии, когда потенциал окислителя больше потенциала металла.

Потенциал кислородного электрода при  $T = 298\text{K}$  описывается зависимостью

$$E_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = 1,23 + 0,0147 \lg \cdot p_{\text{O}_2} - 0,059 \text{pH} \quad 10-1$$

Потенциал кислородного электрода принимает более положительное значение с увеличением давления кислорода и уменьшением pH. По этому уравнению можно рассчитать потенциал кислородного электрода при любых значениях pH и давлении кислорода.

Потенциал водородного электрода при  $T=298\text{K}$  описывается зависимостью

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \text{pH} - 0,0295 \lg \cdot p_{\text{H}_2} \quad 10-2$$

Потенциал водородного электрода принимает более отрицательное значение с увеличением давления водорода и pH.

Используя данные уравнений 10-1 и 10-2 можно определить возможность протекания коррозии различных металлов. Если потенциал металла положительнее потенциала кислородного электрода, то коррозия невозможна. Если потенциал металла положительнее потенциала водородного электрода и отрицательнее кислородного, то коррозия возможна с поглощением кислорода и невозможна с выделением водорода. Если потенциал металла отрицательнее потенциала водородного электрода, то возможна коррозия, как с поглощением кислорода, так и с выделением кислорода.

Пример. Возможна ли коррозия никеля в водном растворе при  $pH=7$  и контакте с воздухом.

Решение. Коррозия металла возможна при условии, что значение его стандартного потенциала меньше потенциала кислорода электрода. Значение электродного потенциала выбираем в приложении VII:  $\varphi_{Ni/Ni^{2+}}^0 = -0,25V$ .

Значение потенциала кислорода рассчитываем по ур. 10-1

$$E_{O_2/OH^-} = 1,23 + 0,0147 \lg(0,21) - 0,059 \cdot 7 = 0,80V$$

Сравнивая значения потенциалов никеля и кислорода ( $0,80V > -0,25V$ ), делаем вывод, что коррозия никеля в данных условиях возможна.

### 3.10.2. Защита металлов от коррозии

Коррозию металлов можно затормозить изменением потенциала металла, пассивированием металла, снижением концентрации окислителя, изоляцией поверхности металла от окислителя, изменением состава металла и др. Выбор способа определяется его эффективностью и экономической целесообразностью. Все методы защиты можно разделить на следующие группы: 1- легирование металлов; 2- защитные покрытия (металлические и неметаллические); 3- электрохимическая защита; 4- изменение свойств коррозионной среды; 5- рациональное конструирование изделий.

Слои, которые искусственно создают на поверхности металлов, называются защитными покрытиями. Металлические защитные покрытия по характеру поведения при коррозии разделяют на катодные и анодные. К катодным относятся покрытия, потенциалы которых в данной среде имеют более положительное значения, чем потенциалы основного металла. Например, металлы Cu, Ni, Ag являются катодными покрытиями на стали. При повреждении покрытия (наличия пор) возникает коррозионный элемент, в котором основной металл является анодом и растворяется, а металл покрытия – катодом, на котором выделяется водород или поглощается кислород. Следовательно, катодные покрытия могут защищать металл от

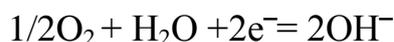
коррозии лишь при отсутствии пор и повреждений покрытия. К анодным относятся покрытия, потенциалы которых в данной среде имеют более отрицательное значение, чем потенциалы основного металла. Например, металл цинк на стали. В этом случае основной металл (сталь) будет катодом коррозионного элемента, поэтому он не корродирует.

Пример. 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 (-0,763В), чем кадмий (-0,403В), поэтому он является анодом, а кадмий катодом.

анодный процесс: 
$$\text{Zn}^0 - 2\text{e}^- = \text{Zn}^{+2}$$

катодный процесс: в кислой среде  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$  в нейтральной среде:



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

### Контрольные вопросы

181. Какой металл может служить протектором при защите железа от коррозии в водном растворе с  $\text{pH}=10$  в контакте с воздухом. Напишите уравнения реакций протекающих процессов.

182. Возможна ли коррозия олова в водном растворе при  $\text{pH}=6$  при контакте с воздухом. При каких значениях  $\text{pH}$  возможна коррозия с выделением водорода? Напишите уравнения реакций протекающих процессов.

183. Как происходит атмосферная коррозия луженого и оцинкованного железа при нарушении покрытия? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процесса.

184. Медь не вытесняет водород из разбавленных кислот. Почему? Однако если к медной пластинке, опущенной в кислоту, прикоснуться цинковой, то на меди начинается бурное выделение водорода. Дайте этому объяснение, составив электронные уравнения анодного и катодного процесса. Напишите уравнение протекающей химической реакции.

185. Как происходит атмосферная коррозия луженого железа (железа, покрытого оловом) и луженой меди при нарушении покрытия? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процесса.

186. Если пластинку из чистого цинка опустить в разбавленную кислоту, то начинающееся выделение водорода вскоре почти прекращается. Однако, при прикосновении к цинку медной палочкой на последней начинается бурное выделение водорода. Дайте этому объяснение, составив электронные уравнения анодного и катодного процесса. Напишите уравнения протекающей химической реакции.

187. В чем сущность протекторной защиты металлов от коррозии? Приведите пример протекторной защиты железа в водном растворе с  $\text{pH}=7$  при контакте с воздухом. Составьте электронные уравнения анодного и катодного процесса.

188. Железное изделие покрыли никелем. Какое это покрытие - анодное или катодное? Почему? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов коррозии этого изделия при нарушении покрытия во влажном воздухе и хлороводородной (соляной) кислоте. Какие продукты коррозии образуются в первом и втором случаях?

189. Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов с кислородной и водородной деполяризацией при коррозии пары магний - никель. Какие продукты коррозии образуются в первом и во втором случаях?

190. В раствор хлороводородной (соляной) кислоты поместили цинковую пластинку и цинковую пластинку, частично покрытую медью. В

каком случае процесс коррозии цинка происходит интенсивнее? Ответ мотивируйте, составив электронные уравнения соответствующих процессов.

191. Почему химически чистое железо более стойко против коррозии, чем техническое железо? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов, происходящих при коррозии технического железа во влажном воздухе и в кислой среде.

192. Какое из покрытий металла называется анодным, и какое - катодным? Назовите несколько металлов, которые могут служить для анодного и катодного покрытия железа. Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов, происходящих при коррозии железа, покрытого медью, во влажном воздухе и кислой среде.

