

**НЕГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«АКАДЕМИЯ ГРАЖДАНСКОЙ ЗАЩИТЫ И МЕДИЦИНЫ КАТАСТРОФ»
(НОУ ВПО «АКАДЕМИЯ ГЗМК»)**



ХИМИЯ



Махачкала 2012

ОДОБРЕНО:
Методической комиссией факультета
Направление: 280700 Техносферная
безопасность
Профиль 280707 Защита в чрезвычайных
ситуациях
Начальник УМК Махмудова Н.А.

Автор программы
Магомедова М.М., к.х.н.,
доцент кафедры ОГ и ЕНД

Принято:
на заседании Ученого Совета
Протокол № __3__
«__24__» __10__ 2012 г.

Химия – одна из наук о природе, об изменениях, происходящих в ней. Предметом изучения химии являются вещества, их свойства, превращения и процессы, сопровождающие эти превращения. Велика роль химии практически во всех сферах деятельности человека. Химическая промышленность – производство разнообразных химических веществ и продуктов на их основе - составляют одну из ведущих отраслей народного хозяйства.

Химия способна и должна решить задачу предотвращения загрязнения окружающей среды – одну из важнейших проблем современной цивилизации. Изучая курс химии, можно убедиться, что химия настолько пронизывает всю жизнь, что современный человек не быть знакомым с химией просто не может.

В данный учебно-методический комплекс включены задания, которые позволяют проверять знания учащихся. Лекционный материал представляет собой конспективное изложение основного теоретического материала. Также приведены задачи способные закрепить лекционный материал. Наряду с традиционными формами контроля усвоения знаний приведены тесты за курс неорганической и органической химии. Эти систематизированные материалы, отражающие современное состояние химической науки, содержат не только основные, но и дополнительные сведения, которые позволяют более глубоко усвоить предмет

ВВЕДЕНИЕ

Определение химии как естественной науки. Основные химические понятия.

I. Основные закономерности химических процессов

1. Термодинамика химических процессов

Понятие термодинамическая система. Внутренняя энергия системы. Теплота и работа. Первый закон термодинамики. Стандартные условия термодинамики. Энтальпия. Энтальпия образования вещества. Энтальпия реакции. Закон Гесса. Эндотермические и экзотермические реакции. Термохимические уравнения. Энтропия. Энтропия вещества. Энтропия реакции. Второй закон термодинамики. Энергия Гиббса. Энергия Гиббса образования вещества. Энергия Гиббса реакции. Направленность химических процессов. Расчет энергии Гиббса реакции при температурах отличных от стандартных.

2. Кинетика химических процессов.

Гомогенные и гетерогенные системы. Скорость гомогенных и гетерогенных реакций. Зависимость скорости реакции от концентрации веществ. Кинетическое уравнение. Константа скорости. Зависимость скорости от температуры. Правило Вант-Гоффа. Энергия активации. Уравнение Аррениуса.

3. Химическое равновесие.

Необратимые и обратимые химические процессы. Химическое равновесие. Константа равновесия. Смещение химического равновесия. Принцип Ле Шателье. Влияние различных факторов на смещение химического равновесия.

II. Строение вещества

1. Строение атома.

Современная теория строения атома. Взаимосвязь положения элемента в Периодической системе элементов Д.И. Менделеева и состава атома. Изотопы. Электронная оболочка атома. Атомная орбиталь. Квантовые числа. Порядок заполнения электронами энергетических уровней, подуровней, орбиталей. Принцип Паули. Принцип наименьшей энергии. Правило Клечковского. Правило Хунда. Структура Периодической системы элементов Д.И. Менделеева с точки зрения современной теории строения атома. Период. Группа. Главная и побочная подгруппы. s-, p-, d-, f-электронные семейства элементов. Зависимость свойств элементов (орбитальный радиус атома, энергия ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность) от электронной структуры их атомов. Металлические, неметаллические свойства элементов. Металлические, неметаллические элементы. Изменение свойств элементов в зависимости от положения элемента в Периодической системе элементов Д.И. Менделеева.

2. Строение молекулы

Теория химической связи. Типы химических связей в молекуле. Параметры химической связи. Энергия связи. Длина связи. Валентный угол. Ковалентная связь. Метод валентных связей. Свойства ковалентной связи (насыщаемость, направленность, полярность). Полярность молекул. Ионная связь. Катион. Анион. Степень ионности. Свойства ионной связи. Металлическая связь. Свойства металлической связи.

3. Агрегатное состояние вещества

Жидкое состояние вещества (жидкости). Силы Ван-дер-Ваальса. Водородная связь. Взаимосвязь типа межмолекулярной связи и температуры кипения жидкости. Твёрдое состояние вещества (твёрдые тела). Кристаллическое состояние. Кристаллическая решетка. Координационное число кристаллической решетки. Классификация кристаллов. Аморфное состояние.

III. Растворы.

Растворы. Жидкие растворы. Энтальпия растворения. Сольваты (гидраты). Кристаллогидраты. Состав растворов. Методы выражения состава растворов. Доля. Концентрация. Идеальный раствор. Свойства идеальных растворов. Давление насыщенного пара над раствором. Температура кипения и замерзания растворов. Растворы электролитов. Теория электролитической диссоциации. Механизм диссоциации соединений с ионной и полярной ковалентной связью. Сильные и слабые электролиты. Константа диссоциации слабых электролитов. Диссоциация солей, кислот и оснований. Электролитическая диссоциация воды. Нейтральная, кислая и основная среды. Водородный показатель (pH). Индикаторы.

IV. Реакции в растворах

Обратимые и необратимые реакции в растворах. Ионные уравнения. Случаи необратимости реакций в растворах. Реакции ионного обмена. Окислительно-восстановительные реакции (ОВР). Окисленность элементов. Правила определения окисленности элементов в соединении. Окисление. Восстановление. Восстановитель, Окислитель Составление уравнений ОВР ионно-электронным методом. Типы ОВР. Наиболее важные окислители и восстановители.

V. Электрохимические процессы

Механизм возникновения электродного потенциала на границе металл – электролит. Влияние различных факторов на величину электродного потенциала. Измерение электродного потенциала. Ряд стандартных электродных потенциалов. Химические источники электрической энергии (ХИЭЭ). Гальванический элемент. Устройство и принцип работы. Электрохимическая формула гальванического элемента. Э.Д.С гальванического элемента. Концентрационный гальванический элемент.

Аккумулятор. Топливный элемент. Электролиз расплавов. Электролиз водных растворов солей с инертным и активным анодами.

VI. Металлы. Коррозия металлов

Физические свойства металлов. Взаимосвязь физических свойств металлов со строением кристаллической решетки. Химические свойства металлов. Восстановительная активность металлов. Взаимодействие металлов с кислородом, водой, водными растворами щелочей и кислотами. Коррозия металлов. Химическая и электрохимическая коррозия. Коррозия в кислой, нейтральной и щелочной средах. Методы защиты металлов от коррозии. Защитные покрытия. Электрохимические методы.

Литература

1. Коровин Н.В. и др. Курс общей химии. М., Высшая школа, 1990 г.
2. Коровин Н.В. Общая химия. М., Высшая школа, 2002 г.
3. Глинка Н.Л. Общая химия. Л., Химия, с 1985 г.
4. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии. Л., Химия, с 1985 г.

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

В процессе изучения курса химии студент должен выполнить одно контрольное задание. Варианты заданий приведены в таблице 1.

К выполнению контрольного задания следует приступать только после изучения соответствующего теоретического материала и разбора решений задач, приведенных перед заданиями к отдельным темам в данном пособии.

Ответы на контрольные вопросы заданий должны быть мотивированными, краткими и ясными. При решении задач нужно приводить весь ход решения и математические преобразования.

Контрольная работа должна быть аккуратно оформлена. Для замечаний надо оставить поля в 5 – 6 см. Условия задач следует писать в том порядке, в каком они указаны в задании.

Каждый студент выполняет вариант контрольных заданий, обозначенный двумя последними цифрами номера студенческого билета (шифра). Например, номер студенческого билета 135472684, две последние цифры 84, им соответствует вариант контрольного задания 84.

Таблица 1

ВАРИАНТЫ КОНТРОЛЬНОГО ЗАДАНИЯ

Номер варианта	Номера задач, относящихся к данному заданию								
01	1,	21,	41,	61,	81,	101,	121,	141,	161
02	2,	22,	42,	62,	82,	102,	122,	142,	162
03	3,	23,	43,	63,	83,	103,	123,	143,	163
04	4,	24,	44,	64,	84,	104,	124,	144,	164
05	5,	25,	45,	65,	85,	105,	125,	145,	165
06	6,	26,	46,	66,	86,	106,	126,	146,	166
07	7,	27,	47,	67,	87,	107,	127,	147,	167
08	8,	28,	48,	68,	88,	108,	128,	148,	168
09	9,	29,	49,	69,	89,	109,	129,	149,	169
10	10,	30,	50,	70,	90,	110,	130,	150,	170
11	11,	31,	51,	71,	91,	111,	131,	151,	171
12	12,	32,	52,	72,	92,	112,	132,	152,	172
13	13,	33,	53,	73,	93,	113,	133,	153,	173
14	14,	34,	54,	74,	94,	114,	134,	154,	174
15	15,	35,	55,	75,	95,	115,	135,	155,	175
16	16,	36,	56,	76,	96,	116,	136,	156,	176
17	17,	37,	57,	77,	97,	117,	137,	157,	177
18	18,	38,	58,	78,	98,	118,	138,	158,	178
19	19,	39,	59,	79,	99,	119,	139,	159,	179
20	20,	40,	60,	80,	100,	120,	140,	160,	180
21	1,	22,	43,	64,	85,	106,	127,	148,	169
22	2,	23,	44,	65,	86,	107,	128,	149,	170
23	3,	24,	45,	66,	87,	108,	129,	150,	171
24	4,	25,	46,	67,	88,	109,	130,	151,	172
25	5,	26,	47,	68,	89,	110,	131,	152,	173
26	6,	27,	48,	69,	90,	111,	132,	153,	174
27	7,	28,	49,	70,	91,	112,	133,	154,	175
28	8,	29,	50,	71,	92,	113,	134,	155,	176
29	9,	30,	51,	72,	93,	114,	135,	156,	177
30	10,	31,	52,	73,	94,	115,	136,	157,	178
31	11,	32,	53,	74,	95,	116,	137,	158,	179
32	12,	33,	54,	75,	96,	117,	138,	159,	180
33	13,	34,	55,	76,	97,	118,	139,	160,	181
34	14,	35,	56,	77,	98,	119,	140,	147,	182
35	15,	36,	57,	78,	99,	120,	126,	146,	183
36	16,	37,	58,	79,	100,	105,	125,	145,	184
37	17,	38,	59,	80,	84,	104,	124,	144,	185
38	18,	39,	60,	64,	83,	103,	123,	143,	186,
39	19,	40,	41,	63,	82,	102,	122,	142,	187
40	20,	21,	42,	62,	81,	101,	121,	141,	188
41	1,	23,	44,	65,	86,	107,	128,	149,	171
42	2,	24,	45,	66,	87,	108,	129,	150,	172
43	3,	25,	46,	67,	88,	109,	130,	151,	173
44	4,	26,	47,	68,	89,	110,	131,	152,	174
45	5,	27,	48,	69,	90,	111,	132,	153,	175

46	6,	28,	49,	70,	91,	112,	133,	154,	176
47	7,	29,	50,	71,	92,	113,	134,	155,	177
48	8,	30,	51,	72,	93,	114,	135,	156,	178
49	9,	31,	52,	73,	94,	115,	136,	157,	179
50	10,	32,	53,	74,	95,	116,	137,	158,	180
51	11,	33,	54,	75,	96,	117,	138,	159,	180
52	12,	34,	55,	76,	97,	118,	139,	160,	179
53	13,	35,	56,	77,	98,	119,	140,	141,	178
54	14,	36,	57,	78,	99,	120,	121,	142,	177
55	15,	37,	58,	79,	100,	106,	122,	143,	176
56	16,	38,	59,	80,	85,	105,	123,	144,	175
57	17,	39,	60,	64,	84,	104,	124,	145,	174
58	18,	40,	41,	63,	83,	103,	125,	146,	173
59	19,	21,	42,	62,	82,	102,	126,	147,	172
60	20,	22,	43,	61,	81,	101,	127,	148,	171
61	1,	24,	45,	66,	87,	108,	129,	150,	170
62	2,	25,	46,	67,	88,	109,	130,	151,	169
63	3,	26,	47,	68,	89,	110,	131,	152,	169
64	4,	27,	48,	69,	90,	111,	132,	153,	168
65	5,	28,	49,	70,	91,	112,	133,	154,	167
66	6,	29,	50,	71,	92,	113,	134,	155,	166
67	7,	30,	51,	72,	93,	114,	135,	156,	165
68	8,	31,	52,	73,	94,	115,	136,	157,	164
69	9,	32,	53,	74,	95,	116,	137,	158,	163
70	10,	33,	54,	75,	96,	117,	138,	159,	162
71	11,	34,	55,	76,	97,	118,	139,	160,	161
72	12,	35,	56,	77,	98,	119,	140,	149,	165
73	13,	36,	57,	78,	99,	120,	128,	148,	166
74	14,	37,	58,	79,	100,	101,	129,	147,	167
75	15,	38,	59,	80,	86,	102,	130,	146,	168
76	16,	39,	60,	65,	85,	103,	131,	145,	169
77	17,	40,	41,	64,	84,	104,	132,	144,	170
78	18,	21,	42,	63,	83,	105,	133,	143,	171
79	19,	22,	43,	62,	82,	106,	134,	142,	172
80	20,	23,	44,	61,	81,	107,	135,	141,	173
81	1,	25,	46,	67,	88,	109,	128,	151,	174
82	2,	26,	47,	68,	89,	110,	129,	152,	175
83	3,	27,	48,	69,	90,	111,	130,	153,	176
84	4,	28,	49,	70,	91,	112,	131,	154,	177
85	5,	29,	50,	71,	92,	113,	132,	155,	178
86	6,	30,	51,	72,	93,	114,	133,	156,	179
87	7,	31,	52,	73,	94,	115,	134,	157,	180
88	8,	32,	53,	74,	95,	116,	135,	158,	161
89	9,	33,	54,	75,	96,	117,	136,	159,	162
90	10,	34,	55,	76,	97,	118,	137,	160,	163
91	11,	35,	56,	77,	98,	119,	138,	141,	164
92	12,	36,	57,	78,	99,	120,	139,	142,	165
93	13,	37,	58,	79,	100,	101,	140,	143,	166
94	14,	38,	59,	80,	81,	102,	127,	144,	167
95	15,	39,	60,	66,	82,	103,	126,	145,	168

96	16,	40,	41,	65,	83,	104,	125,	146,	169
97	17,	21,	42,	64,	84,	105,	124,	147,	170
98	18,	22,	43,	63,	85,	106,	123,	148,	171
99	19,	23,	44,	62,	86,	107,	122,	149,	172
00	20,	24,	45,	61,	87,	108,	121,	150,	173

ВВЕДЕНИЕ

Весь окружающий нас мир – это материя, которая проявляется в виде *вещества или поля*. Вещество состоит всего из трех структурных частиц, имеющих собственную массу: *атомов, молекул и ионов*.

Поле – это форма существования материи, которая характеризуется энергией. Посредством поля осуществляется взаимодействие между структурными частицами вещества.

Материя находится в непрерывном движении. Формы движения материи самые разнообразные: химическая, тепловая, электрическая и т.д.

Химия изучает химическую форму движения материи. При химических процессах происходит обмен атомами между молекулами различных веществ, перераспределение электронов между атомами, разрушение старых связей и образование новых. В результате химических процессов возникают новые молекулы (вещества) с новыми химическими и физическими свойствами. *Химия - это наука о веществах и законах их превращения*.

Как уже говорилось, вещества состоят из трех структурных частиц (атомов, молекул и ионов). Эти частицы являются представителями химического элемента.

Химическим элементом называют совокупность структурных частиц с одинаковым зарядом ядер.

Атом – наименьшая частица химического элемента, обладающая всеми его химическими свойствами.

Молекула – наименьшая частица вещества, способная к самостоятельному существованию, обладающая его химическими свойствами.

Ион – частица, несущая заряд (положительный или отрицательный).

Если вещество состоит из атомов всего *одного* элемента, то вещество называют *простым* или *элементарным* (O_2 , Cl_2 , Ar , Cu). Простое вещество является формой существования химического элемента в свободном состоянии. Если вещество состоит из атомов *разных* элементов, то вещество называют *сложным* или *химическим соединением* (H_2O , CH_4 , CO_2 , HNO_3 , CH_3COOH).

Количество вещества – это число структурных частиц (атомов, молекул, ионов) в системе. Единицей измерения количества вещества является моль. *Моль* – количество вещества системы, которое содержит столько структурных частиц (атомов, молекул, ионов), сколько атомов содержится в 0,012 кг углерода-12. При использовании термина «моль»

необходимо указывать частицы, к которым относится этот термин: моль молекул водорода, моль атомов водорода, моль ионов водорода.

Массу одного моля вещества называют *молярной массой* (M). Единицей измерения молярной массы является грамм на моль (г/моль) или килограмм на моль (кг/моль). Ее рассчитывают как сумму атомных масс элементов, составляющих молекулу вещества.

$$M(\text{NaCl}) = (23 + 35,5) = 58,5 \text{ г/моль},$$

$$M(\text{H}_2\text{SO}_4) = (2 \cdot 1 + 32 + 4 \cdot 16) = 98 \text{ г/моль}.$$

Один грамм-моль любого вещества в газообразном состоянии при нормальных условиях занимает объем равный *22,4 литрам*.

Кроме молярной массы любое соединение характеризуется относительной молекулярной массой. *Относительная молекулярная масса* (M_r) – это молярная масса соединения, отнесенная к 1/12 молярной массы атома углерода-12. Относительная молекулярная масса является величиной безразмерной. *Относительная атомная масса* (A_r) – это молярная масса атома, отнесенная к 1/12 молярной массы атома углерода-12.

І. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

1.1. Термодинамика химических процессов

Химическая термодинамика изучает энергетические (в частности тепловые) эффекты, сопровождающие химические процессы, а также направление самопроизвольного протекания реакции в заданных параметрах состояния системы (T, p, V и др.).

При расчетах рассматривают *химическую термодинамическую систему* (*систему*) – часть пространства, содержащая одно или несколько веществ, реально или мысленно отделенных от окружающей (внешней) среды. Термодинамические свойства системы выражают с помощью характеристических функций: внутренней энергии U , энтальпии H , энтропии S , энергии Гиббса G .

Каждая система при постоянных физических условиях (температура, давление) обладает определенным запасом энергии, называемым *внутренней энергией системы* $/U/$. Она представляет энергию движения и местоположения молекул, атомов, ядер и электронов, а также энергию, обусловленную силами притяжения и отталкивания между ними. Однако внутренняя энергия не включает кинетическую энергию движения системы в целом и потенциальную энергию положения системы в пространстве.

Абсолютное значение внутренней энергии определить невозможно. Для химии, однако, важно не абсолютное значение, а *изменение внутренней энергии*

$$\Delta U = U_K - U_H,$$

где U_K – внутренняя энергия конечного состояния,

U_H – внутренняя энергия начального состояния.

Единицей измерения внутренней энергии является джоуль $/Дж/$.

Изменение внутренней энергии можно измерить с помощью *теплоты* и *работы*, так как система может обмениваться с окружающей средой веществом и энергией.

Теплота (Q) является мерой энергии, переданной от одного тела к другому за счет разницы температуры этих тел. В химической термодинамике считают положительной теплоту, подводимую к системе.

Работа (A) является мерой энергии, переданной от одного тела к другому за счет перемещения масс под действием каких-либо сил. Положительной считается работа, совершаемая против внешних сил.

Взаимосвязь изменения внутренней энергии $/\Delta U/$, теплоты $/Q/$ и работы $/A/$ выражается первым законом термодинамики: «*Теплота, подведенная к системе, расходуется на приращение внутренней энергии системы и на работу совершаемую системой над окружающей средой*».

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

Так как теплоту и работу можно измерить, то можно рассчитать изменение внутренней энергии.

$$\Delta U = Q - A$$

При постоянном давлении (это большинство химических процессов) работа совершается по изменению объема системы, т.е. работа расширения:

$$A = p \cdot \Delta V,$$

где p – давление системы,

ΔV – изменение объема системы.

Из первого закона термодинамики в этом случае следует, что

$$Q_p = \Delta U + p \cdot \Delta V.$$

Подставим значения $\Delta U = U_k - U_n$ и $\Delta V = V_k - V_n$,

тогда $Q_p = (U_k - U_n) + p \cdot (V_k - V_n).$

Окончательно $Q_p = (U_k + p \cdot V_k) - (U_n + p \cdot V_n).$

Функцию $(U + p \cdot V)$ называют *энтальпией* и обозначают «H».

Энтальпия – термодинамическая функция, характеризующая состояние системы (как и внутренняя энергия). Абсолютное значение энтальпии системы определить невозможно. Поэтому рассчитывают изменение энтальпии « ΔH » которое относят к 1 молю и *размерность термодинамической функции энтальпия выражают в кДж/моль*.

Для сравнения энтальпии различных систем значения этих величин приводят к одинаковым (*стандартным*) условиям. В качестве стандартных условий в химической термодинамике выбраны: температура 298°K /25°С/ и давление 101,3 кПа /1 атм/.

Величины ΔU и ΔH в этих условиях называют *стандартными* и обозначают

$$\Delta U^\circ_{298} \text{ и } \Delta H^\circ_{298}$$

Из первого закона термодинамики следует, что для процессов, идущих при постоянном давлении «*Теплота, подведенная к системе расходуется на приращение энтальпии системы*».

$$Q_p = H_k - H_n = \Delta H,$$

где H_k – энтальпия системы конечного состояния,

H_n – энтальпия системы начального состояния,

Каждая химическая реакция сопровождается выделением или поглощением тепла. Количество выделенной или поглощенной теплоты называют тепловым эффектом. *Тепловой эффект реакции при постоянном давлении / Q_p / называют энтальпией реакции / ΔH /.*

Химические реакции, сопровождающиеся выделением тепла системой в окружающую среду, называются *экзотермическими*. Для экзотермических реакций энтальпия реакции имеет отрицательное значение, т.к. энтальпия образования продуктов меньше, чем энтальпия образования исходных веществ ($\Delta H < 0$). Результатом экзотермической реакции является повышение температуры системы.

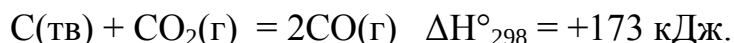
Химические реакции, сопровождающиеся поглощением тепла системой из окружающей среды, называются *эндотермическими*. Для эндотермических реакций энтальпия реакции имеет положительное значение,

т.к. энтальпия образования продуктов больше, чем энтальпия образования исходных веществ ($\Delta H > 0$). Результатом эндотермической реакции является понижение температуры системы.

В термодинамике химическая реакция записывается *термохимическим уравнением*, в котором указываются исходные вещества и продукты реакции, их агрегатные состояния, а также значение энтальпии реакции. Агрегатные состояния обозначают следующим образом:

/тв/ или /к/ - твердое,
/ж/ - жидкое,
/г/ - газообразное.

Например, термохимическое уравнение образования оксида углерода (II) из углерода и оксида углерода (IV) запишется



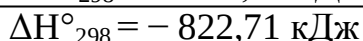
По I закону термодинамики можно рассчитать тепловой эффект реакции протекающей при постоянном давлении. Для этого необходимо рассчитать энтальпию системы начального состояния – H_n (энтальпию образования исходных веществ) и энтальпию системы конечного состояния – H_k (энтальпию образования продуктов).

Энтальпия реакции рассчитывается по следствию закона термохимии. Закон Гесса: сумма энтальпии двух и более промежуточных реакций при переходе от исходного состояния системы к конечному состоянию равна энтальпии реакции, которая непосредственно ведет от исходного состояния к конечному состоянию.

Например, процесс образования оксида железа (III) из железа и кислорода



Эта реакция может протекать в две стадии:



Сложив уравнения II и III, получаем уравнение I.

Следствие закона Гесса: *«энтальпия реакции зависит только от вида и состояния исходных веществ и продуктов, но не зависит от промежуточных состояний и пути перехода от реагентов к продуктам».*

По следствию закона Гесса: *«энтальпия реакции представляет собой разность между суммой энтальпии образования продуктов реакции и суммой энтальпии образования исходных веществ с учетом стехиометрических количеств веществ (n)»*, что можно записать

$$\Delta H_{\text{реакции}} = \sum (n \cdot \Delta H)_{\text{прод.}} - \sum (n \cdot \Delta H)_{\text{исх.}}$$

Как уже отмечалось, абсолютное значение термодинамической функции энтальпия определить пока невозможно.

Энтальпия образования простых веществ принимается равной нулю, если их агрегатные состояния и аллотропные модификации при стандартных условиях устойчивы.

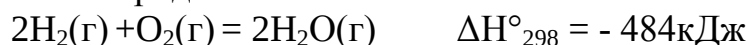
Например, $\Delta H^\circ_{298} \text{ графита}_{\text{ТВ}} = 0,0 \text{ кДж/моль}$

$\Delta H^\circ_{298} \text{ алмаза}_{\text{ТВ}} = 1,9 \text{ кДж/моль}$,

т.е. графит является более устойчивой модификацией углерода, чем алмаз.

Энтальпия образования сложного вещества принимается равной энтальпии реакции (тепловому эффекту) образования *одного моля* этого вещества из простых веществ. Единицей измерения энтальпии образования веществ является кДж/моль.

Например, из термохимического уравнения реакции образования водяного пара из водорода и кислорода



следует, что энтальпия образования воды в газообразном состоянии

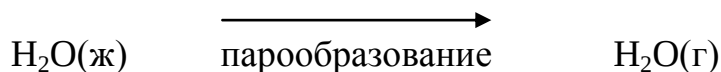
$$\Delta H^\circ_{298} (\text{H}_2\text{O}) = (-484) \text{ кДж} / 2 \text{ моль} = (-242) \text{ кДж/моль}.$$

Энтальпия реакции зависит от агрегатного состояния исходных веществ и продуктов реакции.

Например, $\text{H}_2(\text{г}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{г}) = \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) \quad \Delta H^\circ_{298} = -285 \text{ кДж/моль},$

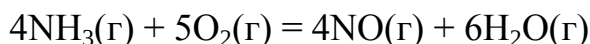
$\text{H}_2(\text{г}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{г}) = \text{H}_2\text{O}(\text{г}) \quad \Delta H^\circ_{298} = -242 \text{ кДж/моль}.$

Отсюда можно найти энтальпию /тепловой эффект/ фазового перехода вещества:

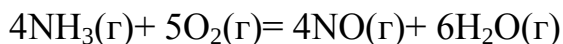


$$\Delta H^\circ_{298} (\text{парообразование}) = (-242) - (-285) = 43; \quad \Delta H^\circ_{298} = 43 \text{ кДж/моль}.$$

Пример 1. Рассчитать тепловой эффект реакции (энтальпию реакции) в стандартных условиях. Указать эндотермической или экзотермической является данная реакция.



Решение. Из термохимического уравнения следует, что в реакции участвуют и образуются вещества в количестве:



число молей: 4 5 4 6

Из таблицы термодинамических функций (см. табл. 2) находим, что энтальпия образования веществ в стандартных условиях (ΔH°_{298}) равна

$\Delta H^\circ_{298} \text{ кДж/моль:}$ -46 0 +91 -242

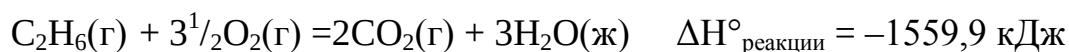
Используя уравнение расчета энтальпии реакции

$$\Delta H^\circ_{\text{реакции}} = [4 \cdot \Delta H^\circ_{\text{NO}} + 6 \cdot \Delta H^\circ_{\text{H}_2\text{O}}] - [4 \cdot \Delta H^\circ_{\text{NH}_3} + 5 \cdot \Delta H^\circ_{\text{O}_2}], \text{ находим}$$

$$\Delta H^\circ_{298 \text{ реакции}} = [4 \cdot (+91) + 6 \cdot (-242)] - [4 \cdot (-46) + 5 \cdot 0] = -904 \text{ кДж/моль}.$$

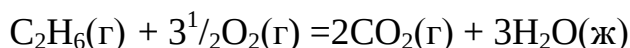
Ответ. Тепловой эффект реакции равен -904 кДж/моль. Данная реакция является экзотермической, так как сопровождается выделением тепла.

Пример 2. Реакция горения этана (C_2H_6) выражается термохимическим уравнением



Рассчитать энтальпию образования этана в стандартных условиях.

Решение. Из термохимического уравнения следует, что в реакции участвуют и образуются вещества в количестве:



число молей: 1 3,5 2 3

Из таблицы термодинамических функций (см. табл. 2) находим, что энтальпия образования веществ в стандартных условиях (ΔH°_{298}) равна

ΔH°_{298} кДж/моль: неизвестна 0 -393,8 -286,4

Используя уравнение расчета энтальпии реакции

$\Delta H^\circ_{298 \text{ реакции}} = [2 \cdot \Delta H^\circ_{CO_2} + 3 \cdot \Delta H^\circ_{H_2O}] - [1 \cdot \Delta H^\circ_{C_2H_6} + 3,5 \cdot \Delta H^\circ_{O_2}]$,
находим, что энтальпия образования этана равна

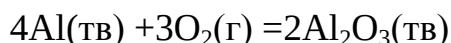
$$\Delta H^\circ_{298}(C_2H_6) = [2 \cdot \Delta H^\circ_{CO_2} + 3 \cdot \Delta H^\circ_{H_2O}] - [\Delta H^\circ_{\text{реакции}} + 3,5 \cdot \Delta H^\circ_{O_2}],$$

$$\Delta H^\circ(C_2H_6) = [2 \cdot (-393,8) + 3 \cdot (-286,4)] - [-1559,9 + 3,5 \cdot 0] = -86,9 \text{ кДж/моль.}$$

Ответ. Энтальпия образования этана в стандартных условиях равна $-86,9$ кДж/моль

Пример 3. При взаимодействии 1,9 г алюминия с кислородом выделилось 59 кДж. Рассчитать энтальпию образования оксида алюминия.

Решение. Реакция горения алюминия в кислороде является экзотермической реакцией и выражается уравнением



Энтальпия образования сложного вещества принимается равной энтальпии реакции образования одного моля этого вещества из простых веществ.

Термохимическое уравнение запишется



Как видно из термохимического уравнения для образования одного моля оксида алюминия необходимо израсходовать 2 моля алюминия. Два грамм-моля алюминия имеют массу 54 г. (см. Периодическую систему Д.И.Менделеева).

Составим соотношение:

при взаимодействии 1,9 г алюминия выделилось (ΔH реакции) 59 кДж.

при соединении 54 г алюминия ————— ΔH реакции равна X кДж.

$$X (\text{тепловой эффект реакции}) = \frac{54 \cdot (-59)}{1,9} = -1676,8 \text{ кДж}$$

Ответ. Энтальпия образования оксида алюминия равна $-1676,8$ кДж/моль, т.к. это тепловой эффект образования одного моля этого вещества из простых веществ.

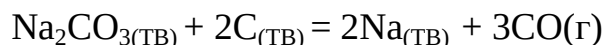
ЗАДАНИЕ

1. Написать термохимическое уравнение. Рассчитать тепловой эффект реакции сгорания 448 л метана при стандартных условиях.

2. Определить энтальпию реакции при стандартных условиях. Указать эндо- или экзотермическая реакция.



3. Определить энтальпию образования карбоната натрия при стандартных условиях, если тепловой эффект реакции равен 805,7 кДж.

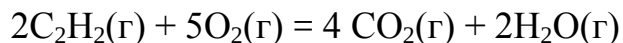


4. Процесс гашения извести водой выражается уравнением

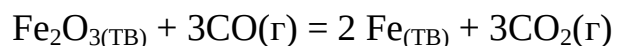


Рассчитать тепловой эффект этой реакции при стандартных условиях.

5. Рассчитать количество тепла выделяющегося при сгорании 896 л ацетилена (C_2H_2) при нормальных условиях:

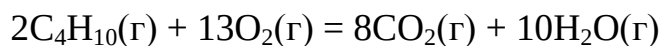


6. Определить количество тепла необходимого для восстановления 5 молей оксида железа (III) при стандартных условиях

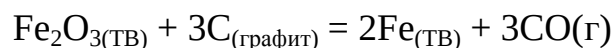


7. При соединении 2,1 г железа с серой выделилось 3,77 кДж. Рассчитать энтальпию образования сульфида железа (II).

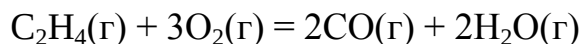
8. Рассчитать тепловой эффект при сгорании 2240 л бутана при нормальных условиях



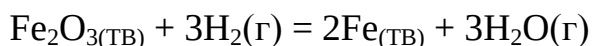
9. Определить энтальпию реакции при стандартных условиях



10. Определить энтальпию образования этилена, если тепловой эффект реакции равен -1323 кДж

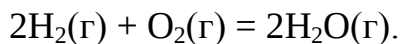


11. Процесс восстановления оксида железа (III) водородом выражается уравнением



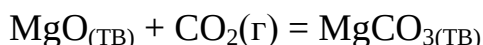
Рассчитать тепловой эффект этой реакции при стандартных условиях.

12. Рассчитать тепловой эффект процесса сгорания 224 л водорода при нормальных условиях



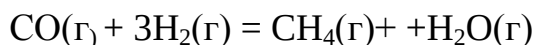
13. При образовании 1000 мл оксида углерода (IV) из углерода и кислорода выделилось 15,8 кДж. Рассчитать энтальпию образования оксида углерода (IV).

14. Определить энтальпию образования карбоната магния, если тепловой эффект реакции равен -118 кДж.

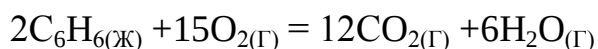


15. Написать термохимическое уравнение процесса сгорания пропана (C_3H_8) в кислороде. Рассчитать тепловой эффект реакции сгорания 112 л пропана при стандартных условиях.

16. Рассчитать тепловой эффект реакции при стандартных условиях



17. Рассчитать энтальпию образования жидкого бензола, если тепловой эффект реакции сгорания равен -3136 кДж.



18. Определить энтальпию образования фосфата кальция, если тепловой эффект реакции равен -739 кДж



19. Рассчитать энтальпию конденсации 224 л водяного пара.

20. При образовании 1120 мл (при стандартных условиях) оксида серы (IV) из простых веществ выделилось 14,8 кДж. Рассчитать энтальпию образования оксида серы (IV).

При выяснении природы самопроизвольного протекания процессов /без воздействия извне/ было установлено, что самопроизвольные реакции сопровождаются экзотермическим эффектом ($\Delta H < 0$), и чем он больше, тем выше химическое сродство реагентов друг к другу. Однако связь между снижением энтальпии системы /энтальпийный фактор/ и ее самопроизвольностью является недостаточным фактором.

Другим фактором определения самопроизвольности протекания химических процессов является термодинамическая функция, называемая *энтропией* системы (S).

Энтропия является мерой неупорядоченности состояния системы. Чем меньше упорядоченность системы, тем выше энтропия системы. Энтропия

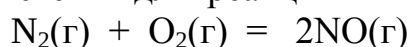
является абсолютной величиной для каждого состояния вещества (знак Δ перед обозначением S не ставится). Единицей измерения энтропии является Дж/моль·°К. Энтропия является термодинамической функцией параметров состояния системы. Поэтому в справочных таблицах (см. табл. 2) приводятся значения энтропии простых и сложных веществ в стандартных условиях (S°_{298}).

В ходе химической реакции энтропия системы изменяется. Это изменение называется *энтропией реакции*.

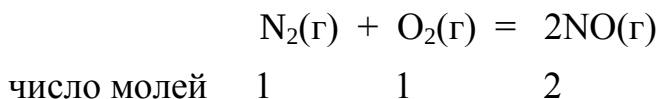
Энтропию реакции рассчитывают по следствию закона Гесса:

$$\Delta S_{\text{реакции}} = \sum (n \cdot S)_{\text{прод.}} - \sum (n \cdot S)_{\text{исх.}}$$

Пример 4. Рассчитать энтропию реакции при стандартных условиях. Указать изменение упорядоченности системы для реакции



Решение. Из термохимического уравнения следует, что в реакции участвуют и образуются вещества в количестве



Из таблицы термодинамических функций (см. табл. 2) находим, что энтропия веществ в стандартных условиях равна

S°_{298} Дж/моль · °К.	192	205	211
-------------------------------	-----	-----	-----

Используя, уравнение расчета энтропии реакции находим,

$$\Delta S^\circ_{\text{реакции}} = 2 \cdot (211) - [1 \cdot (192) + 1 \cdot (205)] = 25 \text{ Дж/моль} \cdot ^\circ\text{К}.$$

Ответ. Энтропия реакции при стандартных условиях больше нуля, т.е. происходит уменьшение упорядоченности системы.

Все процессы, которые протекают с уменьшением порядка в расположении частиц системы (растворение кристаллов, плавление и др.), сопровождаются увеличением энтропии $[\Delta S > 0]$. И, наоборот, процессы кристаллизации, конденсации сопровождаются уменьшением энтропии $[\Delta S < 0]$.

Согласно второму закону термодинамики «в замкнутой /изолированной/ системе самопроизвольно идут процессы, приводящие к росту энтропии системы $[\Delta S \geq 0]$ ».

Для процессов, протекающих при постоянной температуре и постоянном давлении, движущая сила химического процесса складывается из двух сил: *стремление системы перейти в состояние с уменьшением энтальпии ($\Delta H < 0$) /энтальпийный фактор/, и стремлением системы перейти в состояние с увеличением энтропии ($\Delta S > 0$) /энтропийный фактор/.*

Наиболее устойчивому состоянию системы (равновесное состояние) соответствует равенство энтальпийного и энтропийного факторов:

$$\Delta H = T \cdot \Delta S.$$

Термодинамическая функция, связывающая энтальпию и энтропию реакции, называется *энергией Гиббса* (ΔG). Эта функция показывает, насколько система в данном состоянии отклонилась от равновесного состояния. Абсолютное значение энергии Гиббса системы определить невозможно и поэтому рассчитывают изменение энергии Гиббса ΔG .

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

Единицей измерения энергии Гиббса является кДж/моль.

Значение энергии Гиббса является критерием самопроизвольности протекания химических реакций в прямом или обратном направлении:

при $\Delta G < 0$ /реально меньше -2 / реакция идет самопроизвольно в прямом направлении;

при $\Delta G = 0$ /реально от 0 до -2 / реакция находится в равновесии;

при $\Delta G > 0$ реакция самопроизвольно не идет в прямом направлении, но возможна обратная реакция.

Энергия Гиббса является функцией параметров состояния системы. Поэтому в справочных таблицах (см. табл. 2) приводятся значения энергии Гиббса образования веществ в стандартных условиях (ΔG°_{298}).

Энергия Гиббса образования простых веществ принимается равной нулю, если их агрегатные состояния и модификации при стандартных условиях устойчивы.

Энергия Гиббса образования сложного вещества равна изменению энергии Гиббса системы при образовании 1 моля сложного вещества из простых веществ, устойчивых при стандартных условиях.

Энергия Гиббса реакции может быть рассчитана по следствию закона Гесса:

$$\Delta G_{\text{реакции}} = \sum (n \cdot \Delta G)_{\text{прод.}} - \sum (n \cdot \Delta G)_{\text{исх.}}$$

Однако энергия Гиббса химической реакции рассчитанная при стандартных условиях не может быть критерием определения направления протекания реакции в условиях, отличающихся от стандартных.