193. Железное изделие покрыли кадмием. Какое это покрытие - анодное или катодное? Почему? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов коррозии этого изделия при нарушении покрытия во влажном воздухе и хлороводородной (соляной) кислоте. Какие продукты коррозии образуются в первом и во втором случаях?

194. Железное изделие покрыли свинцом. Какое это покрытие - анодное или катодное? Почему? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов коррозии этого изделия при нарушении покрытия во влажном воздухе и хлороводородной (соляной) кислоте. Какие продукты коррозии образуются в первом и во втором случаях?

195. Две железные пластинки, частично покрытые одна оловом, другая медью, находятся во влажном воздухе. На какой из этих пластинок быстрее образуется ржавчина? Почему? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов коррозии этих пластинок. Каков состав продуктов коррозии?

196. Какой металл целесообразней выбрать для протекторной защиты от коррозии свинцовой оболочки кабеля: цинк, магний или хром? Почему? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процесса атмосферной коррозии. Каков состав продуктов коррозии?

197. Если опустить в разбавленную серную кислоту пластинку из чистого железа, то выделение на ней водорода идет медленно и со временем практически прекращается. Однако, если цинковой палочкой прикоснуться к железной пластинке, то на последней начинается бурное выделение водорода. Почему? Какой металл при этом растворяется? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процесса.

198. Цинковую и железную пластинку опустили в раствор сульфата меди. Составьте электронные и ионно-молекулярные уравнения реакций, происходящих на каждой из этих пластинок. Какие процессы будут проходить на пластинках, если наружные концы их соединить проводником?

199. В раствор электролита, содержащего растворенный кислород, опустили цинковую пластинку и цинковую пластинку, частично покрытую медью. В каком случае процесс коррозии цинка проходит интенсивнее? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процесса.

200. Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов с кислородной и водородной деполяризацией при коррозии пары кадмий - железо. Какие продукты образуются в первом и во втором случаях?

### **3.11 Химическая идентификация.**

#### **3.11.1. Качественный и количественный анализ**

В данном разделе представлены методы определения качественного и количественного состава веществ или их смесей по интенсивности химического сигнала. Аналитическая химия разрабатывает теоретические основы методов исследования химического состава веществ и их практического использования. Анализ может быть качественным и количественным.

Задача качественного анализа - обнаружение компонентов (или ионов), содержащихся в анализируемом веществе. Качественный анализ может использоваться для идентификации в исследуемом объекте атомов (элементный анализ), молекул (молекулярный анализ), простых или сложных

веществ (вещественный анализ), фаз гетерогенной системы (фазовый анализ). С помощью качественного анализа можно обнаружить те или иные элементы, входящие в состав данного вещества с помощью специфических реакций. Однако, в большинстве случаев, в составе вещества содержатся элементы, мешающие идентификации, тогда их переводят в осадок, слабо диссоциирующие или комплексные вещества. Анализ неизвестного вещества проводят в определенной последовательности, т.е. проводят не только реакции обнаружения, но и отделения их друг от друга.

Качественный анализ характеризуется пределом обнаружения сухого вещества, т.е. минимальным количеством надежно идентифицируемого вещества и предельной концентрацией раствора  $C_{x \text{ min}}$ . Эти две величины связаны друг с другом соотношением:

$$C_{x \text{ min}} = \frac{\text{Предел обнаружения (мкг)}}{\text{Объем раствора (мл)} \cdot 10^6}$$

В качественном анализе применяются только такие реакции, пределы обнаружения веществ в которых превышают 50 мкг.

Определение отдельных катионов или анионов производится при добавлении соответствующего вещества (иона) к анализируемому раствору. Происходит химическая реакция, приводящая к образованию осадка или изменению цвета раствора. По этим признакам определяют наличие или отсутствие искомого элемента в данном соединении или растворе. Образование осадков возможно только при определенных концентрациях ионов, произведение которых (И.П.) должно быть больше (или равно) произведению растворимости (П.Р.).

Задача количественного анализа состоит в получении информации о содержании элементов (ионов), радикалов, функциональных групп, соединений или фаз в анализируемом объекте, а также в разработке методов, с помощью которых получают эту информацию. При количественном анализе измеряют интенсивность аналитического сигнала, т.е. находят численное значение, например, массы прокаленного осадка или расхода

раствора на титрование и т.д. По результатам количественного измерения сигнала рассчитывают содержание определяемого компонента в пробе. Результаты количественного анализа обычно выражают в массовых долях, %.

С помощью количественного анализа можно определить количество входящих в сложное соединение элементов и сравнить с контрольными образцами или соответствующими ГОСТами.

Например, методами количественного анализа можно установить, что химически чистый сульфат меди  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  содержит массовую долю меди 25,44%, а промышленное удобрение - фосфоритная мука - массовую долю  $\text{P}_2\text{O}_5$  от 20 до 30%.

Исследуя новое соединение, прежде всего, устанавливают, из каких компонентов (или ионов) оно состоит, а затем находят их количественные соотношения. Поэтому качественный анализ вещества предшествует количественному. Если качественный состав анализируемого материала (например, почвы, растения, удобрения и т. п.) известен, то сразу приступают к количественному анализу, выбрав наиболее подходящий метод.

Теоретическую основу химического анализа составляет ряд физико-химических законов и, прежде всего периодический закон Д.И. Менделеева (Ш – 1), а также основные теоретические положения общей химии: закон действующих масс (Ш – 4), теория электролитической диссоциации (Ш – 5), химическое равновесие в гетерогенных системах (Ш – 4), комплексообразование, амфотерность гидроксидов, автопротолиз (Ш – 5), окислительно-восстановительные реакции (Ш – 7) и др.

Аналитическая химия пользуется многочисленными и разнообразными методами, которые подразделяют на химические, физические и физико-химические.

### **3.11.2. Жесткость воды. Способы ее устранения.**

Основной рабочей средой для многих технологических процессов является вода. Природная вода содержит в своем составе различные

растворенные соли. Вода, содержащая растворимые соли кальция, магния и железа, называется жесткой. При нагревании и, особенно при испарении воды эти соли образуют слой накипи, снижающий коэффициенты теплопередачи в охлаждающих и нагревающих системах, что приводит к перерасходу электроэнергии и, в конечном счете, к выходу оборудования из строя или аварийным ситуациям.