Для расчета энергии Гиббса реакции протекающей при температуре, отличной от стандартной, должны быть известны стандартная энтальпия реакции, стандартная энтропия реакции, а также температура.

$$\Delta G^\circ_T = \Delta H^\circ_{298} - T \cdot \Delta S^\circ_{298}.$$

Пример 5. Рассчитать энергию Гиббса реакции в стандартных условиях. Определить какая реакция будет протекать самопроизвольно в системе, прямая или обратная



Решение. Из термохимического уравнения следует, что в реакции участвуют и образуются вещества в количестве:



Число молей 1 1 2

Из таблицы термодинамических функций (см. табл. 2) находим, что энергия Гиббса образования веществ в стандартных условиях равна

ΔG°_{298} кДж/моль -394 0 -137

Используя уравнение расчета энтальпии реакции

$$\Delta G^\circ_{298 \text{ реакции}} = [2 \cdot \Delta G^\circ_{\text{CO}}] - [1 \cdot \Delta G^\circ_{\text{CO}_2} + 1 \cdot \Delta G^\circ_{\text{графит}}],$$

находим

$$\Delta G^\circ_{298 \text{ реакции}} = [2 \cdot (-137)] - [1 \cdot (-394) + 1 \cdot (0)] = +120 \text{ кДж/моль.}$$

Ответ. Энергия Гиббса реакции в стандартных условиях больше нуля. Это указывает, что данная реакция самопроизвольно в прямом направлении не идет.

Пример 6. Установить, в какую сторону сдвинуто равновесие для реакции при 400°K и 1000°K



Решение. Из термохимического уравнения следует, что в реакции участвуют и образуются вещества в количестве:



Число молей 1 1 2

Из таблицы термодинамических функций (см. табл. 2) находим, что энтальпия образования веществ и энтропия веществ в стандартных условиях равна

ΔH°_{298} кДж/моль -1113 -602 -349
 S°_{298} Дж/моль°K 66 27 214

Используя уравнение расчета энтальпии реакции (см. пример 2) и энтропии реакции (см. пример 4) находим, что

$$\Delta H^\circ_{298 \text{ реакции}} = +117 \text{ кДж/моль,}$$

$$\Delta S^\circ_{298 \text{ реакции}} = +0,175 \text{ кДж/моль}^\circ\text{K.}$$

Из выражения $\Delta G^\circ_{400} = \Delta H^\circ_{298} - 400 \cdot \Delta S^\circ_{298}$ следует:

а) при 400°K $\Delta G^\circ_{400} = +117 - 400 \cdot 0,175 = +47,0 \text{ кДж/моль, т.е. реакция в прямом направлении невозможна;}$

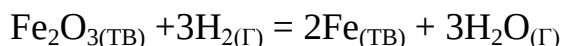
б) при 1000°K $\Delta G^\circ_{1000} = +117 - 1000 \cdot 0,175 = -58,0 \text{ кДж/моль, т.е. реакция в прямом направлении возможна.}$

ЗАДАНИЕ

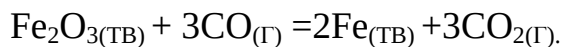
21. Указать возможность самопроизвольного протекания процесса при стандартных условиях



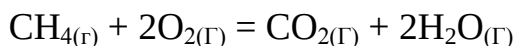
22. Определить какая реакция будет протекать при стандартных условиях в системе, прямая или обратная



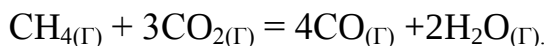
23. Рассчитать, при какой температуре возможна прямая реакция



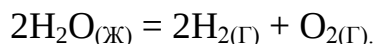
24. Определить возможность самопроизвольного протекания прямой реакции при температуре 25⁰С.



25. Определить какая реакция будет протекать при стандартных условиях в системе, прямая или обратная



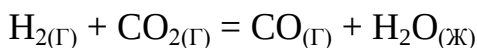
26. Рассчитать температуру, при которой возможно самопроизвольное протекание реакции



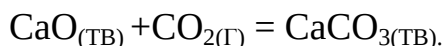
27. Определить возможность самопроизвольного протекания реакции при стандартных условиях



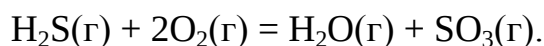
28. В каком направлении самопроизвольно будет протекать реакция в стандартных условиях.



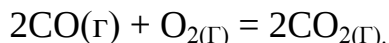
29. Рассчитать, при какой температуре возможна прямая реакция



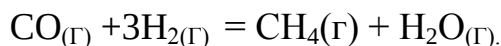
30. Рассчитать при стандартных условиях энергию Гиббса реакции. Указать возможность самопроизвольного протекания реакции



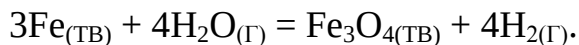
31. Определить какая реакция будет протекать при стандартных условиях в системе, прямая или обратная



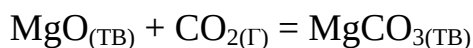
32. Рассчитать, при какой температуре возможна прямая реакция



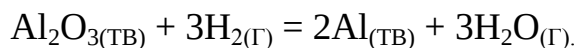
33. Определить возможность самопроизвольного протекания прямой реакции при стандартных условиях



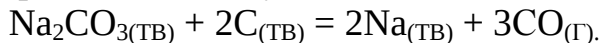
34. Определить какая реакция будет протекать при стандартных условиях в системе, прямая или обратная



35. Рассчитать, при какой температуре возможна прямая реакция

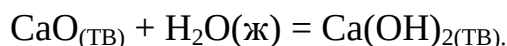


36. Рассчитать энергию Гиббса при стандартных условиях для реакции. Возможна ли прямая реакция в этих условиях.

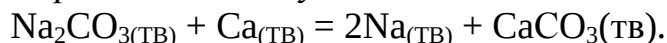


37. Рассчитать, при какой температуре возможна прямая реакция $\text{SO}_{2(\text{Г})} + \text{O}_{2(\text{Г})} = \text{SO}_{3(\text{Г})}$.

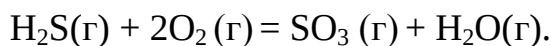
38. Определить какая реакция будет протекать при стандартных условиях в системе, прямая или обратная



39. Рассчитать энергию Гиббса при стандартных условиях для реакции. Возможна ли прямая реакция в этих условиях.



40. Указать возможность самопроизвольного протекания процесса при стандартных условиях



1.2. Кинетика химических процессов

Раздел химии, изучающий факторы, влияющие на скорость химической реакции, называется химической кинетикой.

Разберем основные понятия в химической кинетике.

Система – вещество или совокупность веществ, реально или мысленно отделенных от окружающей среды.

Гомогенная система – система, состоящая из одной фазы (Воздух, состоящий из кислорода, азота и других веществ. Водный раствор метанола.).

Гетерогенная система – система, состоящая из двух и более фаз (Нефть, которая является смесью углеводородов и воды).

Фаза – одинаковая по своим свойствам часть системы, отделенная от других частей поверхностью раздела, при переходе через которую свойства изменяются скачкообразно.

В гомогенной системе реакция протекает во всем объеме системы. Поэтому *скорость гомогенной реакции* это количество вещества, вступающего в реакцию (или образующегося при реакции) за единицу времени в единице объема системы:

$$V_{\text{гомоген}} = \Delta m / \tau \cdot v,$$

где Δm – изменение количества вещества,

τ – время реакции,

v – объем системы.

В гетерогенной системе реакция протекает на поверхности раздела фаз системы. Поэтому *скорость гетерогенной реакции* это количество вещества,

вступающего в реакцию (или образующегося при реакции) за единицу времени на единице поверхности раздела фаз:

$$V_{\text{гетероген.}} = \Delta m / \tau \cdot S,$$

где Δm – изменение количества вещества,

τ – время реакции,

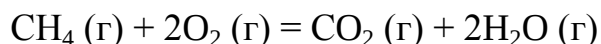
S – площадь раздела фаз.

Скорость химической реакции зависит от:

- концентрации реагирующих веществ;
- температуры системы, в которой протекает реакция;
- природы реагирующих веществ.

Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ сформулирована в законе действующих масс: *“При постоянной температуре скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях, соответствующих их стехиометрическим коэффициентам”*.

Например, для реакции сгорания метана в кислороде



зависимость скорости прямой реакции от концентрации исходных веществ запишется в виде следующего уравнения:

$$V = \kappa \cdot [\text{CH}_4]^1 \cdot [\text{O}_2]^2,$$

где κ – константа скорости химической реакции,

$[\text{CH}_4]$ и $[\text{O}_2]$ – концентрации метана и кислорода в системе,

1 и 2 – стехиометрические коэффициенты.

Это уравнение зависимости скорости реакции от концентрации реагирующих веществ называется *кинетическим уравнением реакции*. Из данного уравнения следует, что при увеличении только концентрации метана в 2 раза скорость реакции возрастет в 2 раза, а при увеличении только концентрации кислорода в 2 раза скорость реакции возрастет уже в 4 раза.

Закон действующих масс справедлив для простейших реакций (общий порядок реакции до 3).

При концентрациях реагирующих веществ равных 1,0мол/л, скорость химической реакции равна константе скорости. Таким образом, *константа скорости зависит только от природы реагирующих веществ и температуры и не зависит от концентрации реагирующих веществ*.

Для гетерогенных реакций в кинетическое уравнение входят концентрации только тех веществ, которые находятся в системе в растворе или газовой фазе.

Для реакции $\text{C}/\text{тв}/ + \text{O}_2/\text{г}/ = \text{CO}_2/\text{г}/$ кинетическое уравнение запишется

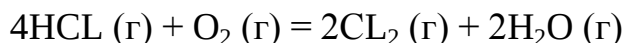
$$V = \kappa \cdot [\text{C}] \cdot [\text{O}_2].$$

Так как для твердых веществ концентрация вещества на поверхности остается все время постоянной, кинетическое уравнение можно записать

$$V = \kappa_{\text{эф}} \cdot [\text{O}_2],$$

где $K_{эф}$ – эффективная константа скорости, равная $K \cdot [C]$.

Пример 7. Во сколько раз изменится скорость прямой реакции, если концентрацию хлороводорода увеличить в 2 раза.



Решение. Согласно закону действующих масс зависимость скорости прямой реакции от концентрации хлороводорода и кислорода запишется уравнением

$$V = \kappa \cdot [\text{HCL}]^4 \cdot [\text{O}_2].$$

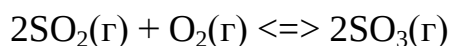
После увеличения концентрации хлороводорода в 2 раза, уравнение скорости прямой реакции запишется $V_1 = \kappa \cdot [2\text{HCL}]^4 \cdot [\text{O}_2]$.

Отсюда

$$\frac{V_1}{V} = \frac{\kappa \cdot [2\text{HCL}]^4 \cdot [\text{O}_2]}{\kappa \cdot [\text{HCL}]^4 \cdot [\text{O}_2]} = \frac{\kappa \cdot 16 \cdot [\text{HCL}]^4 \cdot [\text{O}_2]}{\kappa \cdot [\text{HCL}]^4 \cdot [\text{O}_2]} = 16.$$

Ответ. Скорость прямой реакции увеличиться в 16 раз.

Пример 8. Во сколько раз изменится скорость прямой реакции, если давление в системе уменьшить в 3 раза.



Решение. Согласно закону действующих масс зависимость скорости прямой реакции от концентрации исходных веществ запишется уравнением

$$V = \kappa \cdot [\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2].$$

Так как вещества находятся в газообразном состоянии, то при уменьшении давления в системе в 3 раза концентрации веществ тоже уменьшились в 3 раза. После уменьшения давления в системе (концентрации SO_2 и O_2 уменьшилась в 3 раза), уравнение скорости прямой реакции запишется

$$V_1 = K \cdot [^{1/3} \text{SO}_2]^2 \cdot [^{1/3} \text{O}_2].$$

Отсюда

$$\frac{V_1}{V} = \frac{\kappa \cdot [\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]}{\kappa \cdot [^{1/3} \text{SO}_2]^2 \cdot [^{1/3} \text{O}_2]} = \frac{\kappa \cdot [\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]}{\kappa \cdot [^{1/3} \text{SO}_2]^2 \cdot [^{1/3} \text{O}_2]} = 1/27.$$

Ответ. Скорость прямой реакции уменьшится в 27 раз.

Повышение температуры системы приводит к увеличению скорости реакции, так как увеличивается скорость движения молекул и возрастает число столкновений между молекулами.

Возрастание скорости реакции при нагревании в первом приближении подчиняется правилу Вант-Гоффа: « При повышении температуры на 10 градусов, скорость химической реакции возрастает на величину температурного коэффициента(γ)». Для большинства химических реакций температурный коэффициент составляет от 2 до 4.

$$V_{t_2} = V_{t_1} \cdot \gamma^{t_2 - t_1 / 10},$$

где V_{t_2} – скорость реакции при температуре t_2 ,

V_{t_1} – скорость реакции при температуре t_1 ,

γ - температурный коэффициент.

Пример 9. Вычислить во сколько раз изменится скорость химической реакции, если температура системы повысилась от 30°C до 60°C . Температурный коэффициент реакции равен 3.

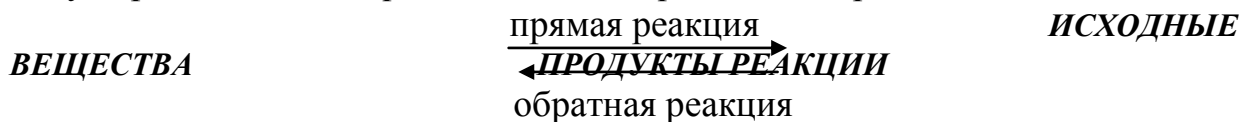
Решение. Согласно правилу Вант-Гоффа

$$V_{60} = V_{30} \cdot 2^{\frac{60-30}{10}} = V_{30} \cdot 2^3 = 8 \cdot V_{30}$$

Ответ скорость реакции при температуре 60°C больше скорости реакции при температуре 30°C в 8 раз.

1.3. Химическое равновесие

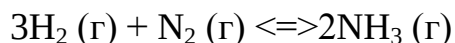
Протекание химических реакций заключается во взаимодействии *исходных веществ* с образованием *продуктов реакции*. Химические реакции могут протекать как в *прямом*, так и в *обратном* направлениях.



Все химические реакции подразделяются на *необратимые реакции*, которые протекают только в одном направлении и до полного расходования одного из исходных веществ, и на *обратимые реакции*, которые протекают в двух противоположных направлениях и ни одно из реагирующих веществ не расходуется до конца.

В обратимых реакциях прямая и обратная реакции протекают одновременно.

Например, реакция синтеза аммиака (NH_3) из азота (N_2) и водорода (H_2) является обратимой реакцией:



По закону действующих масс кинетическое уравнение для прямой реакции запишется

$$V_{\text{пр}} = K_{\text{пр}} \cdot [\text{H}_2]^3 \cdot [\text{N}_2] \quad (1)$$

где $K_{\text{пр}}$ – константа скорости прямой реакции.

Кинетическое уравнение для обратной реакции запишется

$$V_{\text{обр}} = K_{\text{обр}} \cdot [\text{NH}_3]^2 \quad (2)$$

где $K_{\text{обр}}$ – константа скорости обратной реакции.

В начальный момент времени в системе содержатся только исходные вещества H_2 и N_2 . Поэтому (в первый момент) протекает только прямая реакция. При появлении в результате реакции продукта NH_3 начинает протекать и обратная реакция. По мере снижения концентрации исходных веществ и увеличения концентрации продукта происходит снижение скорости прямой реакции и возрастание скорости обратной реакции.

В определенный момент времени в системе достигается состояние, при котором скорости прямой и обратной реакций становятся равными. Такое *состояние системы, при котором скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции, называется состоянием химического равновесия*. При химическом равновесии обе реакции (прямая и обратная) продолжают протекать, однако, сколько вещества образуется, столько его и расходуется. *Химическое равновесие – динамическое равновесие*. В условиях химического равновесия концентрации исходных веществ и продуктов реакции не изменяются во времени. В системе присутствуют как исходные вещества, так и продукты реакции, и состав определяется условиями состояния системы (концентрация, температура, давление).

При состоянии химического равновесия $V_{\text{пр}} = V_{\text{обр}}$. Подставим в данное равенство выражение скоростей реакций из кинетических уравнений (1) и (2). Отсюда следует

$$K_{\text{пр}} \cdot [\text{H}_2]^3 \cdot [\text{N}_2] = K_{\text{обр}} \cdot [\text{NH}_3]^2$$

Отношение константы скорости прямого процесса ($K_{\text{пр}}$) к константе скорости обратного процесса ($K_{\text{обр}}$) называется *константой химического равновесия*, которая характеризует в сторону прямой или обратной реакции смещена данная обратимая реакция. Через равновесные концентрации исходных веществ и продуктов реакции константа равновесия запишется

$$K_{\text{равн.}} = K_{\text{пр}} / K_{\text{обр}} = [\text{NH}_3]^2 / [\text{H}_2]^3 \cdot [\text{N}_2]$$

где $K_{\text{равн.}}$ - константа химического равновесия – величина постоянная при постоянной температуре и зависит только от природы реагирующих веществ,

$[\text{H}_2]$, $[\text{N}_2]$ и $[\text{NH}_3]$ - равновесные концентрации водорода, азота и аммиака в системе, находящейся в состоянии химического равновесия.

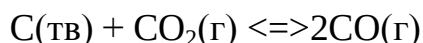
Константа равновесия характеризует данную обратимую реакцию при данной температуре:

$K_{\text{равн.}} > 1$ (преобладают в системе продукты) – реакция смещена в сторону прямой реакции;

$K_{\text{равн.}} < 1$ (преобладают в системе реагенты) – реакция смещена в сторону обратной реакции.

Для *гетерогенных систем* в выражение константы равновесия входят концентрации только тех веществ, которые находятся в растворе или газообразном состоянии. Это объясняется тем, что концентрация веществ, находящихся в твердом агрегатном состоянии, остается все время постоянной.

Например, для реакции



состояние химического равновесия через равновесные концентрации веществ запишется

$$K_{\text{пр}} \cdot [\text{C}] \cdot [\text{CO}_2] = K_{\text{обр}} \cdot [\text{CO}]^2;$$

т.к. $[\text{C}] = \text{const}$, то $K_{\text{пр}} \cdot [\text{C}] = K_{\text{пр}} \text{эф.}$ – эффективная константа скорости. Отсюда

$$K_{\text{равн.}} = K_{\text{пр}} \varepsilon\phi / K_{\text{обр}} = [\text{CO}]^2 / [\text{CO}_2].$$

Как уже говорилось, состояние химического равновесия зависит от:

концентрации веществ,
температуры системы,
давления системы (для газообразных реагентов).

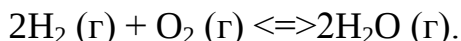
При изменении параметров системы нарушается состояние равновесия. Скорость прямой или обратной реакции возрастает. Однако через некоторое время равновесие устанавливается снова при других равновесных концентрациях исходных веществ и продуктов. Переход системы из одного равновесного состояния в другое равновесное состояние называется *смещением химического равновесия*.

Направление смещения химического равновесия (большее содержание исходных веществ или продуктов) в зависимости от изменения параметров системы определяется принципом Ле Шателье: *« если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, оказать внешнее воздействие, то в результате протекающих в ней процессов равновесие начнет смещаться в таком направлении, что оказываемое воздействие начнет уменьшаться »*

Влияние изменения концентрации веществ, присутствующих в системе на смещение состояния химического равновесия, подчиняется следующим правилам:

- а) при повышении концентрации одного из исходных веществ равновесие сдвигается в направлении образования продуктов реакции;
- б) при повышении концентрации одного из продуктов реакции равновесие смещается в направлении образования исходных веществ.

Например, обратимая реакция



Для прямой реакции кинетическое уравнение

$$V_{\text{пр}} = K_{\text{пр}} \cdot [\text{H}_2]^2 \cdot [\text{O}_2],$$

а для обратной реакции

$$V_{\text{обр}} = K_{\text{обр}} \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2$$

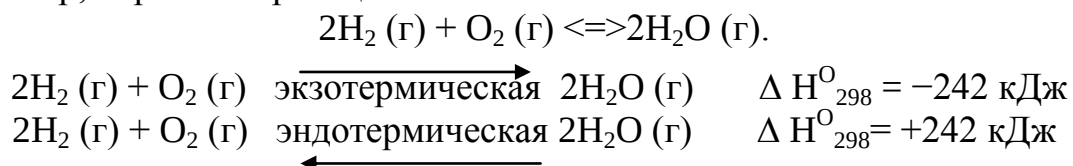
Если в реакционной смеси увеличивается концентрация кислорода за счет подачи извне, то состояние равновесия нарушается. Скорость прямой реакции будет больше скорости обратной реакции. В этом случае равновесие сместится в сторону продуктов реакции (H_2O).