Жесткость различают двух видов: временную (карбонатную) и постоянную (некарбонатную). Временная жесткость обуславливается присутствием гидрокарбонатов кальция  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  и магния  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ . Постоянная жесткость обуславливается присутствием хлоридов и сульфатов кальция и магния:  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{MgSO}_4$ . Сумма временной и постоянной жесткости составляет общую жесткость. Жесткость измеряется в единицах ГОСТ или градусах. Единица жесткости ГОСТ выражается суммой ммоль эквивалентов (мг-эквивалентов) ионов кальция и магния, содержащихся в 1л воды. Один ммоль эквивалентов жесткости отвечает содержанию 20,04мг/л  $\text{Ca}^{2+}$  или 12,16 мг/л  $\text{Mg}^{2+}$  или их суммы, или соответствующих им солей. В некоторых странах жесткость измеряется в градусах. 1° жесткости соответствует 0,357 мг-экв. катионов двухзарядных металлов. Допустимое ГОСТом значение жесткости лежит в пределах 0,1 – 1,0мг-экв./л.

Пример 1. Рассчитайте общую жесткость воды (в мг-экв. и в градусах), если в 0,25л воды содержится 16,2мг гидрокарбоната кальция, 2,92мг гидрокарбоната магния, 11,10мг хлорида кальция и 9,5мг хлорида магния.

$$\text{Решение. } Ж_{об} = \frac{m_1}{Э_1 \cdot V} + \frac{m_2}{Э_2 \cdot V} + \frac{m_3}{Э_3 \cdot V} + \dots$$

где  $m_1$ ,  $m_2$ ,  $m_3$  и т.д. – содержание в воде двухзарядных катионов металлов (или соответствующих им солей), мг

$Э_1$ ,  $Э_2$ ,  $Э_3$  и т. д. – эквиваленты катионов металлов (или соответствующих им солей)  $V$  – объем воды, в литрах.

Определяем эквиваленты солей, обуславливающих жесткость воды



$$\text{Э} = \text{Mr}/2 = 162,11/2 = 81,5\text{г}$$



$$\text{Э} = \text{Mr}/2 = 110,90/2 = 55,49$$



$$\text{Э} = \text{Mr}/2 = 146,34/2 = 73,17\text{г}$$



$$\text{Э} = \text{Mr}/2 = 96,21/2 = 47,60$$

$$\text{Ж}_{\text{об}} = \frac{16,20}{81,05 \cdot 0,25} + \frac{2,92}{73,17 \cdot 0,25} + \frac{11,10}{55,49 \cdot 0,25} + \frac{9,50}{47,60 \cdot 0,25} = 2,56 \text{ мг-экв/л}$$

$$\text{Ж}_{\text{об}} = 2,56 \text{ или } \frac{2,56}{0,357} = 7,17^0$$

Вода мягкая, но для технических нужд применяться не может, т.к. лежит за пределами допустимых ГОСТом значений.

Пример. Прямоточный паровой котел производительностью 250т пара в час питается водой, у которой кальциевая жесткость равна 1,6мг-экв./л, а магниевая жесткость составляет 0,96мг-экв./л (ммоль/дм<sup>3</sup>). Определить количество накипи, оседающей в котле за сутки работы.

Решение. В воде содержатся ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , значит накипь будет состоять из солей  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{MgCO}_3$ . Эквивалентная масса  $\text{CaCO}_3$  равна 50г, эквивалентная масса  $\text{MgCO}_3$  – 42,15г. На образование 250т пара потребуется 250м<sup>3</sup> воды. В 250м<sup>3</sup> воды содержится  $250 \cdot 1,6 = 400$  эквивалентных масс  $\text{CaCO}_3$ , что образует  $400_{\text{экв}} \cdot 50\text{г-экв.} = 20000\text{г} = 20\text{кг}$   $\text{CaCO}_3$ . И в этом же количестве воды содержится  $250 \cdot 0,96 = 240$  эквивалентных масс  $\text{MgCO}_3$ , что образует  $240_{\text{экв.}} \cdot 2,15\text{г/экв.} = 516\text{г} = 0,516\text{кг}$   $\text{MgCO}_3$ . Всего за один час работы котла образуется  $20 + 0,516 = 20,516\text{кг}$  накипи. За сутки это составит  $20,516 \cdot 24 = 492,24\text{кг}$

### Контрольные вопросы

201. В 1л раствора содержится 2,5608г уксусной кислоты. Вычислите концентрацию ионов водорода ( $\text{H}^+$ ) и степень диссоциации кислоты (константа диссоциации  $\text{HCH}_3\text{COO}$  при 25<sup>0</sup>С равна  $1,8 \cdot 10^{-5}$ )

202. Вычислите рН буферных смесей, содержащих:

а) 0,01М  $\text{HCH}_3\text{COO}$  и 0,01М  $\text{KCH}_3\text{COO}$ ;

б) 0,01М  $\text{HCH}_3\text{COO}$  и 0,05М  $\text{KCH}_3\text{COO}$ ;

в) 0,5М  $\text{HCH}_3\text{COO}$  и 0,01М  $\text{KCH}_3\text{COO}$ .

203. Чему равен pH раствора, содержащего 0,056 моль/л  $\text{NH}_4\text{OH}$  и 0,1 моль/л  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

204. Вычислите pH растворов, содержащих: а)  $2 \cdot 10^{-4}$  моль/л  $\text{H}^+$ ; б) 0,008 моль/л  $\text{OH}^-$

205. Чему равен pH: а) 0,005М раствора  $\text{HCl}$ ; б) 0,015М раствора  $\text{KOH}$ ?

206. Вычислите  $\text{PP}_{\text{CaCO}_3}$ , зная, что растворимость его при данной температуре равна 0,013 г/л.

207. Вычислите растворимость гидроксида магния при  $25^\circ\text{C}$ , если  $\text{PP}_{\text{Mg}(\text{OH})_2} = 5 \cdot 10^{-12}$ .

208. Выпадет ли осадок сульфата стронция при смешении равных 0,001н растворов  $\text{SrCl}_2$  и  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , если  $\text{PP}_{\text{SrSO}_4} = 2,8 \cdot 10^{-7}$ ?

209. Образуется ли осадок оксалата кальция ( $\text{PP}_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = 2,57 \cdot 10^{-9}$ ) при смешении равных объемов 0,01М растворов  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ?

210. В какой последовательности будут осаждаться ионы  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  при действии карбонатом аммония, если концентрации их в растворе одинаковы? Почему осадок гидроксида магния растворяется в кислотах и в солях аммония?

211. Произведение растворимости  $\text{MgS}$  при  $25^\circ\text{C}$  равно  $2,0 \cdot 10^{-15}$ . Образуется ли осадок при смешивании равных объемов 0,004н раствора нитрата магния и 0,0006н раствора сульфида натрия? Степени диссоциации этих электролитов принять равными единице. Составить уравнение реакции в молекулярной и ионной форме

212. С помощью каких ионов можно обнаружить наличие ионов серебра в растворе? Определить минимальную концентрацию бромидов калия, чтобы прибавление к его раствору равного объема 0,003н раствора нитрата серебра вызвало появление осадка?  $\text{P.P.}_{\text{AgBr}} = 6,3 \cdot 10^{-13}$ . Степень диссоциации электролитов принять равной единице. Составить уравнение реакции в молекулярной и ионной форме.

213. С помощью каких веществ можно обнаружить в растворе малые количества катионов железа (II) и железа (III). Составить уравнения реакций в молекулярной и ионной форме.

214. Прямоточный паровой котел производительностью 500т пара в 1 час питается водой, жесткость которой равна 2 единицы жесткости ГОСТ. Определить количество накипи, оседающей в котле за 1 час работы, считая состав накипи за  $\text{CaCO}_3$ .

215. При растворении в избытке соляной кислоты 20г сплава, состоящего из меди и цинка, выделилось 4л водорода, измеренного при нормальных условиях. Определите процентный состав сплава. Какой это сплав?

216. Обменная емкость каолиновой глины составляет 13,5мг-экв./л. Сколько литров воды общей жесткостью 3,5мг-экв/л можно профильтровать через 150г глины для полного удаления катионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ ?

217. Один литр образца воды содержит 48,6мг гидрокарбоната кальция и 29,6мг сульфата магния. Сколько молей  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  в трех литрах воды? Чему равна общая жесткость воды в мг-экв. и в градусах?

218. Для умягчения 100л воды потребовалось 12,72г кальцинированной соды  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Чему равна жесткость воды (в градусах и мг-экв.)?

219. Некарбонатная жесткость воды составляет 18мг-экв./л. Сколько надо взять тринатрийфосфата  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , чтобы умягчить  $1\text{ м}^3$  такой воды?

220. Рассчитайте обменную емкость катионита марки КУ-2, если через адсорбционную колонку, содержащую 100г этого ионита, пропустили 25л воды общей жесткостью 13,6мг-экв/л.

### **3.11. Органические соединения. Полимеры**

#### **Контрольные вопросы**

221. Напишите структурную формулу акриловой (простейшей непредельной одноосновной карбоновой) кислоты и уравнение реакции

взаимодействия этой кислоты с метиловым спиртом. Составьте схему полимеризации образовавшегося продукта.

222. Как из карбида кальция и воды, применив реакцию Кучерова, получить уксусный альдегид, а затем винилуксусную кислоту (винилацетат). Напишите уравнения соответствующих реакций. Составьте схему полимеризации винилацетата.

223. Какие соединения называют аминами? Составьте схему поликонденсации адипиновой кислоты и гексаметилендиамина. Назовите образовавшийся полимер.

224. Как можно получить винилхлорид, имея карбид кальция, хлорид натрия, серную кислоту и воду? Напишите уравнения соответствующих реакций. Составьте схему полимеризации винилхлорида.

225. Полимером какого неопределённого углеводорода является натуральный каучук? Напишите структурную формулу этого углеводорода. Как называют процесс превращения каучука в резину? Чем по строению и свойствам различаются каучук и резина?

226. Напишите уравнения реакции получения ацетилена и превращения его в ароматический углеводород. При взаимодействии какого вещества с ацетиленом образуется акрилонитрил? Составьте схему полимеризации акрилонитрила.

227. Напишите структурную формулу метакриловой кислоты. Какое соединение получается при взаимодействии ее с метиловым спиртом? Напишите уравнение реакции. Составьте схему полимеризации образующегося продукта.

228. Какие углеводороды называют диеновыми (диолефины или алкадиены)? Приведите пример. Какая общая формула выражает состав этих углеводородов? Составьте схему полимеризации бутадиена (дивинила).

229. Какие углеводороды называют олефинами (алкенами)? Приведите пример. Какая общая формула выражает состав этих углеводородов? Составьте схему получения полиэтилена.

230. Какая общая формула выражает состав этиленовых углеводородов (олефинов или алкенов)? Какие химические реакции наиболее характерны для них? Что такое полимеризация, поликонденсация? Чем отличаются друг от друга реакции?

231. Каковы различия в составах предельных и непредельных углеводородов? Составьте схему образования каучука из дивинила и стирола. Что такое вулканизация?

232. Какие соединения называют аминокислотами? Напишите формулу простейшей аминокислоты. Составьте схему поликонденсации аминокaproновой кислоты. Как называют образующийся при этом полимер?

233. Какие соединения называют альдегидами? Что такое формалин? Какое свойство альдегидов лежит в основе реакции серебряного зеркала? Составьте схему получения фенолоформальдегидной смолы.

234. Как называют углеводороды, представителем которых является изопрен? Составьте схему сополимеризации изопрена и изобутилена.

235. Какие соединения называют элементарноорганическими, кремнийорганическими? Укажите важнейшие свойства кремнийорганических полимеров. Как влияют на свойства кремнийорганических полимеров увеличение числа органических радикалов, связанных с атомами кремния?

236. Какая общая формула выражает состав ацетиленовых углеводородов (алкинов)? Как из метана получить ацетилен, затем винилацетилен, а из последнего хлоропрен?

237. Напишите уравнения реакции дегидратации пропилового спирта. Составьте схему полимеризации полученного углеводорода.

238. Какие полимеры называют стереорегулярными? Чем объясняется высокая температура плавления и большая механическая прочность стереорегулярных полимеров по сравнению с нерегулярными полимерами?

239. Как получают в промышленности стирол? Приведите схему его полимеризации. Изобразите с помощью схем линейную и трехмерную структуру полимеров.

240. Какие полимеры называют термопластичными, терморезистивными? Укажите три состояния полимеров. Чем характеризуется переход из одного состояния в другое?