Влияние изменения температуры системы на смещение состояния химического равновесия подчиняется следующим правилам:

- а) при повышении температуры системы химическое равновесие смещается в направлении эндотермической реакции (реакции, идущей с поглощением тепла);
- б) при понижении температуры системы химическое равновесие смещается в направлении экзотермической реакции (реакции, идущей с выделением тепла).

В каждой обратимой реакции одно из направлений отвечает экзотермическому процессу, а другое – эндотермическому процессу.

Например, обратимая реакция



При понижении температуры системы равновесие смещается в сторону экзотермической реакции, т.е. в сторону образования продуктов реакции (H_2O).

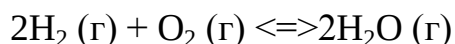
При повышении температуры системы равновесие смещается в сторону эндотермической реакции, т.е. в сторону образования исходных веществ (H_2 , O_2).

Влияние изменения давления в системе на смещение состояния химического равновесия подчиняется следующим правилам:

а) при повышении давления в системе равновесие смещается в направлении образования веществ (реагентов или продуктов) с меньшим объемом (меньшим числом молей веществ в газообразном состоянии);

б) при понижении давления в системе равновесие смещается в направлении образования веществ с большим объемом (большим числом молей веществ в газообразном состоянии).

Например, обратимая реакция



$$\text{При давлении } (P^1) \quad V_{\text{пр}}^1 = K_{\text{пр}} \cdot [\text{H}_2]^2 \cdot [\text{O}_2] \qquad V_{\text{обр}}^1 = K_{\text{обр}} \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2$$

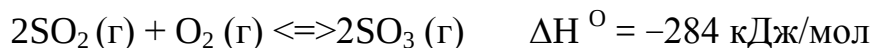
При давлении (P^2) в два раза выше, чем давление (P^1), т.е. концентрация веществ в газовой фазе стала в 2 раза выше

$$\text{При } P^2 = 2P^1 \qquad V_{\text{пр}}^2 = K_{\text{пр}} \cdot [2\text{H}_2]^2 \cdot [2\text{O}_2] \qquad V_{\text{обр}}^2 = K_{\text{обр}} \cdot [2\text{H}_2\text{O}]^2$$

$$\text{Отсюда следует, что } V_{\text{пр}}^2 = 8V_{\text{пр}}^1 \qquad V_{\text{обр}}^2 = 4V_{\text{обр}}^1$$

Из расчета видно, что при увеличении давления в системе в 2 раза (т.е. концентрации всех веществ, находящихся в газообразном состоянии, увеличилась в 2 раза) скорость прямой реакции возрастает в 8 раз, а скорость обратной реакции - всего в 4 раза. Таким образом, равновесие при увеличении давления сместится в сторону прямой реакции (образования продуктов) до установления нового состояния равновесия.

Пример 10. Обратимая реакция протекает по уравнению



Как изменить параметры состояния системы (температуру, давление, концентрацию исходных веществ), чтобы сместить равновесие в сторону образования оксида серы (V1). Ответ обосновать. Написать выражение константы равновесия реакции через равновесные концентрации веществ.

Решение. Согласно принципу Ле Шателье для смещения равновесия реакции в сторону образования SO_2 (в сторону прямой реакции) необходимо: а) понизить температуру системы, т.к. термохимическое уравнение реакции

указывает, что прямая реакция является экзотермической ($\Delta H^0 < 0$), и протекает с повышением температуры системы; б) повысить давление в системе, т.к. термохимическое уравнение реакции указывает, что прямая реакция сопровождается понижением давления (из трех молей газообразного вещества образуется два моля); в) повышением концентрации исходных веществ SO_2 и O_2 .

Напоминание. Объем одного моля газообразного вещества в нормальных условиях есть постоянная величина равная 22,4 л.

Для прямой реакции кинетическое уравнение запишется

$$V_{\text{пр}} = K_{\text{пр}} \cdot [\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2];$$

Для обратной реакции кинетическое уравнение запишется

$$V_{\text{обр}} = K_{\text{обр}} \cdot [\text{SO}_3]^2.$$

При состоянии равновесия, когда скорости прямой и обратной реакций равны

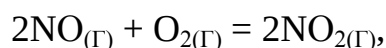
$$(V_{\text{пр}} = V_{\text{обр}}) \text{ или } K_{\text{пр}} \cdot [\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2] = K_{\text{обр}} \cdot [\text{SO}_3]^2$$

константа равновесия через равновесные концентрации запишется

$$K_{\text{равн.}} = K_{\text{пр}} / K_{\text{обр}} = [\text{SO}_3]^2 / [\text{SO}_2]^2 \cdot [\text{O}_2]$$

ЗАДАНИЕ

41. Как изменится скорость реакции окисления оксида азота (II), если концентрацию NO увеличить в 2 раза, а концентрацию кислорода уменьшить в 2 раза

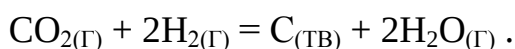


42. На сколько градусов следует повысить температуру системы, чтобы скорость протекающей в газовой фазе реакции возросла в 27 раз. Температурный коэффициент реакции равен 3.

43. Как следует изменить температуру и давление в системе, чтобы повысить выход продуктов реакции

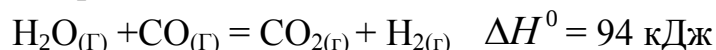


44. В системе, в которой протекает реакция концентрацию CO_2 увеличили от 0,03 до 0,12 моль/л, а концентрацию H_2 увеличили от 0,06 до 0,24 моль/л. Во сколько раз изменится скорость реакции.

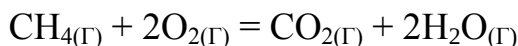


45. Реакция протекает до конца при 100°C за 20 с. Сколько времени будет протекать реакция при 20°C , если температурный коэффициент реакции равен 2.

46. В каком направлении сместится равновесие реакции, если давление в системе увеличить в 2 раза и одновременно повысить температуру системы. Ответ обосновать. Написать выражение константы равновесия реакции через равновесные концентрации.



47. Как изменится скорость реакции, если общее давление в системе уменьшить в 5 раз.

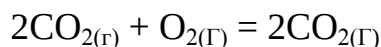


48. Чему равен температурный коэффициент реакции, если при повышении температуры на 60° скорость реакции возросла в 64 раза.

49. В системе протекает реакция. Необходимо сместить равновесие влево. Как изменить для этого параметры (давление, температуру, концентрации веществ) системы. Ответ обосновать. Написать выражение константы равновесия реакции через равновесные концентрации.

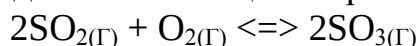


50. Найти значение константы скорости реакции, если при концентрации CO равной 0,05 моль/л, концентрации O_2 равной 0,01 моль/л скорость реакции равна $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л·мин.

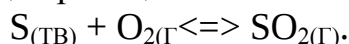


51. При 393°К реакция заканчивается за 10 мин. Сколько времени будет продолжаться реакция при 363°К , если температурный коэффициент реакции равен 3.

52. Почему при изменении давления смещается равновесие реакции

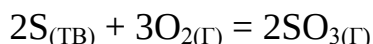


и не смещается равновесие для реакции



Написать выражение констант равновесия для данных реакций через равновесные концентрации веществ.

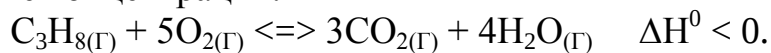
53. Как изменится скорость реакции, если увеличить давление системы в 3 раза.



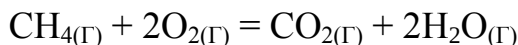
54. Во сколько раз медленнее протекает реакция в газовой фазе, если понизить температуру от 100° до 40° . Температурный коэффициент равен 2.

55. Указать направление смещения равновесия: а) при увеличении температуры системы, б) при увеличении давления в системе, в) при увеличении концентрации кислорода в системе для реакции. Ответ

обосновать. Написать выражение константы равновесия реакции через равновесные концентрации.



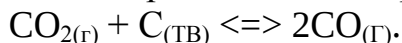
56. Для реакции



определить, во сколько раз следует увеличить концентрацию кислорода, чтобы при уменьшении концентрации метана (CH_4) в девять раз скорость прямой реакции не изменилась.

57. При температуре 30°C реакция протекает за 36 минут, а при 50°C - за 4 минуты. Рассчитать температурный коэффициент реакции.

58. Написать выражение константы равновесия для реакции



Как надо изменить давление в системе, чтобы повысить выход оксида углерода (II).

59. Реакция протекает до конца, при 100°C за 20 сек. Сколько времени будет протекать реакция при 80°C , если температурный коэффициент реакции равен 2.

60. Указать направление смещения равновесия для реакции: а) при увеличении концентрации исходных веществ, б) при уменьшении температуры системы, в) при увеличении давления в системе. Ответ обосновать. Написать выражение константы равновесия реакции через равновесные концентрации.



II. СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

Окружающий нас мир состоит из *трёх* структурных частиц: *атом, ион, молекула*.

Например, медная пластина состоит из атомов элемента меди (Cu). В водном растворе сульфата меди (CuSO₄) элемент медь присутствует в виде ионов (Cu²⁺). Атом (Cu), ион (Cu²⁺) являются структурными частицами *химического элемента* медь. Газ водород состоит из молекул элемента водорода (H₂). Раствор хлороводородной кислоты (HCl) содержит ионы элемента водорода (H⁺). Молекула (H₂), ион (H⁺) являются структурными частицами *химического элемента* водород.

Химический элемент – это вид структурных частиц с одинаковым зарядом ядра.

2.1. Строение атома

Атом – это наименьшая частица элемента, обладающая его химическими свойствами.

Согласно современной теории строения атома, атом состоит из ядра /протоны, нейтроны/ и электронной оболочки /электроны/.

Массы и заряды фундаментальных частиц

Частица	Заряд, Кл	Заряд относит.	Масса, кГ	Масса, относит.
Протон (p)	$+1,6022 \cdot 10^{-19}$	+1	$1,6726 \cdot 10^{-27}$	1,0073
Нейтрон (n)	0	0	$1,6750 \cdot 10^{-27}$	1,0087
Электрон(e)	$-1,6022 \cdot 10^{-19}$	-1	$9,1095 \cdot 10^{-31}$	$5,4858 \cdot 10^{-4}$

Периодическая система элементов Д.И. Менделеева позволяет определить число фундаментальных частиц (p, n, e) в атоме любого элемента. Английский физик Мозли установил, что «*заряд ядра равен порядковому номеру элемента в Периодической системе*». Так как заряд ядра определяется протонами, а заряд протона равен единице, то порядковый номер элемента в Периодической системе элементов Д.И. Менделеева определяет число протонов. *Атом по заряду нейтральная частица*. Следовательно, число электронов в атоме должно быть равно числу протонов. Атомная масса элемента состоит из массы протонов и нейтронов. Поэтому число нейтронов в атоме равно атомной массе за вычетом числа протонов.

Например: Элемент Уран ${}_{92}^{238}\text{U}$:

Число протонов (p) равно 92.

Число электронов (e) равно 92.

Число нейтронов (n) равно $238 - 92 = 146$.

Изотопы - это структурные частицы, имеющие одинаковое число протонов, но разное число нейтронов (частицы одного и того же элемента с различной массой):

${}^1_1\text{H}$ -водород, ${}^2_1\text{D}$ –дейтерий, ${}^3_1\text{T}$ -третий.

Изобары – это структурные частицы, имеющие разное число протонов, но одинаковую массу:

${}^{39}_{18}\text{Ar}$ и ${}^{39}_{19}\text{K}$.

Электронная оболочка атома

Химические свойства элемента определяются строением электронной оболочки атома. При рассмотрении строения электронной оболочки атома необходимо учитывать, что из-за корпускулярно-волновой природы электрона существует неопределённость в установлении его места пребывания. Эрвин Шредингер предложил волновое уравнение для описания состояния электрона в атоме:

$$\nabla^2 \psi + 8\pi^2 m/h \cdot (E - U) \cdot \psi = 0.$$

В уравнение Шредингера входит волновая функция Ψ . Квадрат её модуля $|\psi|^2$ является мерой вероятности нахождения электрона в некотором объеме на определенном расстоянии от ядра. Решение этого уравнения даёт плотность вероятности нахождения электрона в данной области пространства. *Область пространства вокруг ядра, для которой вероятность пребывания электрона равна 95%, называется атомной орбиталью.* Электрон не вращается по орбите, а занимает трёхмерную область в пространстве вокруг ядра – орбиталь. Налагаемые на функцию Ψ ограничения приводят к тому, что решения волнового уравнения Шредингера содержат целочисленные значения, называемые *квантовыми числами* (n, L, m, S).

Квантовые числа характеризуют состояние электрона в атоме (орбиталь электрона).

n – *главное квантовое число*. Определяет энергетический уровень, на котором находится электрон (орбиталь электрона). Определяет энергию электрона на уровне и размер орбитали. Может принимать значения

$$n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 \dots \infty.$$

В зависимости от значения главного квантового числа электрон может находиться на 1, 2, 3 и т.д. энергетическом уровне. *Чем больше значение главного квантового числа, тем больше энергия электрона и больше размер орбитали.*

L - *орбитальное квантовое число*. Определяет энергетический подуровень, на котором находится электрон (орбиталь электрона).

Определяет энергию электрона на подуровне, а также форму орбитали. Может принимать целочисленные значения

$$L = \text{от } 0 \text{ до } (n-1).$$

Например. Четвертый энергетический уровень ($n=4$) в электронной оболочке содержит четыре подуровня, определяемые значениями орбитального квантового числа $L = 0, 1, 2, 3$.

Подуровни обозначают латинскими буквами, чтобы не спутать с обозначением главного квантового числа:

$L = 0$ обозначают s; электрон находится на s подуровне;

$L = 1$ (p) – электрон находится на p подуровне;

$L = 2$ (d) – электрон находится на d подуровне;

$L = 3$ (f) – электрон находится на f подуровне и т.д.

Состояние электрона, характеризуемое значениями n и L , *записывается электронной формулой.*

Например, электрон находится на 4 энергетическом уровне ($n = 4$) и подуровне, характеризуемым $L = 3$. Состояние электрона, можно записать электронной формулой 4f.

Из взаимосвязи главного и орбитального квантовых чисел можно определить возможное число подуровней на энергетическом уровне:

I энергетический уровень ($n = 1, L = 0$) содержит 1 подуровень. Электронная формула электронов на I уровне 1s;

II энергетический уровень ($n = 2, L = 0, 1$) содержит 2 подуровня. Электронная формула электронов на II уровне 2s2p;

III энергетический уровень ($n = 3, L = 0, 1, 2$) содержит 3 подуровня. Электронная формула электронов на III уровне 3s3p3d;

IV энергетический уровень ($n = 4, L = 0, 1, 2, 3$) содержит 4 подуровня. Электронная формула электронов на IV уровне 4s4p4d4f и т.д.

В пределах одного энергетического уровня наименьшей энергией обладают электроны на s-подуровне (s-электроны). Повышение энергии по подуровням происходит в последовательности:

$$s < p < d < f < \text{и т.д.}$$

Орбиталь электрона на s-подуровне (s-электроны) имеет сферическую форму, орбиталь p-электрона - симметричную гантель, у других (d-, f-электроны) орбитали имеют более сложную конфигурацию.



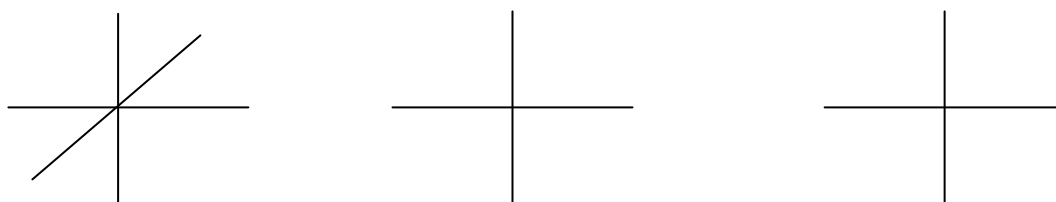
Рис. 1 Формы орбиталей s –электрона (а) и р – электрона (в)

m - *магнитное квантовое число*. Определяет возможное число орбиталей на подуровне, а также пространственное расположение орбиталей. Может принимать значение целых чисел от $+L$ до $-L$, включая нуль ($+L...0...-L$).

Возможное число орбиталей для подуровней:

$L = 0(s)$	$m = 0$	одна s-орбиталь,
$L = 1(p)$	$m = 1, 0, -1$	три p-орбитали,
$L = 2(d)$	$m = 2, 1, 0, -1, -2$	пять d-орбиталей,
$L = 3(f)$	$m = 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3$	семь f-орбиталей и т. д.

Для p-орбиталей ось гантели расположена по осям X, Y, Z.



S -*спиновое квантовое число*. Определяет вращение электрона вокруг собственной оси. Это вращение по часовой стрелке или против неё. Может принимать значения $+1/2$ или $-1/2$.

Строение многоэлектронных атомов

Согласно решениям волнового уравнения Шредингера (квантовым числам) в многоэлектронных атомах электроны располагаются по энергетическим уровням (n), подуровням (L) и орбиталям (m). Если орбиталь обозначим в виде ячейки , 

то структуру электронной оболочки можно изобразить электронной схемой:

1 энергетический уровень: 1 
s

2 энергетический уровень: 2    
s p



3 s p d

4 s p d f

И Т.Д.

35

Таким образом, построенная согласно квантовым числам, структура электронной оболочки

1s
2s 2p
3s 3p 3d
4s 4p 4d 4f
5s 5p 5d 5f 5g
6s 6p 6d 6f 6g 6h и т.д.

будет заполняться согласно принципу наименьшей энергии (правилу Клечковского) для атома, например элемента свинца в следующей последовательности

$_{82}\text{Pb}$ $1s^2$
 $2s^2 2p^6$
 $3s^2 3p^6$
 $4s^2 3d^{10} 4p^6$
 $5s^2 4d^{10} 5p^6$
 $6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^2$

Электронные оболочки атомов элементов записываются в виде электронных формул:

$_{82}\text{Pb} \quad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^2$

Периодическая система элементов Д.И. Менделеева

Если сопоставить структуру электронной оболочки атома и Периодическую систему элементов Д.И. Менделеева (см. табл. 6), то видно, что Периодическая система представляет собой классификацию элементов по структуре заполненных электронных оболочек атомов и является графическим изображением строения электронной оболочки атома.

Период – последовательный ряд элементов с одинаковым числом заполняемых энергетических уровней, причём номер периода показывает номер внешнего энергетического уровня.

I период	$1s^2$	2 элемента
II период	$2s^2 2p^6$	8 элементов
III период	$3s^2 3p^6$	8 элементов
IV период	$4s^2 3d^{10} 4p^6$	18 элементов
V период	$5s^2 4d^{10} 5p^6$	18 элементов
VI период	$6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6$	32 элемента
VII период	$7s^2 5f^{14} 6d^3$	не закончен

Группа – последовательный ряд элементов, имеющих однотипную электронную конфигурацию.

IV группа /главная подгруппа/ IV A
Углерод ${}_6\text{C} \quad 2s^2 2p^2$

Кремний	$_{14}\text{Si}$	$3s^2 3p^2$
Германий	$_{32}\text{Ge}$	$4s^2 4p^2$
Олово	$_{50}\text{Sn}$	$5s^2 5p^2$
Свинец	$_{82}\text{Pb}$	$6s^2 6p^2$

Номер группы показывает число электронов на внешнем энергетическом уровне.

IV группа	/побочная подгруппа/	IVB
Титан	$_{22}\text{Ti}$	$4s^2 3d^2$
Цирконий	$_{40}\text{Zr}$	$5s^2 4d^2$
Гафний	$_{72}\text{Hf}$	$6s^2 5d^2$

В зависимости от подуровня, который заполняет последний электрон, все элементы можно сгруппировать в *четыре электронных семейства*.

- s – элементы – достраивается s - подуровень (I A и II A)
- p – элементы – достраивается p – подуровень (III A – VIII A)
- d – элементы – достраивается d – подуровень (I B - VIII B)
- f – элементы – достраивается f – подуровень (лантаноиды, актиноиды).

В Периодической системе элементов Д.И. Менделеева s- и p - элементы расположены в главных подгруппах, у этих элементов достраивается *внешний энергетический уровень* (соответствует номеру периода). d- и f-элементы расположены в побочных подгруппах; у этих элементов достраиваются *предвнешние уровни*.

Учитывая периодичность заполнения электронами энергетических уровней и взаимосвязь заряда ядра и количество электронов в атоме, *Периодический закон Д.И Менделеева* можно сформулировать следующим образом: «*свойства элементов, а также формы и свойства их соединений находятся в периодической зависимости от заряда ядра их атомов*».

Каждый период начинается (со II периода) элементом, в атоме которого появился на внешнем уровне s-электрон (активный металл). Заканчивается период элементом, в атоме которого на внешнем уровне $s^2 p^6$ - электроны (малоактивный газ).

Таким образом, атомы отличаются различным числом заполненных энергетических уровней и подуровней и различным числом электронов на внешнем или предвнешнем энергетическом уровне. Такое строение электронной оболочки атома определяет различные размеры атомов (атомных радиусов).

Свойства элементов

Различие в размерах атомов определяет различные химические свойства элементов и прежде всего, *различную энергию взаимодействия электронов и ядра*. Это оценивается свойством, называемым *относительной электроотрицательностью*.

Чем больше энергетических уровней заполнено электронами, тем больше атомный радиус. Это значит, что ядро и электрон находятся на

большем расстоянии друг от друга и меньше энергия взаимодействия между ними, и меньше величина относительной электроотрицательности. Чем меньше энергетических уровней заполнено электронами, тем меньше атомный радиус. Это значит, что ядро и электрон находятся на меньшем расстоянии друг от друга и больше энергия взаимодействия между ними, и больше величина относительной электроотрицательности.

Металлические свойства элементов определяются *способностью отдавать электроны*.

Неметаллические свойства элементов определяются *способностью принимать электроны*.

Изменение свойств элементов в Периодической системе можно проследить в горизонтальном (в периоде) и вертикальном (в группе) направлениях.

С увеличением порядкового номера элемента по периоду (слева направо) происходит нарастание неметаллических свойств. С увеличением порядкового номера элементов по группам (сверху вниз) возрастают металлические свойства.

Все элементы в соответствии с различным электронным строением атома и проявляемыми свойствами можно подразделить на *металлические и неметаллические элементы*

Эти свойства связаны с атомными радиусами, а в конечном результате - с относительной электроотрицательностью (см. табл.3).

Элементы, для которых электроотрицательность (по Л. Полингу) меньше двух, относят к *металлическим (атомы элементов только отдают электроны)*.

Элементы, для которых электроотрицательность больше двух, относят к *неметаллическим (атомы элементов только принимают электроны)*.

Чем ниже электроотрицательность элемента, тем выше металлические свойства элемента, и, наоборот, чем выше электроотрицательность элемента, тем выше неметаллические свойства.

ЗАДАНИЕ

61. Написать электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 35 и 47. К какому электронному семейству относятся элементы. Распределить валентные электроны по квантовым ячейкам.

62. Написать электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 29 и 52. Определить, к какой группе Периодической системы Д.И. Менделеева принадлежит каждый из этих элементов.

63. Написать электронные формулы ионов элементов Rb^{1+} и Se^{2-} . К какому электронному семейству относятся элементы.

64. Сколько неспаренных электронов содержится в электронной оболочке атомов элементов фосфора и скандия. Ответ обосновать.
65. Написать электронные формулы атомов элементов алюминий и галлий. Какой элемент проявляет более металлические свойства. Ответ обосновать.
66. Написать электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 20 и 50. К какому электронному семейству относятся элементы. Распределить валентные электроны по ячейкам.
67. Написать электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 22 и 49. Определить период и группу Периодической системы Д.И. Менделеева, в которых находятся элементы.
68. Написать электронные формулы ионов элементов Mg^{2+} и J. Назвать электронное семейство элементов.
69. Сколько свободных d – орбиталей в электронной оболочке атома ванадия и f – орбиталей в электронной оболочке атома урана.
70. Написать электронные формулы атомов элементов сера и теллур. Какой элемент проявляет более неметаллические свойства. Ответ обосновать.
71. Написать электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 38 и 74. К какому электронному семейству относятся элементы. Распределить валентные электроны по квантовым ячейкам.
72. Написать электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 48 и 56. Определить период и группу Периодической системы Д.И. Менделеева, в которых находятся элементы.
73. Написать электронные формулы ионов элементов Al^{3+} и Te^{2-} . К какому электронному семейству относятся элементы.
74. Сколько неспаренных электронов содержится в электронной оболочке атомов элементов цинка и кремния.
75. Написать электронные формулы атомов элементов кальция и бария. Какой элемент проявляет более металлические свойства. Ответ обосновать
76. Написать электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 23 и 32. Распределить валентные электроны по квантовым ячейкам. Определить период и группу Периодической системы Д.И. Менделеева, в которых находятся элементы.

77. Написать электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 39 и 51. Определить период и группу Периодической системы Д.И. Менделеева, в которых находятся элементы.

78. Написать электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 39 и 50. Какой элемент проявляет более металлические свойства. Ответ обосновать.

79. Написать электронные формулы ионов элементов Jn^{3+} и Se^{2-} . Назвать электронное семейство элементов.

80. Сколько неспаренных электронов содержится в электронной оболочке атомов элементов вольфрама и криптона. Ответ обосновать.

2.2. Строение молекулы

Молекула – наименьшая частица вещества, обладающая его химическими свойствами.

Образование химических соединений происходит в результате возникновения химической связи между атомами.

Согласно теории химической связи Г. Льюиса и В. Косселя устойчивому состоянию элемента соответствует электронная структура с электронной формулой внешнего (последнего) уровня ns^2np^6 .

Например, атом элемента неона (Ne) на внешнем (II) энергетическом уровне имеет 8 электронов, которые можно записать электронной формулой $2s^22p^6$. Электронная формула внешнего энергетического уровня для атома элемента аргона (Ar) – $3s^23p^6$, криптона (Kr) – $4s^24p^6$, радона (Rn) – $6s^26p^6$. Это благородные элементы (инертные газы), являющиеся малоактивными веществами.

При образовании химической связи атомы других элементов стремятся приобрести такую же устойчивую (8 электронов на внешнем уровне) электронную структуру. При этом возможны три типа химической связи:

Ионная связь.

Ковалентная связь.

Металлическая связь.

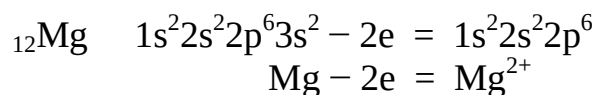
Ионная связь

Ионная связь осуществляется при взаимодействии атомов ярко выраженных металлических и неметаллических элементов. Достраивая внешний уровень до восьми электронов, атомы металлических элементов отдают лишние электроны внешнего уровня, переходя в положительно заряженные ионы (катионы), а атомы неметаллических элементов принимают электроны, переходя в отрицательно заряженные ионы (анионы). Происходит передача электронов от одних атомов другим атомам. Это происходит в том

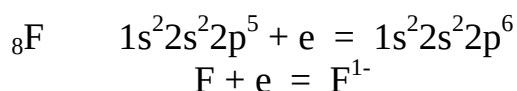
случае, когда разность электроотрицательности элементов, образующих связь равна или больше 1,9 (см. табл. 3).

Например, молекула фторида магния состоит из атома элемента магний (относительная электроотрицательность равна 1,2) и атомов элемента фтора (относительная электроотрицательность равна 4,0). Разность электроотрицательности равна 2,8.

Атом металлического элемента отдает свои «лишние» электроны и приобретает электронную структуру элемента неона



Атом неметаллического элемента принимает «недостающие» электроны и приобретает электронную структуру элемента неона



В результате передачи электронов нейтральные структурные частицы атомы переходят в заряженные структурные частицы ионы.

Ионная связь – связь, которая осуществляется за счет электростатического взаимодействия противоположно заряженных ионов.

Так как электрическое поле иона имеет сферическую симметрию, то при образовании связи между двумя противоположно заряженными ионами возможно электростатическое взаимодействие и с другими ионами в любом направлении пространства. У ионных соединений определяющее значение имеют ненасыщенность и отсутствие направленности связи. Ионные соединения при обычных условиях являются кристаллическими веществами. В виде молекул они могут существовать только в газообразном состоянии.

Ковалентная связь

При взаимодействии атомов элементов (см. табл. 3), для которых разность электроотрицательности элементов, образующих связь, меньше 1,9, атомы, достраивая внешний уровень до восьми электронов, обобщают свои электроны.

Например, молекула сульфида магния ($\Delta \text{Э.О.} = 1,3$): На внешних уровнях атом магния имеет 2 электрона – $3s^2$, а атом серы имеет 6 электронов – $3s^2 3p^4$. Обобщая свои электроны, каждый элемент приобретает на внешнем уровне 8 электронов.

Ковалентная связь осуществляется за счёт электронной пары, одновременно принадлежащей двум атомам.

Из всех электронов, составляющих электронную оболочку атома элемента, только определенные электроны способны образовывать химические связи. Такие электроны называются *валентными электронами*.

В зависимости от принадлежности к электронному семейству элементов в Периодической системе Д.И.Менделеева валентными электронами являются:

для s – элементов - s - электроны внешнего уровня;

Например, из электронной формулы для атома элемента Mg $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ – электронная формула валентных электронов $3s^2$;

для p – элементов - s и p - электроны внешнего уровня;

Например, из электронной формулы для атома элемента Si $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ – электронная формула валентных электронов $3s^2 3p^2$;

для d – элементов - s электроны внешнего уровня и d-электроны предвнешнего уровня;

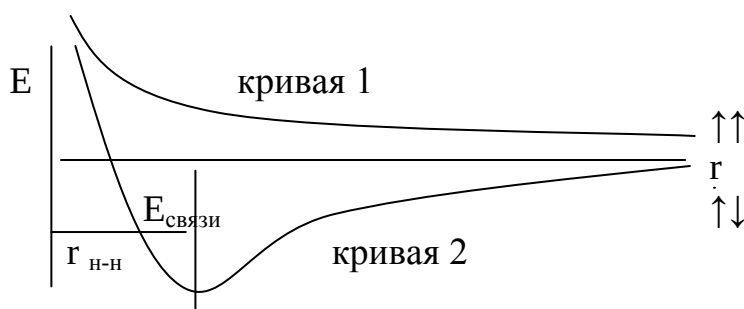
Например, из электронной формулы для атома элемента Ti $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$ – электронная формула валентных электронов $4s^2 3d^2$;

для f – элементов - валентные электроны d-элементов лантана и актиния.

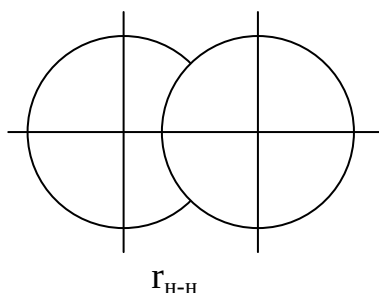
Для описания силы, которая обуславливает ковалентную связь, применяется *метод валентных связей (МВС)*. Основные положения этого метода получены при расчете, проведенном Лондоном и Гайтлером по изменению потенциальной энергии системы при сближении двух атомов водорода (одноэлектронных атомов), т.е. при образовании молекулы водорода.

При сближении атомов с параллельными спинами валентных электронов наблюдается возрастание энергии системы и образование связи между атомами невозможно (кривая 1). При сближении атомов с антипараллельными спинами валентных электронов (кривая 2) происходит уменьшение энергии системы на величину $E_{\text{связи}}$. Энергия, которая выделяется при образовании соединения из одиночных атомов, называется *энергией связи*. Чем выше энергия ковалентной связи, тем прочнее связь. Снижение энергии системы происходит до уменьшения расстояния между ядрами, равного $r_{\text{н-н}}$. При дальнейшем сближении ядер энергия системы резко возрастает. До расстояния равному $r_{\text{н-н}}$ между атомами преобладают силы притяжения, а затем начинают преобладать силы отталкивания. При расстоянии между ядрами атомов водорода, равном $r_{\text{н-н}}$, силы притяжения и отталкивания равны друг другу. Расстояние между ядрами атомов, соответствующее минимальной энергии системы, называется *длиной связи*.

Длина связи между ядрами атомов водорода ($r_{\text{н-н}}$) равна 0,074 нм, а орбитальный радиус атома водорода ($R_{\text{н}}$) равен 0,053 нм. Расчет показывает, что длина связи (0,074 нм) меньше двух атомных радиусов (0,106 нм).



Отсюда следует, что при сближении атомов с антипараллельными спинами электронов происходит взаимное перекрывание атомных орбиталей. В области перекрывания орбиталей повышается электронная плотность (повышенный отрицательный заряд), который стягивает положительно заряженные ядра атомов.



Приведенные расчеты позволяют сформулировать *основные положения метода валентных связей*.

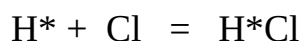
1. В образовании ковалентной связи принимают участие два электрона с противоположными спинами.

2. Образование ковалентной связи происходит за счёт перекрывания атомных орбиталей валентных электронов.

3. Связь образуется по линии, проходящей через область максимального перекрывания атомных орбиталей.

Большинство соединений с ковалентной связью образуется *по обменному механизму*, при котором каждый атом поставляет *по одному «неспаренному» электрону для образования общей пары*.

Например, образование связи водород – хлор можно представить схемой



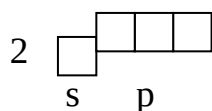
Ковалентная связь характеризуется свойствами:

насыщаемость, направленность, полярность.

Насыщаемость – это способность атома элемента образовывать строго определенное количество связей. Это свойство определяет валентность элемента и стехиометрический (определённый) состав устойчивого соединения – молекулы. Способность атома присоединять определенное число других атомов с образованием химической связи называется *валентностью*. Количественной мерой валентности (ковалентности) при обменном механизме является число *неспаренных валентных электронов*.

Пример 1. Используя метод валентных связей определить валентность элементов кислорода и водорода. Составить формулу устойчивого соединения (молекулы) этих элементов.

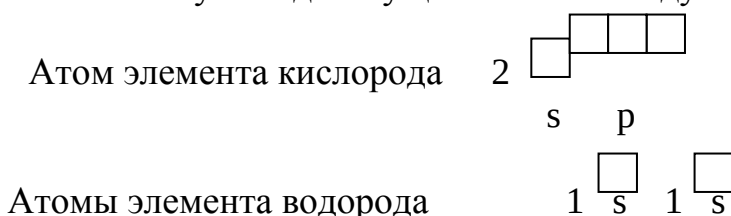
Решение. Для атома элемента кислорода электронная формула валентных электронов $2s^2 2p^4$. Шесть электронов расположены по электронной схеме (по правилу Хунда) таким образом, что у атома элемента кислорода имеется два неспаренных валентных электрона, т.е. валентность элемента кислорода равна 2.



Для атома элемента водорода электронная формула валентного электрона $1s^1$, т.е. валентность элемента водорода равна 1.



Поэтому связь в молекуле воды осуществляется следующим образом:



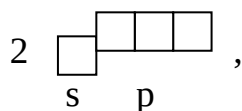
По ковалентной связи один атом элемента кислорода (валентность 2) способен связать два атома элемента водорода (валентность 1). Поэтому формула молекулы устойчивого соединения элементов водорода и кислорода будет H_2O .

Однако большинство элементов могут иметь переменную валентность. Это возможно в том случае, если в пределах одного энергетического уровня имеются свободные орбитали. В этом случае электрон способен подниматься с более низкого энергетического подуровня на более высокий подуровень. Атом из основного состояния переходит в возбужденное состояние.

Пример 2. Используя метод валентных связей, определить валентность элементов кислорода и углерода. Составить формулы устойчивых соединений (молекул) этих элементов.

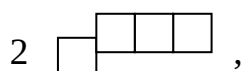
Решение. Для атома элемента кислорода валентность равна 2 (см. пример1).

Для атома элемента углерода электронная формула валентных электронов $2s^2 2p^2$, которые расположены по электронной схеме



т.е. в основном состоянии валентность элемента углерода будет равна 2. Формула соединения (молекулы) будет CO – оксид углерода (II).

Однако атом углерода способен переходить в возбужденное состояние, так как на p -подуровне имеется одна свободная орбиталь. В возбужденном состоянии электрон с s -подуровня поднимается на p -подуровень. Электронная формула валентных электронов в возбужденном состоянии $2s^1 2p^3$. Возбуждение углерода $2s^2 2p^2 \rightarrow 2s^1 2p^3$ требует затраты 402 кДж/мол. Электронная схема валентных электронов в возбужденном состоянии



s p

т.е. в возбужденном состоянии валентность элемента углерода будет равна 4. Формула соединения (молекулы) будет CO_2 – оксид углерода (IV).

Энергия, которая выделяется, например, при образовании каждой связи C – H составляет около 360 кДж/мол. Следовательно, когда углерод переходит в возбужденное состояние при образовании связей (на две больше) выделяется на 720 кДж/мол больше, чем для углерода в невозбужденном состоянии. Как видно, при образовании связей атомами в возбужденном состоянии количество энергии выделяется больше, чем затрачивается на возбуждение атома.

Энергетический расчет показывает, что оксид углерода (IV) должен быть более устойчивым соединением, чем оксид углерода (II). Из свойств соединений CO и CO_2 (CO более реакционно-способное соединение, чем CO_2) можно сделать вывод, что элемент в возбужденном состоянии действительно образует более устойчивое соединение.

Направленность – это свойство ковалентной связи, которое определяет геометрическую форму молекулы. При образовании связи принимают участие атомные орбитали различной формы и пространственной направленности.

В зависимости от направления перекрывания атомных орбиталей различают σ - и π -связи.

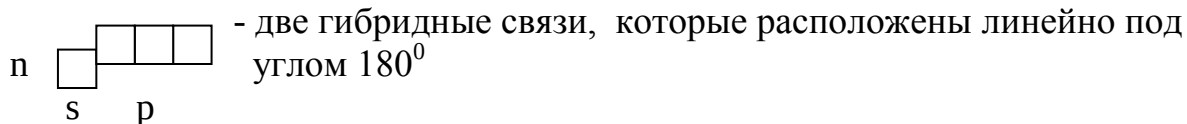
σ -связь возникает при перекрывании орбиталей вдоль оси, соединяющей ядра взаимодействующих атомов. σ -связь наблюдается при перекрывании s – s –, p – p – и s - p – орбиталей и т.д.

π -связь возникает при перекрывании орбиталей по обе стороны от оси, соединяющей ядра атомов. Наблюдается при перекрывании p – p орбиталей, расположенных перпендикулярно оси, соединяющей ядра атомов. Такой тип связи наблюдается для соединений с *кратными (двойными, тройными) связями*. Например, в кислороде, азоте.