**Распределение учебного времени для изучения содержания курса.**

Примерные затраты учебного времени на изучение дисциплины «Химия» и выполнение контрольной работы в часах (в соответствии с учебным планом заочного обучения, тематическим планом лекций и лабораторных работ Челябинского Государственного Агроинженерного Университета).

№ темы	Тематика лекций и лабораторно - практических занятий	Объем в часах	
		Аудиторные занятия	Самостоя тельная работа
	<b>Лекции</b>		
1	Строение атома, периодическая система, химическая связь.	2	22
2	Химическая термодинамика и химическая кинетика.	2	15
3	Растворы. Концентрации растворов.	2	23
4	Основы электрохимии.	2	35
	<b>Лабораторные занятия</b>		
1	Классы неорганических соединений.	3	5
2	Растворы. Электролитическая диссоциация. Замерзание и кипение растворов	3	10
3	Металлы. Коррозия металлов. Защита от коррозии.	2	
4	Электрохимия: электролиз растворов, химические источники тока.	2	
5	Жесткость воды.	2	10
	Всего	20	120

### Календарно-тематический план

дисциплины «Химия» для студентов 1 курса факультета заочного образования. (в соответствии с учебным планом заочного обучения, тематическим планом лекций и лабораторных работ Челябинской Государственной Агроинженерной Академии).

№ темы	Тематика лекций и лабораторно - практических занятий	Объем в часах	
		Аудиторные занятия	Самостоятельная работа
	<b>Лекции</b>		
1	Строение атома, периодическая система, химическая связь.	2	22
2	Химическая термодинамика и химическая кинетика.	2	15
3	Растворы. Концентрации растворов.	2	23
4	Основы электрохимии.	2	35
	<b>Лабораторные занятия</b>		
1	Классы неорганических соединений.	3	5
2	Растворы. Электролитическая диссоциация. Замерзание и кипение растворов	3	10
3	Металлы. Коррозия металлов. Защита от коррозии.	2	
4	Электрохимия: электролиз растворов, химические источники тока.	2	10
5	Химическая идентификация. Жесткость воды.	2	
	Всего	20	120

**Названия некоторых кислот и производных от них солей**

Формула кислоты	Анион	Название кислоты	Название солей
HF	F <sup>-</sup>	Фтористоводородная	Фториды
HCl	Cl <sup>-</sup>	Хлористоводородная	Хлориды
HBr	Br <sup>-</sup>	Бромистоводородная	Бромиды
HI	I <sup>-</sup>	Иодистоводородная	Иодиды
H <sub>2</sub> S	S <sup>2-</sup>	Сероводородная	Сульфиды
H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Сернистая	Сульфиты
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Серная	Сульфаты
HNO <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Азотная	Нитраты
HNO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Азотистая	Нитриты
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Фосфорная	Фосфаты
H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Кремниевая	Силикаты
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Угльная	Карбонаты
CH <sub>3</sub> COOH	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	Уксусная	Ацетаты
HMnO <sub>4</sub>	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Марганцевая	Перманганаты
H <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Хромовая	Хроматы
H <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	Двухромовая	Бихроматы
HCN	CN <sup>-</sup>	Цианистоводородная	Цианиды

**Стандартные энтальпии образования ( $\Delta H^0_{298}$ ),  
стандартные абсолютные энтропии ( $S^0_{298}$ ) и  
стандартные энергии Гиббса ( $\Delta G^0_{298}$ ) некоторых веществ**

Вещество	$\Delta H^0_{298}$ кДж/моль	$S^0_{298}$ Дж/моль К	$\Delta G^0_{298}$ кДж/моль	Вещество	$\Delta H^0_{298}$ кДж/моль	$S^0_{298}$ Дж/моль·К	$\Delta G^0_{298}$ кДж/моль
Al к	0	28,3	0	NO г	91,2	210,6	87,6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> к	-1675,7	50,9	-1582,3	Na к	0	51,2	0
Al(OH) <sub>3</sub> тв	-1276,0	83,8	-1143,0	Na <sub>2</sub> O тв	-417,9	75,1	-379,3
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> к	-3441,8	239,2	-3100,9	Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> тв	-513,2	94,8	-449,8
BaO тв			-528,4	BaCO <sub>3</sub> тв			-1138,8
BeO тв			-581,61	BeCO <sub>3</sub> тв			-944,75
C графит	0	5,7	0	NaOH тв	-426,4	64,4	-380,3
C алмаз	0	2,44	0	NaCl тв	-411,1	72,1	-384,1
CO г	-110,5	197,5	-137,1	NH <sub>4</sub> Cl тв	-314,2	94,6	-203,1
CO <sub>2</sub> г	-393,5	213,7	-394,4	Ni к	0	29,9	0
CaCO <sub>3</sub> тв	-1206,6	91,7	-1128,8	NiO тв	-239,7	38,0	-211,6
Ca(OH) <sub>2</sub> к	-985,1	83,4	-897,5	O <sub>2</sub> г	0	205,0	0
CaC <sub>2</sub> тв	-59,8	69,9	-64,9	P белый	0	41,1	0
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> тв	-4120,8	236,0	-3884,9	PbO тв	-217,6	68,7	-188,2
CaSiO <sub>3</sub> тв	-1579,0	82,0	-1494,0	PbO <sub>2</sub> тв	-276,6	74,89	-218,3
CaO	-635,6	38,1	-604,2	PbS тв	-100,4	91,2	-98,8
Fe к	0	27,1	0	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> тв	-715,5	132,6	-636,1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> тв	-882,2	87,5	-740,3	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> тв	-157,7	181,6	-156,1
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> тв	-1117,1	146,2	-1014,2	SO <sub>2</sub> г	-296,9	248,1	-300,2
FeO тв	-264,8	54,0	-244,3	SO <sub>3</sub> г	-395,9	256,7	-371,2
FeS тв	-177,4	52,9	-166,1	Ti к	0	30,6	0
H <sub>2</sub> г	0	130,0	0	TiO <sub>2</sub> тв	-943,9	50,3	-888,6
HF г	273,3	173,7	-275,4	ZnS тв	-205,2	57,7	-200,4
HCl ж	-92,3	186,8					
H <sub>2</sub> O г	-241,8	188,7	-228,6	ZnO тв	-348,1	43,5	-318,1
H <sub>2</sub> O ж	-285,8	70,0	-237,2	SiF <sub>4</sub> г	-1614,9	282,4	-1572,7
H <sub>2</sub> S г	-20,6	205,7	-33,5	SiO <sub>2</sub> кварц	-910,9	41,8	-856,7
Cl <sub>2</sub> г	0	222,9	0	W к	0	32,6	0
KCl тв	-436,7	82,6	-408,9	WO <sub>3</sub> тв	-842,9	75,9	-764,1
KClO <sub>3</sub> тв	-391,2	142,9	-289,8	CH <sub>4</sub> г	-74,8	186,3	-50,8
MgO тв	-601,5	27,1	-569,3	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> г	226,8	200,8	209,2
Mn к	0	32,0	0	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> г	52,3	219,5	68,1
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> тв	-1387,6	154,8	-1282,9	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> г	-84,7	229,5	-32,9
N <sub>2</sub> г	0	191,5	0	CH <sub>3</sub> OH г	-201,2	126,8	-166,2
NH <sub>3</sub> г	-45,9	192,7	-16,5	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH г	-235,3	160,7	-174,4
NO <sub>2</sub> г	90,4	210,2	86,7	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> г	82,9	-	-

Приложение IV

Эбулиоскопические константы

Растворители		$K_E, ^\circ\text{C}\cdot\text{кг/моль}$
Вода	$\text{H}_2\text{O}$	0,52
Эфир этиловый	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{O}$	2,12
Спирт этиловый	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	1,20
Сероуглерод	$\text{CS}_2$	2,29
Хлороформ	$\text{CHCl}_3$	3,88
Ацетон	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	1,48
Бензол	$\text{C}_6\text{H}_6$	2,57
Анилин	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	3,69

Криоскопические константы

Растворители		$K_K, ^\circ\text{C}\cdot\text{кг/моль}$
Название	Формула	
Вода	$\text{H}_2\text{O}$	1,86
Бензол	$\text{C}_6\text{H}_6$	5,12
Нафталин	$\text{C}_{10}\text{H}_8$	6,90
Нитробензол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}$	6,90
Уксусная кислота	$\text{CH}_3\text{COOH}$	3,90
Анилин	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	5,87
Фенол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	5,90

**Степень диссоциации некоторых электролитов  
в водных растворах (0,1н; 18<sup>0</sup>С)**

Сильные	α, %	Средней силы	α, %
HCl ↔ H <sup>+</sup> + Cl <sup>-</sup>	92	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ↔ H <sup>+</sup> + HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	34,0
HBr ↔ H <sup>+</sup> + Br <sup>-</sup>	92	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ↔ H <sup>+</sup> + H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	28,0
HI ↔ H <sup>+</sup> + I <sup>-</sup>	92	HNO <sub>2</sub> ↔ H <sup>+</sup> + NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	10,0
HNO <sub>3</sub> ↔ H <sup>+</sup> + NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	92	HF ↔ H <sup>+</sup> + F <sup>-</sup>	8,5
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ↔ H <sup>+</sup> + HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	58	BaOH <sup>+</sup> ↔ Ba <sup>+2</sup> + OH <sup>-</sup>	2,3
NaOH ↔ Na <sup>+</sup> + OH <sup>-</sup>	91		
KOH ↔ K <sup>+</sup> + OH <sup>-</sup>	91	Слабые	α, %
Ba(OH) <sub>2</sub> ↔ BaOH <sup>+</sup> + OH <sup>-</sup>	77	CH <sub>3</sub> COOH ↔ CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> + H <sup>+</sup>	1,30
KCl ↔ K <sup>+</sup> + Cl <sup>-</sup>	86	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ↔ H <sup>+</sup> + HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1,28
NaCl ↔ Na <sup>+</sup> + Cl <sup>-</sup>	84	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ↔ H <sup>+</sup> + PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0,001
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> ↔ NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> + NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	85	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ↔ H <sup>+</sup> + HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,17
KNO <sub>3</sub> ↔ K <sup>+</sup> + NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	83	H <sub>2</sub> S ↔ H <sup>+</sup> + HS <sup>-</sup>	0,007
AgNO <sub>3</sub> ↔ Ag <sup>+</sup> + NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	81	HS <sup>-</sup> ↔ H <sup>+</sup> + S <sup>2-</sup>	0,001
CH <sub>3</sub> COONa ↔ CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> + Na <sup>+</sup>	79	HCN ↔ H <sup>+</sup> + CN <sup>-</sup>	0,007
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ↔ 2K <sup>+</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	71	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> ↔ H <sup>+</sup> + H <sub>2</sub> BO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,01
ZnCl <sub>2</sub> ↔ Zn <sup>+2</sup> + 2Cl <sup>-</sup>	73	H <sub>2</sub> BO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ↔ H <sup>+</sup> + HBO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0,001
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ↔ 2Na <sup>+</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	45	NH <sub>4</sub> OH ↔ NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> + OH <sup>-</sup>	1,30
CuSO <sub>4</sub> ↔ Cu <sup>+2</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	40	Все малорастворимые и нерастворимые гидроксиды, кислоты, соли	
ZnSO <sub>4</sub> ↔ Zn <sup>+2</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	40		
Электролит	α	Электролит	α
A <sup>+</sup> B <sup>-</sup> (KCl)	0,85	A <sup>2+</sup> B <sup>2-</sup> (MgSO <sub>4</sub> )	0,43
A <sup>2+</sup> (B <sup>-</sup> ) <sub>2</sub> (BaCl <sub>2</sub> ) или (A <sup>+</sup> ) <sub>2</sub> B <sup>2-</sup> (K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	0,75	A <sup>3+</sup> B <sup>3-</sup> (K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ) или A <sup>3+</sup> B <sub>3</sub> <sup>-</sup> (AlCl <sub>3</sub> )	0,65

**Стандартные электродные потенциалы ( $\varphi^0$ ) некоторых металлов  
в водных растворах по водородной шкале (ряд напряжений)**