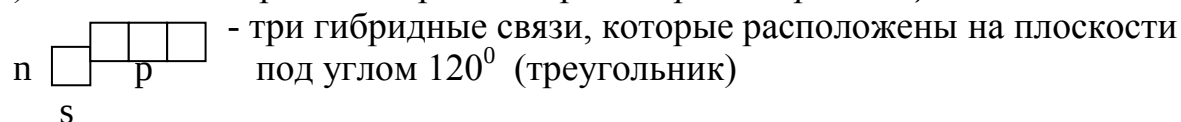
Однако, когда атом находится в возбужденном состоянии (связи образуются одновременно и s- и p-электронами) в образовании равноценных по прочности связей (по Л.Полингу) участвуют не s- и p -орбитали, а *s p – гибридные* орбитали, имеющие форму

Количество гибридных sp -орбиталей равно сумме s - и p - орбиталей, участвующих в гибридизации. Поэтому в пространстве возможны 3 варианта расположения sp -гибридных орбиталей. Три типа гибридизации:

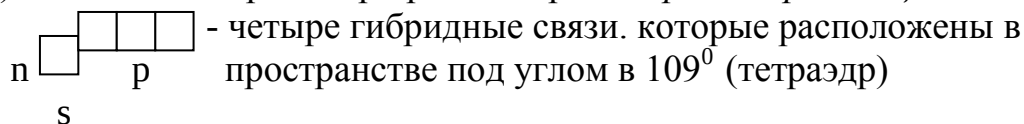
а) один s – электрон и один p – электрон: sp – гибридизация



б) один s – электрон и два p – электрона: sp^2 – гибридизация

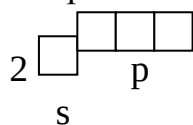


в) один s – электрон и три p – электрона: sp^3 – гибридизация



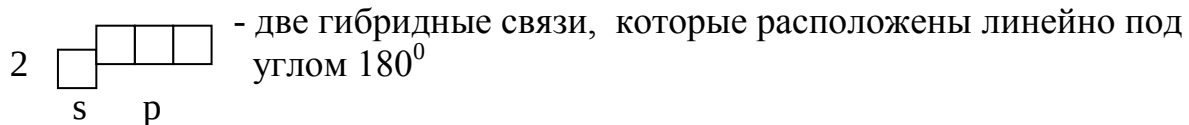
Пример 3. Используя метод валентных связей, определить геометрическую форму молекул: хлорида бериллия - BeCl_2 и хлорида олова (II) - SnCl_2 .

Решение. Для атома элемента бериллия электронная формула валентных электронов $2s^2$, которые расположены по электронной схеме

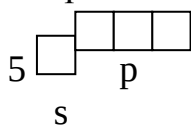


Однако атом бериллия способен переходить в возбужденное состояние, так как на p -подуровне имеется одна свободная орбиталь. В возбужденном

состоянии электрон с s-подуровня поднимается на p- подуровень. Электронная формула валентных электронов в возбужденном состоянии $2s^1 2p^1$, т.е. в возбужденном состоянии валентность элемента бериллия будет равна 2. Две связи образуются неспаренными s-электроном и p-электроном. Имеем s p – гибридизацию

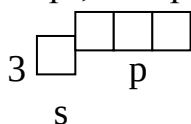


Для атома элемента «олово» электронная формула валентных электронов – $5s^2 5p^2$, которые расположены по электронной схеме



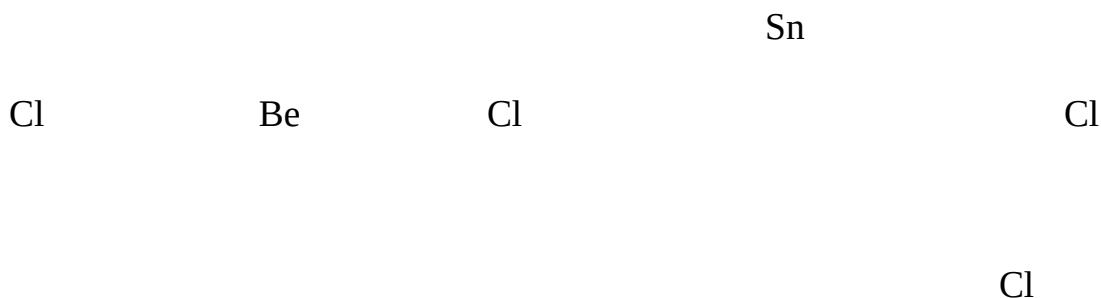
Валентность элемента олово будет равна 2. Две связи образуются неспаренными p-электронами. Связи расположены под углом 90° .

Для атома элемента «хлор» электронная формула валентных электронов $3s^2 3p^5$, которые расположены по электронной схеме



Валентность элемента хлора будет равна 1. Связь образуется неспаренным p-электроном.

Изобразим атомные орбитали валентных электронов элементов, образующих связь с учетом их максимального перекрывания.



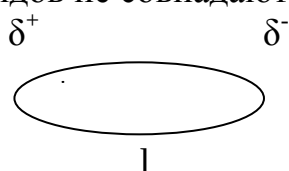


Из построенной геометрической формы видно, что молекула хлорида бериллия - BeCl_2 имеет линейную геометрическую форму, а молекула хлорида олова (II) - SnCl_2 – угловую форму.

Полярность определяется смещением общей электронной пары (электронной плотности) между ядрами атомов и измеряется дипольным моментом. Различают неполярную и полярную связь.

Неполярная ковалентная связь образуется атомами элементов с одинаковой электроотрицательностью. В этом случае на общую электронную пару оба ядра оказывают равное воздействие. Электронная плотность распределяется симметрично относительно ядер атомов.

Полярная ковалентная связь образуется атомами с различной электроотрицательностью. Общая электронная пара смещена в сторону более электроотрицательного элемента. Центры тяжести положительных (δ^+) и отрицательных (δ^-) зарядов не совпадают.

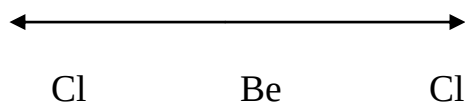


Количественной мерой полярности является *дипольный момент* $\mu = \delta^+ \cdot l$, где l – расстояние между центрами отрицательных и положительных зарядов. Чем больше разность электроотрицательности элементов, образующих связь, тем выше дополнительный момент и полярность связи. При разности электроотрицательности меньше 1,9 связь относится к полярной ковалентной, а при разности электроотрицательности, равной или большей, чем 1,9, связь относится к ионной.

Для двухатомной молекулы *полярность молекулы* совпадает с полярностью связи. В многоатомных молекулах общий дипольный момент молекулы равен векторной сумме моментов всех её связей. Вектор диполя направлен от (δ^+) к (δ^-).

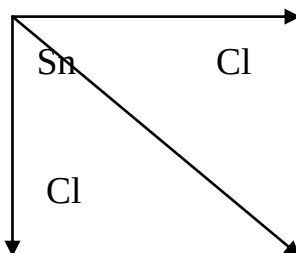
Пример 4. Используя метод валентных связей, определить полярность молекул хлорида бериллия и хлорида олова (II).

Решение. Электроотрицательность Be равна 1,5; Cl равна 3,0 (см. таблицу 3). Разность электроотрицательностей равна 1,5. Связь Be–Cl ковалентная, полярная. Нами ранее определено, что молекула хлорида бериллия имеет линейное строение. Изобразим вектора дипольных моментов полярных связей



Сумма векторов равна нулю. BeCl_2 – неполярная молекула.

Электроотрицательность Sn равна 1,8; Cl равна 3,0. Разность электроотрицательностей равна 1,2. Связь Sn – Cl ковалентная, полярная. Нами ранее определено, что молекула хлорида олова (II) имеет угловую структуру. Изобразим вектора дипольных моментов полярных связей.



Сумма векторов не равна нулю. SnCl_2 – полярная молекула.

Полярные молекулы (вещества) являются нейтральными частицами. Они не перемещаются в электрическом поле, но способны ориентироваться (вращаться) относительно полюсов.

Металлическая связь

При взаимодействии *только атомов металлических элементов* (в веществах, называемых металлами) «лишние» электроны внешнего уровня способны перемещаться по металлу, но находятся в поле действия положительных ионов. *Металлическая связь осуществляется за счёт делокализованных (не принадлежащих отдельному атому) электронов.* Металл можно рассматривать состоящим из катионов металлического элемента, связанных друг с другом электронным газом. Это взаимодействие подвижных ионов определяет, что соединения с металлической связью при обычных условиях являются кристаллами, которые имеют специфические свойства (пластичность, электропроводность, теплопроводность).

2.3. Агрегатные состояния вещества

Вещества в зависимости от температуры и давления могут существовать в газообразном, жидком и твёрдом агрегатных состояниях.

В газообразном агрегатном состоянии (газы) вещества находятся в виде индивидуальных молекул, которые непрерывно двигаются и практически не взаимодействуют друг с другом.

В жидком агрегатном состоянии (жидкости) вещества находятся в виде молекул или атомов, связанных между собой в агрегаты силами, возникающими без передачи атомами электронов, которые называют *межмолекулярными силами Ван-дер-Ваальса*. Это силы электростатического взаимодействия полярных молекул (ориентационного); полярных и неполярных молекул (индукционного).

Причём чем полярнее молекулы, тем прочнее межмолекулярная связь и, как следствие, ниже летучесть жидкости (выше температура кипения).

Соединения водорода с сильно электроотрицательными элементами, такими, как F, N, O, имеют аномально высокие температуры кипения. Например: температура кипения воды равна $+100^{\circ}\text{C}$, а температура кипения сероводорода – $-60,7^{\circ}\text{C}$. Такое специфическое взаимодействие между молекулами, содержащими водород, называется *водородной связью*.

Твердые вещества находятся в кристаллическом или аморфном состояниях. В твёрдых телах структурные частицы связаны как внутримолекулярными, так и межмолекулярными связями.

Кристаллическое состояние характеризуется регулярным расположением частиц в трехмерном пространстве. Классифицируют твердые вещества по типу химической связи: ионные, металлические, атомные (ковалентные), молекулярные кристаллы и кристаллы со смешанными связями.

Вещества в аморфном состоянии не имеют упорядоченной структуры.

ЗАДАНИЕ

81. Обосновать, почему элементы хлор и калий являются активными, а элемент аргон, находящийся между ними, относится к малоактивным?

82. Используя метод валентных связей, объяснить, почему молекула воды (H_2O) является полярной, а молекула метана (CH_4) неполярной?

83. Элемент кислород имеет постоянную валентность равную 2. Элемент этой же группы – сера имеет валентность 2, 4, 6. Обосновать различие.

84. Сравнить прочность молекул азота и кислорода. Объяснить, используя метод валентных связей.

85. Почему свойства кристалла хлорида натрия (NaCl) отличаются от свойств кристалла натрия (Na). Какой вид связи осуществляется в этих кристаллах?

86. Используя метод валентных связей, определить полярность молекул хлорида алюминия и сероводорода.

87. К какому типу гидроксидов относится гидроксид рубидия. Объяснить, используя метод валентных связей и понятие «прочность связи».

88. Температура кипения жидкого фтороводорода равна $19,5^{\circ}\text{C}$, а жидкого хлороводорода ($-84,0^{\circ}\text{C}$). Объяснить, почему такая большая разница в температурах кипения?

89. Используя метод валентных связей, объяснить, почему четырёххлористый углерод (CCl_4) является неполярным, а хлороформ (CHCl_3) – полярным веществом?

90. Как изменяется прочность связей в молекулах $\text{CH}_4 - \text{SnH}_4$? Объяснить, используя метод валентных соединений, и понятие «длина связи».
91. Какие возможные соединения образуют между собой элементы: свинец и бром? Определить полярность этих соединений.
92. Используя метод валентных связей, определить полярность молекул азота и бромид азота (III).
93. Определить, в каком соединении более прочная связь бромид олова или бромид углерода? Определить полярность этих соединений.
94. Какие возможные соединения образуют между собой элементы: олово и йод? Определить полярность этих соединений.
95. Используя метод валентных связей, определить полярность молекул йодид галлия и йодид висмута.
96. Используя теорию химической связи, объяснить, почему ксенон относится к благородным (малоактивным) элементам, а йод и цезий к активным элементам?
97. Указать вид гибридизации (sp , sp^2 , sp^3) в соединениях BeCl_2 , SiCl_4 . Изобразить геометрические формы молекул. Определить полярность соединений.
98. Изобразить пространственное расположение связей в молекулах гидрид бора и гидрид фосфора (III). Определить полярность молекул.
99. Объяснить, почему свойства кристалла хлорида алюминия (AlCl_3) отличаются от свойств кристалла алюминия (Al). Какой вид связи осуществляется в этих кристаллах?
100. Используя теорию химической связи объяснить, почему температура кипения хлороводорода (HCl) выше температуры кипения йодоводорода (HI)?

III. РАСТВОРЫ

Несколько индивидуальных веществ могут образовывать – гомогенные системы – растворы;

– гетерогенные системы: а) механические смеси, б) дисперсные системы.

Растворы – это гомогенные системы, состоящие из двух или более веществ, относительные количества которых могут изменяться в широких пределах и между которыми возможно химическое взаимодействие.

По агрегатному состоянию растворы бывают *твёрдые, жидкие и газообразные*.

Наибольшее значение имеют жидкие растворы, в которых вещества *присутствуют в виде молекул и ионов*. Так как размер этих частиц меньше половины длины волны светового луча, то они не отражают их и поэтому жидкие растворы всегда прозрачны.

В растворе выделяют *растворённое вещество и растворитель*. Растворителем называют то вещество, которое в чистом виде существует в таком же агрегатном состоянии, что и раствор.

В водном растворе хлорида натрия растворителем является вода. Если оба вещества до растворения находились в одном и том же агрегатном состоянии, то растворителем считается вещество, находящееся в большем количестве.

Раствор состоит из 20 мл. масла и 80 мл. бензина. Растворителем является бензин.

3.1. Состав раствора

Важной характеристикой раствора является его состав. Наиболее часто для выражения состава раствора употребляются следующие величины: *доля и концентрация*.

Массовая доля растворённого вещества (ω) – отношение массы растворённого вещества к общей массе раствора.

$$\omega = m_{\text{раств. вещ.}} \cdot 100 / m_{\text{раствора}}, \% \text{ масс.}$$

Пример 1. Сколько граммов карбоната натрия нужно взять для приготовления 500 мл. раствора? Массовая доля 10%. Плотность раствора (d_4^{20}) равна 1,15 г/мл.

Решение. Так как состав раствора выражен в массовых долях, необходимо рассчитать массу раствора:

$$m_{\text{раствора}} = d_{20}^4 \cdot V_{\text{раствора}}; \quad m_{\text{раствора}} = 1,15 \cdot 500 = 575 \text{ г.}$$

Из определения массовой доли $\omega = m_{\text{раств. вещ.}} \cdot 100 / m_{\text{раствора}}$ следует, что $m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 10 \cdot 575 / 100 = 57,5 \text{ г.}$

Ответ. Для приготовления 500 мл. раствора с массовой долей 10% необходимо взять 57,5 грамм карбоната натрия.

Объёмная доля растворенного вещества – отношение объёма растворённого вещества к сумме объёмов веществ до приготовления раствора.

$$V_{\text{раств. вещ.}} \cdot 100 / V_{\text{раств. вещ.}} + V_{\text{растворителя}}, \% \text{ об.}$$

В воздухе содержание кислорода 21% об. Это значит, что в 100 л воздуха содержится 21 л кислорода.

Молярная доля растворенного вещества – отношение числа молей растворённого вещества к общему числу молей всех веществ, образующих раствор.

$$N = n_{\text{раств. вещ.}} / n_{\text{раств. вещ.}} + n_{\text{растворителя}} \cdot$$

Массовая концентрация раствора – количество растворённого вещества в 1000 мл раствора. Обычно пользуются единицей г/л.

Молярная концентрация раствора /молярность/ (См) – количество растворённого вещества в молях в 1000 мл раствора.

Пример 2. В 500 мл раствора содержится 117 г хлорида натрия (NaCl). Рассчитать молярную концентрацию раствора.

Решение. Используя Периодическую систему Д.И Менделеева, рассчитаем, что молярная масса хлорида натрия (масса одного моля вещества) равна $23+35,5=58,5$ г/мол. В 500 мл растворено 117 г /58,5 г/мол = 2 моля хлорида натрия. В 1000мл раствора растворено 4 моля хлорида натрия.

Ответ. Молярная концентрация раствора (См) равна 4,0 мол/л.

Эквивалентная концентрация раствора /нормальность/ (Сн) – количество растворённого вещества в эквивалентах в 1000 мл раствора. Химическим эквивалентом называется такое количество вещества, которое соединяется с 1 молем атомов водорода или замещает 1 моль атомов водорода в химических соединениях.

Пример 3. В 1000 мл раствора содержится 98 г серной кислоты (H₂SO₄). Рассчитать эквивалентную концентрацию раствора.

Решение. Из определения эквивалента находим, что моль серной кислоты содержит 2 эквивалента. Используя Периодическую систему Д.И Менделеева, рассчитаем, что молярная масса серной кислоты (масса одного моля вещества) равна $2+32+64=98$ г/мол. Отсюда эквивалентная масса (масса одного эквивалента) серной кислоты равна $98 / 2 = 49$ г/мол. В 1000 мл растворено 2 эквивалента серной кислоты.

Ответ. Эквивалентная концентрация раствора (Сн) равна 2,0 мол/л.

Моляльная концентрация раствора /моляльность/ (См) - количество растворённого вещества в молях в 1000 г растворителя.

Пример 4. В 500 г воды содержится 124 г этиленгликоля (НО-СН₂-СН₂-ОН). Рассчитать моляльную концентрацию раствора.

Решение. Используя Периодическую систему Д.И Менделеева, рассчитаем, что молярная масса этиленгликоля (масса одного моля С₂Н₆О₂) равна

$24+6+32=62$ г/мол. В 500 г воды растворено 124 г / 62 г/мол = 2 моля этиленгликоля. В 1000 г воды растворено 4 моля этиленгликоля.

Ответ. Молярная концентрация раствора (C_m) равна 4,0 мол / 1000 г растворителя.

Жидкие растворы (водные растворы)

Растворимость – это свойство вещества растворяться в растворителе. Например, в воде могут растворяться твёрдые, жидкие и газообразные вещества.

Растворимость зависит от природы веществ (агрегатного состояния), температуры и давления.

Количественно растворимость выражается *концентрацией насыщенного раствора* – массой вещества, которое может раствориться при данной температуре.

При 18°C в 100 г воды максимально растворяется 51,7 г нитрата свинца (II). Растворимость $Pb(NO_3)_2$ при 18°C = 51,7.

Насыщенный раствор – раствор, который находится в динамическом равновесии с избытком растворённого вещества, т.е. количество частиц вещества, переходящих в раствор, равно количеству частиц, выделяющихся из раствора.

В насыщенном растворе присутствует избыток растворённого вещества (это осадок для твёрдых веществ).

В ненасыщенном растворе содержится меньше растворенного вещества, а в перенасыщенном – больше, чем в насыщенном растворе.

Тепловой эффект растворения (энтальпия растворения)

Растворение – физико-химический процесс. Процессы растворения сопровождаются выделением или поглощением тепла. Тепловой эффект растворения, отнесённый к одному молю растворенного вещества, называется *теплотой растворения*. Размерность – кДж/моль.

При растворении веществ в жидком растворителе происходят два процесса:

1. Процесс разрушения химических и межмолекулярных связей в растворённом веществе, требующий затраты энергии (эндотермический процесс, $\Delta H_{\text{разруш.}} > 0$).

2. Процесс образования связи между молекулами (ионами) растворённого вещества и молекулами растворителя (процесс называется сольватацией), сопровождающийся выделением энергии (экзотермический процесс, $\Delta H_{\text{сольват.}} < 0$).

Таким образом, теплота растворения включает в себя два слагаемых

$$\Delta H_{\text{раств.}} = (\Delta H_{\text{разруш.}}) + (\Delta H_{\text{сольват.}}).$$

Если $\Delta H_{\text{разруш.}} > \Delta H_{\text{сольват.}}$, то $\Delta H_{\text{раств.}} > 0$, т.е. при растворении наблюдается *эндотермический тепловой эффект* (раствор охлаждается). Это происходит при растворении твердых веществ. При растворении кристаллов NH_4Cl в воде раствор охлаждается.

Если $\Delta H_{\text{разруш.}} < \Delta H_{\text{сольват.}}$, то $\Delta H_{\text{раств.}} < 0$, т.е. при растворении наблюдается *экзотермический тепловой эффект* (раствор нагревается). Это происходит при растворении жидких веществ. При растворении H_2SO_4 в воде раствор сильно нагревается, что определяет последовательность добавления кислоты в воду.

При растворении происходит химическое взаимодействие растворённого вещества и растворителя. Образующиеся при этом соединения называются *сольватами*, а в случае водных растворов – *гидратами*. Взаимодействие происходит за счёт сил Ван-дер-Ваальса, поэтому сольваты (гидраты) – соединения менее прочные, чем обычные химические соединения.