Электрод	$\varphi^0_{\text{В}}$	Электрод	$\varphi^0_{\text{В}}$
Li/Li <sup>+</sup>	-3,045	Cd/Cd <sup>+2</sup>	-0,403
Rb/Rb <sup>+</sup>	-2,925	In/In <sup>+3</sup>	-0,340
K/K <sup>+</sup>	-2,924	Co/Co <sup>+2</sup>	-0,277
Cs/Cs <sup>+</sup>	-2,923	Ni/Ni <sup>+2</sup>	-0,250
Ba/Ba <sup>+2</sup>	-2,900	Sn/Sn <sup>+2</sup>	-0,136
Ca/Ca <sup>+2</sup>	-2,870	Pb/Pb <sup>+2</sup>	-0,127
Na/Na <sup>+</sup>	-2,714	Fe/Fe <sup>+3</sup>	-0,037
Mg/Mg <sup>+2</sup>	-2,370	H <sub>2</sub> /2H <sup>+</sup>	0,000
Al/Al <sup>+3</sup>	-1,700	Sb/Sb <sup>+3</sup>	+0,200
Ti/Ti <sup>+2</sup>	-1,603	Bi/Bi <sup>+3</sup>	+0,215
Zr/Zr <sup>+4</sup>	-1,580	Cu/Cu <sup>+2</sup>	+0,340
Mn/Mn <sup>+2</sup>	-1,180	Cu/Cu <sup>+</sup>	+0,522
V/V <sup>+2</sup>	-1,180	2Hg/Hg <sub>2</sub> <sup>+2</sup>	+0,790
Cr/Cr <sup>+2</sup>	-0,913	Ag/Ag <sup>+</sup>	+0,800
Zn/Zn <sup>+2</sup>	-0,763	Hg/Hg <sup>+2</sup>	+0,850
Cr/Cr <sup>+3</sup>	-0,740	Pt/Pt <sup>+2</sup>	+1,190
Ga/Ga <sup>+3</sup>	-0,520	Au/Au <sup>+3</sup>	+1,500
Fe/Fe <sup>+2</sup>	-0,440	Au/Au <sup>+</sup>	+1,700

Электроды, обратимые относительно анода

O <sub>2</sub> /2OH <sup>-</sup>	+0,401	2F <sup>-</sup> /F <sub>2</sub>	+2,850
2SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup>	+2,050	2Cl <sup>-</sup> /Cl <sub>2</sub>	+1,358
2Br <sup>-</sup> /Br <sub>2</sub>	+1,070	2I <sup>-</sup> /I <sub>2</sub>	+0,540
NO <sup>-</sup> /NO	+0,960		

## Константы диссоциации некоторых кислот и оснований (при 25°C)

Название	$K_1$	$K_2$	$K_3$
$H_2O$	$1,8 \cdot 10^{-16}$		
Фтористоводородная HF	$7,2 \cdot 10^{-4}$		
Хлорноватистая HClO	$5,0 \cdot 10^{-8}$		
Бромноватистая HBrO	$5,7 \cdot 10^{-8}$		
Сероводородная $H_2S$	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-15}$	
Сернистая $H_2SO_3$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$6,2 \cdot 10^{-8}$	
Азотистая $HNO_2$	$5,1 \cdot 10^{-4}$		
Фосфорная $H_3PO_4$	$7,6 \cdot 10^{-3}$	$6,3 \cdot 10^{-8}$	$1,3 \cdot 10^{-12}$
Угольная $H_2CO_3$	$4,5 \cdot 10^{-7}$		
Муравьиная HCOOH	$1,8 \cdot 10^{-4}$		
Уксусная $CH_3COOH$	$1,8 \cdot 10^{-5}$		
Цианистоводородная HCN	$6,2 \cdot 10^{-10}$		
Гидроксид аммония $NH_4OH$	$1,8 \cdot 10^{-5}$		
Теллуристоводородная $H_2Te$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-11}$	
Теллуристая $H_2TeO_3$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-8}$	
Селенистоводородная $H_2Se$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-11}$	
Селенистая $H_2SeO_4$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$4,8 \cdot 10^{-9}$	
Гидроксид цинка $Zn(OH)_2$	$4,4 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-9}$	
Гидроксид алюминия $Al(OH)_3$	$8 \cdot 10^{-10}$		
Гидроксид железа $Fe(OH)_3$	$8 \cdot 10^{-10}$		
Гидроксид меди $Cu(OH)_2$	$9,8 \cdot 10^{-7}$		
Гидроксид магния $Mg(OH)_2$	$2,5 \cdot 10^{-3}$		
Гидроксид свинца $Pb(OH)_2$	$9,6 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-8}$	
Гидроксид кальция $Ca(OH)_2$	$4,3 \cdot 10^{-2}$		

**Стандартные электродные потенциалы ( $\varphi^0$ ) некоторых металлов  
в водных растворах по водородной шкале (ряд напряжений)**

Электрод	$\varphi^0_{\text{В}}$	Электрод	$\varphi^0_{\text{В}}$
Li/Li <sup>+</sup>	-3,045	Cd/Cd <sup>+2</sup>	-0,403
Rb/Rb <sup>+</sup>	-2,925	In/In <sup>+3</sup>	-0,340
K/K <sup>+</sup>	-2,924	Co/Co <sup>+2</sup>	-0,277
Cs/Cs <sup>+</sup>	-2,923	Ni/Ni <sup>+2</sup>	-0,250
Ba/Ba <sup>+2</sup>	-2,900	Sn/Sn <sup>+2</sup>	-0,136
Ca/Ca <sup>+2</sup>	-2,870	Pb/Pb <sup>+2</sup>	-0,127
Na/Na <sup>+</sup>	-2,714	Fe/Fe <sup>+3</sup>	-0,037
Mg/Mg <sup>+2</sup>	-2,370	H <sub>2</sub> /2H <sup>+</sup>	0,000
Al/Al <sup>+3</sup>	-1,700	Sb/Sb <sup>+3</sup>	+0,200
Ti/Ti <sup>+2</sup>	-1,603	Bi/Bi <sup>+3</sup>	+0,215
Zr/Zr <sup>+4</sup>	-1,580	Cu/Cu <sup>+2</sup>	+0,340
Mn/Mn <sup>+2</sup>	-1,180	Cu/Cu <sup>+</sup>	+0,522
V/V <sup>+2</sup>	-1,180	2Hg/Hg <sub>2</sub> <sup>+2</sup>	+0,790
Cr/Cr <sup>+2</sup>	-0,913	Ag/Ag <sup>+</sup>	+0,800
Zn/Zn <sup>+2</sup>	-0,763	Hg/Hg <sup>+2</sup>	+0,850
Cr/Cr <sup>+3</sup>	-0,740	Pt/Pt <sup>+2</sup>	+1,190
Ga/Ga <sup>+3</sup>	-0,520	Au/Au <sup>+3</sup>	+1,500
Fe/Fe <sup>+2</sup>	-0,440	Au/Au <sup>+</sup>	+1,700

Электроды, обратимые относительно анода

O <sub>2</sub> /2OH <sup>-</sup>	+0,401	2F <sup>-</sup> /F <sub>2</sub>	+2,850
2SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup>	+2,050	2Cl <sup>-</sup> /Cl <sub>2</sub>	+1,358
2Br <sup>-</sup> /Br <sub>2</sub>	+1,070	2I <sup>-</sup> /I <sub>2</sub>	+0,540
NO <sup>-</sup> /NO	+0,960		



Приложение IX

Перенапряжение выделения водорода ( $\eta_H$ ) и ионизации кислорода ( $\eta_O$ ) на различных электродах

Электрод	Плотность тока = 1 ма/см <sup>2</sup>	
	Перенапряжение водорода, В	Перенапряжение кислорода, В
Ртуть	1,41	-
Свинец	1,05	1,44
Цинк	0,83	1,75
Олово	0,63	1,22
Сурьма	0,63	-
Алюминий	0,58	-
Кадмий	0,51	1,38
Медь	0,48	1,05
Германий	0,39	-
Железо	0,36	1,07
Молибден	0,35	-
Серебро	0,34	0,97
Кобальт	0,32	1,25
Никель	0,30	1,09
Вольфрам	0,26	-
Платина	0,07	0,70
Графит	0,65	1,17

Потенциалы водородного и кислородного электродов в разных условиях

Среда, концентрация ОН <sup>-</sup> и Н <sup>+</sup> , рН	Парциальное давление, атм			
	1 (станд.)	5·10 <sup>-7</sup> (воздух)	1 (станд.)	0,21 (воздух)
	водорода		кислорода	
	$\varphi_{H_2/2H^+}, B$		$\varphi_{O_2+2H_2O/4OH^-}, B$	
Щелочная [ОН <sup>-</sup> ]=1, рН=14	-0,828	-0,641	+0,401	+0,391
Нейтральная [Н <sup>+</sup> ]=[ОН <sup>-</sup> ]=10 <sup>-7</sup> , рН=7	-0,414	-0,228	0,815	0,805
Кислая [Н <sup>+</sup> ]=1, рН=0	0,000	+0,180	+1,229	+1,29

Приложение X

Растворимость и произведение растворимости некоторых электролитов  
(при 18-25°C)

Формула вещества	Растворимость, моль/л	Произведение растворимости
BaCO <sub>3</sub>	$8,9 \cdot 10^{-5}$	$[Ba^{+2}][CO_3^{2-}] = 8,0 \cdot 10^{-9}$
BaSO <sub>4</sub>	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$[Ba^{+2}][SO_4^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-10}$
SrSO <sub>4</sub>	$5,3 \cdot 10^{-4}$	$[Sr^{+2}][SO_4^{2-}] = 2,8 \cdot 10^{-7}$
SrCO <sub>3</sub>	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$[Sr^{+2}][CO_3^{2-}] = 1,6 \cdot 10^{-9}$
CaSO <sub>4</sub>	$7,8 \cdot 10^{-3}$	$[Ca^{2+}][SO_4^{2-}] = 6,1 \cdot 10^{-5}$
CaCO <sub>3</sub>	$6,9 \cdot 10^{-5}$	$[Ca^{+2}][CO_3^{2-}] = 4,8 \cdot 10^{-9}$
Fe(OH) <sub>2</sub>	$4,9 \cdot 10^{-6}$	$[Fe^{2+}][OH^-]^2 = 4,8 \cdot 10^{-16}$
Fe(OH) <sub>3</sub>	$1,9 \cdot 10^{-10}$	$[Fe^{3+}][OH^-]^3 = 3,8 \cdot 10^{-36}$
Zn(OH) <sub>2</sub>	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$[Zn^{2+}][OH^-]^2 = 1,0 \cdot 10^{-17}$
ZnS	$3,5 \cdot 10^{-12}$	$[Zn^{2+}][S^{2-}] = 1,2 \cdot 10^{-23}$
AgCl	$1,25 \cdot 10^{-5}$	$[Ag^+][Cl^-] = 1,6 \cdot 10^{-10}$
AgBr	$8,8 \cdot 10^{-7}$	$[Ag^+][Br^-] = 7,7 \cdot 10^{-13}$
PbCl <sub>2</sub>	$3,9 \cdot 10^{-2}$	$[Pb^{2+}][Cl^-]^2 = 2,4 \cdot 10^{-4}$
PbSO <sub>4</sub>	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$[Pb^{2+}][SO_4^{2-}] = 2,2 \cdot 10^{-8}$

Произведение растворимости (ПР)  
 некоторых малорастворимых электролитов  
 (при 25°C)

Формула электролита	Произведение растворимости	Формула электролита	Произведение растворимости
AgBr	$5,3 \cdot 10^{-13}$	FeS	$5,0 \cdot 10^{-18}$
AgCO <sub>3</sub>	$8,2 \cdot 10^{-12}$	MnS	$2,5 \cdot 10^{-10}$
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$	PbBr <sub>2</sub>	$9,1 \cdot 10^{-6}$
Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	$1,1 \cdot 10^{-12}$	PbCO <sub>3</sub>	$7,5 \cdot 10^{-14}$
AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$	PbCl <sub>2</sub>	$1,6 \cdot 10^{-5}$
Ag <sub>2</sub> S	$6,3 \cdot 10^{-50}$	PbI <sub>2</sub>	$1,1 \cdot 10^{-9}$
Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	$1,3 \cdot 10^{-20}$	PbS	$2,5 \cdot 10^{-27}$
BaCO <sub>3</sub>	$5,1 \cdot 10^{-9}$	PbSO <sub>4</sub>	$1,6 \cdot 10^{-8}$
BaCrO <sub>4</sub>	$1,2 \cdot 10^{-10}$	SrCO <sub>3</sub>	$1,1 \cdot 10^{-10}$
BaSO <sub>4</sub>	$1,1 \cdot 10^{-10}$	SrSO <sub>4</sub>	$3,2 \cdot 10^{-7}$
CaCO <sub>3</sub>	$4,8 \cdot 10^{-9}$	ZnCO <sub>3</sub>	$1,4 \cdot 10^{-11}$
CaSO <sub>4</sub>	$9,1 \cdot 10^{-8}$	ZnS	$1,6 \cdot 10^{-24}$
CdS	$7,9 \cdot 10^{-27}$	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	$1,6 \cdot 10^{-93}$
CuS	$6,3 \cdot 10^{-36}$	AlPO <sub>4</sub>	$5,7 \cdot 10^{-19}$