Однако для большинства соединений при переходе растворенного вещества из раствора в твёрдую фазу (процесс кристаллизации) вместе с веществом переходят в твёрдую фазу и молекулы воды. Эту воду называют *кристаллизационной водой*, а сами соединения – *кристаллогидратами*. Например, Na_2SO_3 – безводный, $M(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 126 \text{ г/мол}$; $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – кристаллический. $M(\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 252 \text{ г/мол}$. Отсюда следует, что 100г кристаллического сульфита натрия содержат только 50г сульфита натрия. Это необходимо учитывать при расчете состава раствора.

3.2. Свойства растворов.

Давление насыщенного пара над раствором

Переход молекул вещества из жидкости в газообразное состояние называется *испарением*. Обратный переход из газообразного состояния в жидкость называется *конденсацией*. Испарение твердых тел называют *сублимацией*.

По мере роста температуры жидкости доля молекул с высокой энергией увеличивается, а это значит, что скорость испарения также увеличивается. Испарение в открытом сосуде продолжается до тех пор, пока существует жидкость. Однако, если жидкость находится в замкнутом сосуде, то достигается равновесие, когда скорость испарения жидкости равна скорости конденсации пара. Это динамическое равновесие. Пар, находящийся в динамическом равновесии со своей жидкостью, называется *насыщенным паром*.

Молекулы пара, ударяющиеся о стенку сосуда, оказывают на неё давление. Давление, которое оказывает пар, находящийся в равновесии с жидкостью, называют *давлением насыщенного пара* этой жидкости. Это максимальное давление пара, которое развивается жидкостью при данной температуре. Давление насыщенного пара зависит от природы жидкости и температуры и не зависит от количества жидкости.

Давление насыщенного пара определяется числом молекул вещества, отрывающихся с поверхности жидкости за единицу времени. На поверхности раствора кроме молекул растворителя находятся молекулы растворённого нелетучего вещества. Поэтому число молекул растворителя, испаряющихся за единицу времени с единицы поверхности раствора, меньше, чем молекул испаряющихся с единицы поверхности растворителя. Следовательно, при одной и той же температуре давление насыщенного пара над раствором всегда будет ниже давления насыщенного пара над растворителем.

Количественно эта зависимость выражается законом Р. Рауля: *«В идеальных растворах при постоянной температуре величина относительного понижения давления насыщенного пара растворителя над раствором равна молярной доле растворенного нелетучего вещества».*

$$(P_0 - P) / P_0 = N,$$

где P_0 – давление насыщенного пара растворителя над растворителем,

P – давление насыщенного пара растворителя над раствором,

N – мольная доля растворенного вещества.

Идеальный раствор – раствор, в котором межмолекулярные силы равны. Если вещества А и В образуют идеальный раствор, то силы взаимодействия между молекулами А...А, А...В и В...В равны.

Из закона Рауля следует, что пар над жидким раствором, состоящим из веществ А и В, содержит оба этих вещества, причём давление насыщенного пара каждого из веществ в смеси равно произведению мольной доли этого вещества на давление насыщенного пара над чистым веществом, т.е.:

$$\text{для вещества А} \quad P_A = N_A \cdot P_A^0,$$

$$\text{для вещества В} \quad P_B = N_B \cdot P_B^0,$$

где P_A, P_B – давление насыщенного пара веществ А и В над раствором,

N_A, N_B – мольная доля веществ А и В в растворе,

P_A^0, P_B^0 – давление насыщенного пара веществ А и В над чистым веществом.

Температура кипения и температура замерзания раствора

По мере повышения температуры жидкости в открытом сосуде давление насыщенного пара над ней растёт до тех пор, пока не станет равным внешнему давлению, т.е. жидкость закипает. Кипение – это процесс испарения жидкости в объеме жидкости. Температура, при которой давление насыщенного пара жидкости становится равным внешнему давлению, называется *температурой кипения жидкости*.

Над твёрдыми телами также есть пар, который определяет давление насыщенного пара твердых веществ. *Температура замерзания (кристаллизации) жидкости* – это температура, при которой давление насыщенного пара жидкости равно давлению насыщенного пара над кристаллом.

Так как согласно закону Р. Рауля давление насыщенного пара над раствором нелетучего вещества ниже давления пара над чистым растворителем, то раствор необходимо нагреть до более высокой температуры, чтобы достичь внешнего давления и охладить до более низкой температуры, чтобы достичь давления насыщенного пара над кристаллом (см. рис. 2).

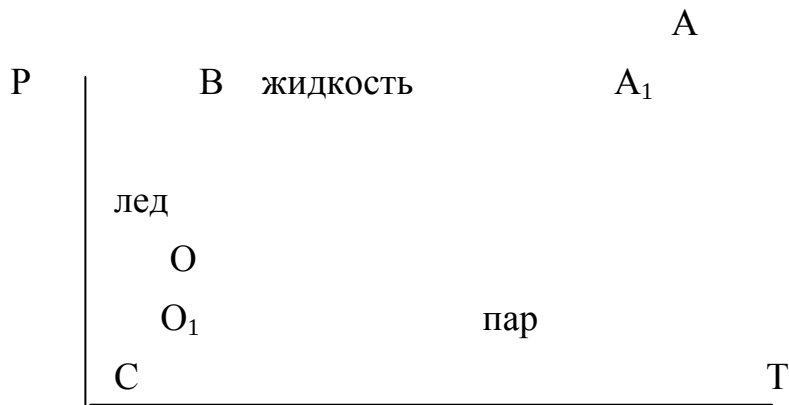


Рис. 2. Зависимость давления насыщенного пара от температуры над водой (кривая ОА) и над раствором нелетучего вещества (кривая О₁А₁)

Следовательно, при одном и том же внешнем давлении температура кипения раствора выше температуры кипения чистого растворителя, а температура замерзания раствора ниже температуры замерзания чистого растворителя.

Количественно эта зависимость установлена Р. Раулем: *"Повышение температуры кипения или понижение температуры замерзания идеального раствора не зависит от природы растворенного вещества и прямо пропорционально моляльной концентрации растворённого вещества"*.

$$\Delta T_{\text{кип.}} = E \cdot C_m, \quad \Delta T_{\text{зам.}} = K \cdot C_m,$$

где C_m – моляльная концентрация раствора, мол/Кг,
 E – эбуллиоскопическая постоянная, град/мол,
 K – криоскопическая постоянная, град/мол.

E и K показывают повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания раствора, в котором в 1 кг растворителя содержится один моль растворенного вещества.

$$\text{Для воды } E = 0,52 \text{ град/мол}, \quad K = 1,86 \text{ град/мол}.$$

Пример 5. В 1000 г воды растворено 342 г сахара ($C_{12}H_{22}O_{11}$). Рассчитать температуру замерзания раствора. Криоскопическая постоянная воды (K) равна 1,86 град/мол.

Решение. Зависимость понижения температуры замерзания раствора по закону Р. Рауля выражается

$$\Delta T_{\text{зам.}} = K \cdot C_m,$$

где K – криоскопическая постоянная,
 C_m – моляльная концентрация раствора.

Рассчитаем моляльную концентрацию раствора. Используя Периодическую систему Д.И Менделеева рассчитаем, что молярная масса сахара (масса одного моля $C_{12}H_{22}O_{11}$) равна $144 + 22 + 176 = 342$ г/мол. В 1000 г воды растворено $342 \text{ г} / 342 \text{ г/мол} = 1$ моль сахара. Моляльная концентрация раствора (C_m) равна $1,0 \text{ мол}/1000 \text{ г}$ растворителя.

Рассчитаем понижение температуры замерзания раствора сахара $\Delta T_{\text{зам.}} = 1,86 \text{ град/мол} \cdot 1,0 \text{ мол} = 1,86 \text{ град}$. Температура замерзания воды 0°C .

Ответ. Температура замерзания раствора составляет $0 - 1,86 = -1,86$ град.

3.3. Неэлектролиты и электролиты

Свойства растворов относятся к коллигативным свойствам, т.е. к таким свойствам, которые зависят от концентрации частиц в растворе. Изучение свойств растворов различных веществ показало, что для большинства растворов наблюдаются отклонения от закона Р. Рауля.

Например, при растворении 0,1 моля хлорида натрия в 1000 г воды понижение температуры замерзания раствора составило не $0,186^\circ$, а $0,318^\circ$, т.е. примерно в 2 раза больше теории.

Ван-Гофф ввел в уравнение Р.Рауля поправочный коэффициент, который назвал *изотоническим коэффициентом* – отношение наблюдаемого значения к расчетному значению.

Полученные экспериментальные данные привели к выводу, что при растворении вещества происходит распад (диссоциация) молекул (кристаллов) растворенного вещества в растворе на более мелкие частицы (ионы).

Растворы, в которых не происходит диссоциация растворенного вещества на ионы, называются *растворами неэлектролитов*. Система характеризуется отсутствием ионов в растворе и не обладает ионной проводимостью.

Растворы, в которых растворенное вещество распадается на ионы, называются *растворами электролитов*. Растворы электролитов являются ионными проводниками.

Описание процесса диссоциации изложено в *теории электролитической диссоциации, созданной С. Аррениусом*. Основные положения этой теории:

1. При растворении электролитов происходит диссоциация (распад) их молекул на заряженные частицы – ионы.

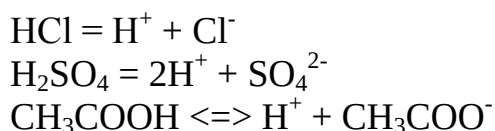
2. При диссоциации устанавливается термодинамическое равновесие между образовавшимися ионами и молекулами.

3. Величина заряда иона совпадает с валентностью атома элемента или кислотного остатка, а число положительных зарядов равно числу отрицательных зарядов.

4. В целом раствор нейтрален. Растворы электролитов проводят электрический ток. Они являются проводниками «второго рода».

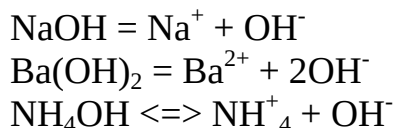
Согласно современной теории растворов, *диссоциация происходит* в результате взаимодействия структурных частиц растворённого вещества (молекул, ионов) с молекулами растворителя. Хорошо диссоциируют вещества с ионной и ковалентной полярной связью. Неполарные и малополярные вещества не диссоциируют или диссоциируют очень мало. На диссоциацию электролитов в значительной степени влияет полярность растворителя. Чем выше полярность растворителя, тем выше степень диссоциации электролита.

Диссоциация кислот:



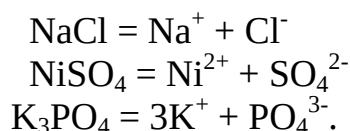
С точки зрения электролитической диссоциации, *кислотами* называются *электролиты*, образующие при диссоциации в водных растворах *ионы водорода* (H^+).

Диссоциация оснований:



Основаниями называются *электролиты*, которые при диссоциации в водном растворе образуют *гидроксид-ионы* (OH^-).

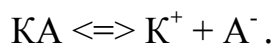
Диссоциация солей:



Солями называются *электролиты*, которые при диссоциации в водном растворе образуют ионы металлических элементов /катионы/ (за исключением NH_4^+) и ионы кислотного остатка /анионы/.

Сильные и слабые электролиты

Изучение коллигативных свойств растворов электролитов показало, что в растворах присутствуют наряду с ионами и молекулы, так как диссоциация происходит не полностью, т.е.



Долю молекул, распавшихся на ионы, характеризуют *степенью диссоциации* (α). Степень диссоциации – отношение числа распавшихся на ионы молекул (n) к общему числу растворённых молекул N :

$$\alpha = n / N.$$

Например, $\alpha = 20 \%$. Это значит, что из 100 молекул электролита 20 молекул распалось на ионы. $\text{KA} \rightleftharpoons \text{K}^+ + \text{A}^-$ и в растворе присутствует 40

ионов, а также 80 нераспавшихся молекул. Всего в растворе будет присутствовать 120 частиц. Изотонический коэффициент равен 1,2.

Все электролиты по степени диссоциации делятся на две группы: сильные и слабые.

Электролиты, для которых при эквивалентной концентрации растворов $C_n = 0,01-0,1$ мол/л степень диссоциации (α) больше 50% относят к сильным. Принято, что *сильные электролиты* при растворении в воде *полностью* диссоциируют на ионы (в растворе присутствуют только в виде ионов).

Электролиты, для которых при эквивалентной концентрации растворов $C_n = 0,01-0,1$ мол/л степень диссоциации (α) меньше, 50 % относят к слабым. Принято, что *слабые электролиты* при растворении в воде *лишь частично* диссоциируют на ионы (в растворе присутствуют в основном в молекулярном виде).

К *сильным электролитам* относятся:

- соли, растворимые в воде;
- основания элементов I и II групп главных подгрупп Периодической системы элементов Д.И.Менделеева;
- кислоты H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , HBr , HJ , $HMnO_4$, $HClO_4$, $HClO_3$ и др.

К *слабым электролитам* относятся:

- соли, не растворимые в воде;
- основания не растворимые в воде, за исключением NH_4OH , а также элементов I и II групп главных подгрупп;
- кислоты органические (CH_3COOH), H_2S , H_2SO_3 , H_2CO_3 , H_2SiO_3 , H_3BO_3 , H_3PO_4 .

К СЛАБЫМ ЭЛЕКТРОЛИТАМ ОТНОСИТСЯ ВОДА !!!

Слабые электролиты имеют различную степень диссоциации, которая зависит от концентрации электролита и температуры раствора.

Чтобы исключить влияние концентрации электролита для характеристики диссоциации, используют *константу диссоциации*.

Так как диссоциация является обратимым процессом $KA \rightleftharpoons K^+ + A^-$; то по закону действующих масс

$$\vec{V} = \vec{k} \cdot [KA]; \quad \tilde{V} = \tilde{k} \cdot [K^+] \cdot [A^-]$$

В состоянии равновесия

$$\vec{V} = \tilde{V}; \quad \vec{k} \cdot [KA] = \tilde{k} \cdot [K^+] \cdot [A^-],$$

отсюда

$$k_D = \frac{\vec{k}}{\tilde{k}} = \frac{[K^+] \cdot [A^-]}{[KA]}.$$

Константа равновесия в этом случае характеризует электролитическую диссоциацию электролита и называется *константой диссоциации* / K_D /. K_D зависит от температуры и не зависит от концентрации раствора. По величине

K_d можно судить о силе электролита. Например, для одной и той же температуры

$$K_d(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,79 \cdot 10^{-5};$$

$$K_d(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,75 \cdot 10^{-5};$$

$$K_d(\text{HCN}) = 4,79 \cdot 10^{-10}.$$

Самым слабым электролитом является HCN, имеющая наименьшее значение константы диссоциации.

Электролитическая диссоциация воды. Водородный показатель. Нейтральная, кислая и основная среды

Вода является очень слабым электролитом. Электролитическая диссоциация воды выражается следующим уравнением:



Это обратимый процесс. Константа диссоциации воды запишется

$$k_d = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]},$$

умножая левую и правую части выражения на $[\text{H}_2\text{O}]$,

получим

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-],$$

где $K_{\text{H}_2\text{O}} = K_d \cdot [\text{H}_2\text{O}]$ и называется *ионным произведением воды*.

Это уравнение показывает, что при постоянной температуре произведение концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов есть величина постоянная.

При 22°C $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$ мол/л. В воде $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ мол/л.

В зависимости от концентрации ионов водорода различают *нейтральную, кислую и основную (щелочную) среду (растворы)*.

Растворы, в которых $[\text{H}^+] = 10^{-7}$ мол/л – *нейтральные растворы*. В нейтральных растворах присутствуют ионы H^+ и OH^- . Концентрации ионов равны 10^{-7} мол/л.

Растворы, в которых $[\text{H}^+] > 10^{-7}$ мол/л – *кислые растворы*. В кислых растворах присутствуют ионы H^+ и OH^- . Однако концентрация ионов H^+ (например, 10^{-6} , 10^{-5} и т.д.) выше концентрации OH^- (например, 10^{-8} , 10^{-9}).

Растворы, в которых $[\text{H}^+] < 10^{-7}$ мол/л – *щелочные растворы*. В щелочных растворах присутствуют ионы H^+ и OH^- . Однако концентрация ионов H^+ (например 10^{-8} , 10^{-9} и т.д.) ниже концентрации OH^- .

В 0,01 М растворе HCl при 25°C $[\text{H}^+] = 0,01 = 10^{-2}$ мол/л, т.к. HCl – сильный электролит и $\alpha = 1$. При этом концентрация гидроксид ионов $[\text{OH}^-] = K_{\text{H}_2\text{O}} / [\text{H}^+] = 10^{-14} / 10^{-2} = 10^{-12}$ мол/л.

Для характеристики среды пользуются не значением концентрации ионов водорода $[\text{H}^+]$, а величиной *водородного показателя (pH)*:

$$pH = -\lg[H^+],$$

$pH = 7$ – нейтральная среда,

$pH < 7$ – кислая среда,

$pH > 7$ – щелочная среда.

Для 0,01 М раствора HCl $[H^+] = 10^{-2}$ мол/л, $pH = -\lg 10^{-2} = 2$,

для 0,01 М раствора NaOH $pH = -\lg 10^{-12} = 12$.

ЗАДАНИЕ

101. Сколько граммов вещества нужно взять для приготовления 400мл 10%масс. раствора карбоната натрия из кристаллогидрата $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ (d_4^{20} раствора = 1,05 г/мл)?

102. Определить молярную и эквивалентную (нормальность) концентрации раствора, содержащего в 1000мл раствора 49г фосфорной кислоты.

103. Смешали 300г 25%масс. раствора этиленгликоля и 400г 40%масс. раствора этиленгликоля. Определить массовую долю этиленгликоля в полученном растворе.

104. В 0,5кг воды растворено 300г карбоната натрия. Определить молярную концентрацию раствора.

105. Температура кипения водного раствора сахарозы ($C_{12}H_{22}O_{11}$) равна 101,4°C. Вычислить массовую долю сахарозы в растворе.

106. Сколько граммов вещества нужно взять для приготовления 2л 5%масс. раствора сульфата натрия из кристаллогидрата $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (d_4^{20} раствора = 1,08 г/мл)?

107. Определить молярную и эквивалентную (нормальность) концентрации раствора, содержащего в 103г раствора 31,5г азотной кислоты (d_4^{20} раствора = 1,03 г/мл).

108. Сколько надо взять 20%масс. раствора гидроксида калия, чтобы при добавлении к 1кг 50%масс. раствора получился 25%масс. раствор?

109. При какой температуре будет кипеть 50%масс. водный раствор ацетона (C_3H_6O) ?

110. В 100г воды растворено 3,5г хлорида кальция. Определить молярную концентрацию раствора.

111. Сколько граммов вещества нужно взять для приготовления 500г 25%масс. раствора сульфата меди из кристаллогидрата $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$?

112. Определить молярную и эквивалентную (нормальность) концентрации раствора, содержащего в 100мл раствора 5,6г гидроксида калия.

113. К 500г 30%масс. раствора аммиака (d_{4}^{20} раствора = 1,09 г/мл) добавили 1л воды. Чему равна массовая доля аммиака в полученном растворе?

114. В 200г воды растворено 15г сульфата магния. Определить молярную концентрацию раствора.

115. В 100г воды содержится 7,2г глюкозы ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$). Определить температуру замерзания раствора.

116. Какой объём 12%масс. раствора гидроксида калия ($d_{4}^{20} = 1,1$ г/мл) можно приготовить из 2 л 44 % масс. раствора ($d_{4}^{20} = 1,5$ г/мл) ?

117. Определить молярную и эквивалентную (нормальность) концентрации раствора, содержащего в 250мл 22,2г хлорида кальция.

118. Приготовили антифриз – водный раствор диэтиленгликоля ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3$). Определить массовую долю диэтиленгликоля в растворе, если температура замерзания раствора минус 20°C.

119. В 250г воды растворено 9г нитрата натрия. Определить молярную концентрацию полученного раствора.

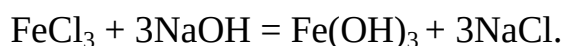
120. Сколько граммов вещества нужно взять для приготовления 400мл 20%масс. раствора хлорида кальция из кристаллогидрата $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (d_{4}^{20} раствора = 1,2 г/мл) ?

IV. РЕАКЦИИ В РАСТВОРАХ

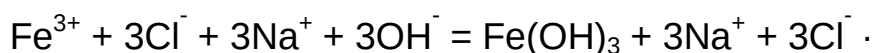
4.1. Ионные уравнения. Реакции ионного обмена

Химические реакции в растворах электролитов протекают, как правило, с высокими скоростями. Большая скорость химических реакций в растворах объясняется тем, что они протекают не между молекулами, а между ионами.

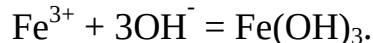
Согласно теории электролитической диссоциации, в водных растворах электролиты присутствуют: сильные – в виде ионов, а слабые – преимущественно в виде недиссоциированных молекул. Запишем уравнение реакции в молекулярной форме



Перепишем это уравнение для реального состояния веществ в растворе (см. табл. 4): растворимые в воде FeCl_3 , NaOH , NaCl (сильные электролиты) в виде ионов, а нерастворимый в воде Fe(OH)_3 (слабый электролит) в молекулярном виде

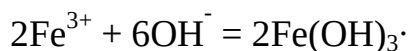


Это *ионное* уравнение реакции (*полное ионно-молекулярное уравнение*). Исключим из обеих частей ионного уравнения одноименные ионы, т.е. ионы, не участвующие в реакции. В окончательном виде получим *сокращенное ионно-молекулярное уравнение реакции*

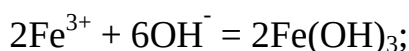
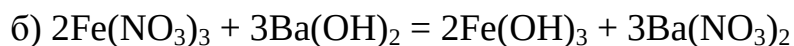
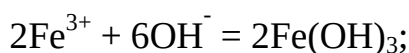
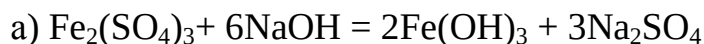


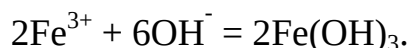
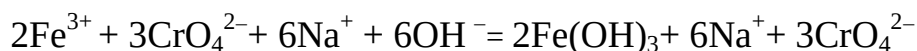
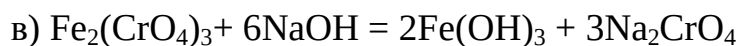
Как видно из этого уравнения, реакция сводится к взаимодействию ионов Fe^{3+} и OH^- , в результате чего образуется осадок Fe(OH)_3 . При смешении растворов, содержащих ионы Fe^{3+} и ионы OH^- , всегда образуется осадок гидроксида железа (III).

Пример 1. Составить три молекулярных уравнения реакций, которым соответствует краткое ионно-молекулярное уравнение

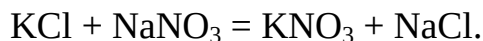


Решение. В левой части уравнения указаны ионы, образовавшиеся из сильных электролитов. Используя таблицу растворимости солей, кислот и оснований в воде (см. табл. 4) можем записать молекулярные уравнения:

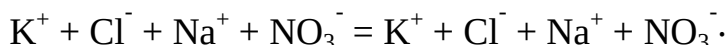




Смешаем два водных раствора хлорида калия и нитрата натрия. Запишем молекулярное уравнение реакции



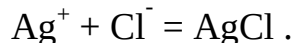
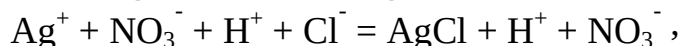
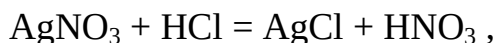
Ионное уравнение реакции запишется



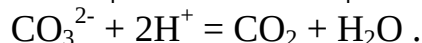
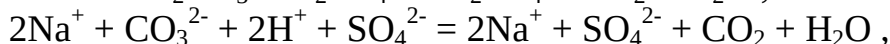
Так как исходные вещества и продукты хорошо растворимы в воде (сильные электролиты), то реакция в растворе обратима. С точки зрения теории электролитической диссоциации, реакции не происходит. Однако, если выпарить раствор, то получится смесь четырех солей: KCl, NaNO₃, KNO₃, NaCl.

Рассмотрим, в каких же случаях реакции в растворах протекают *необратимо*:

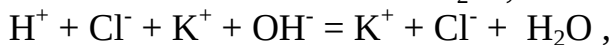
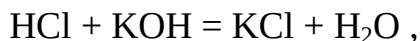
1. Реакции протекают с образованием малорастворимых соединений:



2. Реакции протекают с образованием легколетучих соединений (газы):



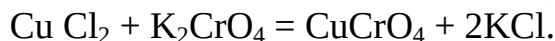
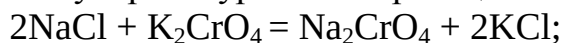
3. Реакции протекают с образованием слабо диссоциирующих соединений (слабых электролитов):



Таким образом, реакции в растворах практически необратимо протекают в сторону реакции, протекающей с образованием осадков, газов, слабых электролитов.

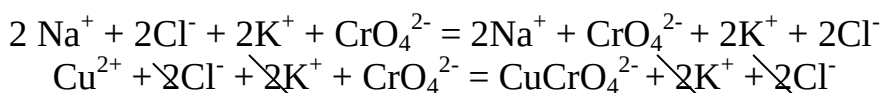
Пример 2. В растворе присутствуют вещества: NaCl, CuCl₂. Какие из этих веществ будут взаимодействовать с хроматом калия? Составить молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций.

Решение. Составим молекулярные уравнения реакций

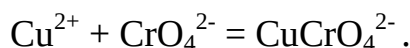


Используя таблицу растворимости солей, кислот и оснований в воде (см. табл.4), находим, что исходные вещества NaCl, CuCl₂, K₂CrO₄ и образующиеся в результате протекающей в растворе реакции обмена, Na₂CrO₄

и KCl являются растворимыми в воде солями, т.е. являются сильными электролитами и находятся в растворе в виде ионов. CuCrO₄ является нерастворимым в воде соединением и находится в растворе в молекулярном виде. Составим ионно-молекулярные уравнения реакций



При взаимодействии хлорида меди и хромата калия протекает реакция с образованием нерастворимого в воде соединения хромат меди. Реакция может быть записана кратким ионно-молекулярным уравнением

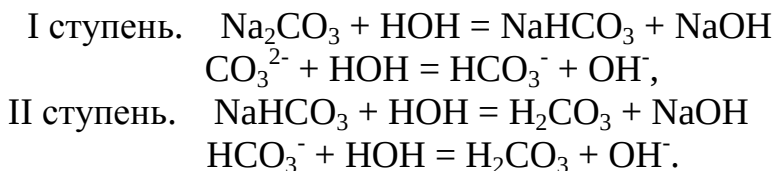


4.2. Гидролиз солей

Практика показывает, что водные растворы средних солей могут иметь кислую, нейтральную или основную (щелочную) реакцию, хотя в формуле этих соединений они не содержат ни водородных, ни гидроксидных ионов. Объяснение этому факту можно найти во взаимодействии ионов соли с водой с образованием слабого электролита. Обменная реакция между солью и водой называется *гидролизом соли*.

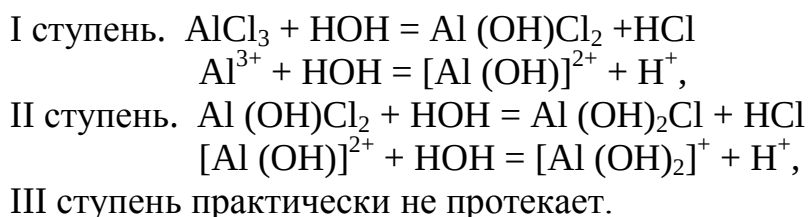
Возможны три случая гидролиза:

1. Соль образована сильным основанием и слабой кислотой. Гидролиз, например карбоната натрия, протекает следующим образом:



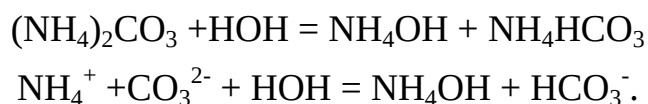
При гидролизе ионы CO_3^{2-} связывают ионы H^+ из воды в слабый электролит HCO_3^- . Ионы Na^+ не могут связать OH^- в молекулы, т.к. NaOH является сильным электролитом. В растворе создается избыток OH^- , поэтому раствор приобретает щелочную реакцию ($\text{pH} > 7$).

2. Соль образована слабым основанием и сильной кислотой. Гидролиз, например хлорида алюминия, протекает в три ступени:



При гидролизе ионы Al^{3+} связывают ионы OH^- из воды в слабый электролит $[\text{Al}(\text{OH})]^{2+}$. Ионы Cl^- не могут связать H^+ в молекулы, т.к. HCl является сильным электролитом. В растворе создается избыток H^+ , поэтому раствор приобретает кислую реакцию ($\text{pH} < 7$).

3. Соль образована слабой кислотой и слабым основанием. Гидролиз, например карбоната аммония,



При гидролизе ионы соли одновременно связывают ионы H^+ и OH^- из воды в слабые электролиты. Реакция раствора зависит от соотношения констант диссоциации кислоты и основания (силы кислоты и основания).

Если константа диссоциации кислоты больше константы диссоциации основания, раствор имеет кислую реакцию ($\text{pH} < 7$).

Если константа диссоциации кислоты меньше константы диссоциации основания, раствор имеет щелочную реакцию ($\text{pH} > 7$).

Так, реакция водного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ слабощелочная, т.к. константа диссоциации NH_4OH больше константы диссоциации HCO_3^- .

Соли, образованные сильными кислотами и сильными основаниями, например сульфат калия – K_2SO_4 , гидролизу не подвергаются. Раствор будет иметь нейтральную реакцию.

4.3. Окислительно-восстановительные реакции

По изменению степени окисления все химические реакции можно разделить на два типа:

I. Реакции, протекающие без изменения степени окисления элементов, входящих в состав реагирующих веществ. Такие реакции относятся к реакциям *ионного обмена*.



II. Реакции, идущие с изменением степени окисления элементов, входящих в состав реагирующих веществ. Такие реакции относятся к *окислительно-восстановительным реакциям*.



Степень окисления (окисленности) – характеристика состояния атомов элементов в составе молекулы. Она характеризует неравномерность распределения электронов между атомами элементов и соответствует заряду, который приобрел бы атом элемента, если бы все общие электронные пары его химических связей сместились в сторону более электроотрицательного элемента. В зависимости от относительной электроотрицательности элементов, образующих связь (см. табл.3), электронная пара может быть смещена к одному из атомов или симметрично расположена относительно ядер атомов. Поэтому степень окисления элементов может иметь отрицательное, положительное или нулевое значение.

Элементы, атомы которых принимают электроны от других атомов,

имеют отрицательную степень окисления. Элементы, атомы которых отдают свои электроны другим атомам, имеют положительную степень окисления. Нулевую степень окисления имеют атомы в молекулах простых веществ, а также, если вещество находится в атомном состоянии.

Степень окисления обозначается	+1,	+2.
Заряд иона	1+,	2+.

Степень окисления элемента в соединении определяется по следующим правилам:

1. Степень окисления элемента в простых веществах равна нулю.

2. Некоторые элементы почти во всех своих соединениях проявляют постоянную степень окисления. К таким элементам относятся:

- водород, который имеет степень окисления +1.
- кислород имеет степень окисления -2.

3. Элементы I, II и III групп главных подгрупп Периодической системы элементов Д.И. Менделеева имеют постоянную степень окисления, равную номеру группы.

Элементы Na, Ba, Al: степень окисления +1, +2, +3 соответственно.

4. Для элементов, имеющих переменную степень окисления, существует понятие высшая и низшая степени окисления.

а) Высшая степень окисления элемента равна номеру группы Периодической системы элементов Д.И. Менделеева, в которой находится элемент.

Элементы N, Cl: высшая степень окисления +5, +7 соответственно.

б) Низшая степень окисления элемента равна номеру группы Периодической системы элементов Д.И. Менделеева, в которой находится элемент минус восемь.

Элементы N, Cl: низшая степень окисления -3, -1 соответственно.

5. В одноэлементных ионах степень окисления элемента равна заряду иона.

Fe^{3+} - степень окисления равна +3; S^{2-} - степень окисления равна -2.

6. Сумма степеней окисления всех атомов элементов в молекуле равна нулю.

KNO_3 ; $(+1) + X + 3 \cdot (-2) = 0$; $X = +5$. Степень окисления азота равна +5.

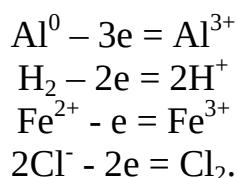
7. Сумма степеней окисления всех атомов элементов в ионе равна заряду иона.

SO_4^{2-} ; $X + 4 \cdot (-2) = -2$; $X = +6$. Степень окисления серы равна +6.

8. В соединениях, состоящих из двух элементов, элемент, который записан справа, всегда имеет низшую степень окисления.

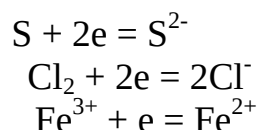
Реакции, в которых изменяется степень окисления элементов, относятся к окислительно-восстановительным реакциям /ОВР/. Эти реакции состоят из процессов окисления и восстановления.

Окислением называется процесс отдачи электронов элементом, входящим в состав атома, молекулы или иона.



При окислении степень окисления элемента повышается. Вещество (атом, молекула или ион), в состав которого входит элемент, отдающий электроны, называется *восстановителем*. Al, H₂, Fe²⁺, Cl⁻ - восстановители.
Восстановитель окисляется.

Восстановлением называется процесс *присоединения электронов* элементом, входящим в состав атома, молекулы или иона.



При восстановлении степень окисления элемента понижается. Вещество (атом, молекула или ион), в состав которого входит элемент, принимающий электроны, называется *окислителем*. S, Fe³⁺, Cl₂ – окислители.
Окислитель восстанавливается.

Общее число электронов в системе при химической реакции не изменяется. Число электронов, отдаваемых восстановителем, равно числу электронов, присоединяемых окислителем.

Для составления уравнения окислительно-восстановительной реакции (ОВР) в растворах используют *ионно-электронный метод* (метод полуреакций).

ОВР могут протекать *в кислой, нейтральной или основной (щелочной) средах*. В уравнениях реакций учитывают возможное участие молекул воды (НОН) и содержащихся в растворе, в зависимости от характера среды, избытка ионов H⁺ или OH⁻:

- в кислой среде – НОН и ионы H⁺;
- в нейтральной среде – только НОН;
- в щелочной среде – НОН и ионы OH⁻.

При составлении уравнений ОВР необходимо придерживаться определенной последовательности:

1. Написать схему реакции.
2. Определить элементы, которые изменили степень окисления.
3. Написать схему в кратком ионно-молекулярном виде: сильные электролиты в виде ионов, слабые электролиты в виде молекул.
4. Составить уравнения процессов окисления и восстановления (уравнения полуреакций). Для этого записать элементы, изменяющие степень окисления в виде реальных частиц (ионов, атомов, молекул) и уравнивать число каждого элемента в левой и правой частях полуреакции.

Примечание: Если исходное вещество содержит меньше атомов кислорода, чем продукты ($\text{P} \longrightarrow \text{PO}_4^{3-}$), то недостаток кислорода поставляется средой.

Если исходное вещество содержит больше атомов кислорода, чем продукты ($\text{SO}_4^{2-} \longrightarrow \text{SO}_2$), то освобождающийся кислород связывается средой.

	Кислая среда HOH, H^+	Нейтральная среда HOH	Щелочная среда HOH, OH^-
Избыток кислорода	$\text{O}^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{HOH}$	$\text{O}^{2-} + \text{HOH} = 2\text{OH}^-$	$\text{O}^{2-} + \text{HOH} = 2\text{OH}^-$
Недостаток кислорода	$\text{HOH} = \text{O}^{2-} + 2\text{H}^+$	$\text{HOH} = \text{O}^{2-} + 2\text{H}^+$	$2\text{OH}^- = \text{O}^{2-} + \text{HOH}$

5. Уравнять левую и правую части уравнений по числу зарядов. Для этого прибавить или вычесть необходимое число электронов.

6. Подобрать множители для полуреакций окисления и восстановления так, чтобы число электронов при окислении было равно числу электронов при восстановлении.

7. Суммировать полуреакции окисления и восстановления с учетом найденных множителей.

8. Полученное ионно-молекулярное уравнение записать в молекулярной форме.

9. Провести проверку по кислороду.

Пример 3. Составить уравнение реакции, используя ионно-электронный метод составления уравнений реакций. Указать вещества: окислитель и восстановитель.



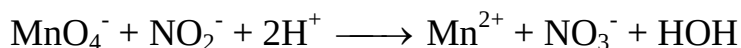
Решение. Из схемы видно, что реакция протекает в кислой среде.

1. Определим, какие элементы изменили степень окисления.



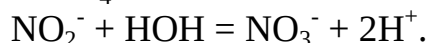
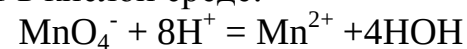
Степень окисления изменили элементы марганец (Mn) и азот (N).

2. Запишем схему реакции в кратком ионно-молекулярном виде



элемент марганец из иона MnO_4^- переходит в ион Mn^{2+} , элемент азот из иона NO_2^- переходит в ион NO_3^-

3. Составим уравнения процессов окисления и восстановления, имея в виду, что реакция протекает в кислой среде:



4. Уравниваем левую и правую части уравнений по числу электронов.

Окислитель $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e} = \text{Mn}^{2+} + 4\text{HOH}$ - реакция восстановления

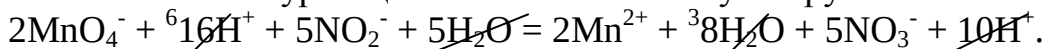
Восстановитель $\text{NO}_2^- + \text{HOH} - 2e = \text{NO}_3^- + 2\text{H}^+$ - реакция окисления.

5.Находим множители для полуреакций окисления и восстановления.

Окислитель $2 \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e = \text{Mn}^{2+} + 4\text{HOH}$ - восстановление

Восстановитель $5 \text{NO}_2^- + \text{HOH} - 2e = \text{NO}_3^- + 2\text{H}^+$ - окисление.

6.Умножаем полуреакции на множители и суммируем.



7.Получаем уравнение в молекулярном виде:



Вещество K_2SO_4 получилось в результате реакции ионного обмена.

В данной реакции вещество KMnO_4 является окислителем, а вещество NaNO_2 является восстановителем.

Различают три типа окислительно-восстановительных реакций:

– *межмолекулярные* – реакции, в которых степень окисления изменяется у элементов, входящих в состав различных молекул



– *внутримолекулярные* – реакции, в которых степень окисления изменяется у элементов, входящих в состав одной молекулы:



– *реакции самоокисления-самовосстановления* – реакции, в которых степень окисления изменяется у одного и того же элемента, входящего в состав одного и того же вещества



4.4. Окислительно-восстановительные свойства элементов

Окислительно-восстановительные свойства элементов зависят от их положения в Периодической системе Д. И. Менделеева, а также их степеней окисления. Элемент существует в виде структурных частиц: атома, молекулы, иона.

Атомы металлических элементов, например Al, Na, Cs.

Атомы металлических элементов (Al, Na, Cs) только отдают свои валентные электроны и являются только восстановителями. Чем меньше электроотрицательность элемента, тем атом легче окисляется, тем выше восстановительная способность атома металла. Значит, способность атомов металлических элементов окисляться возрастает:

в группах – сверху вниз;

в периодах – справа налево.

Атомы неметаллических элементов, например S, Cl, J.

Атомы неметаллических элементов (S, Cl, J) только присоединяют электроны и являются только окислителями. Чем выше электроотрицательность элемента, тем легче атом восстанавливается, тем

выше окислительная способность атома неметалла. Способность атомов неметаллических элементов восстанавливаться возрастает:

в группах – снизу вверх,
в периодах – слева направо.

Ионы металлических элементов, например Al^{3+} , Na^+ , Cs^+ .

Элементарные ионы металлических элементов (Al^{3+} , Na^+ , Cs^+) в высшей степени окисления только присоединяют электроны и являются только окислителями. Способность ионов металлических элементов восстанавливаться возрастает:

в группах – снизу вверх,
в периодах – слева направо.

Ионы неметаллических элементов, например S^{2-} , Cl^- , I^- .

Элементарные ионы неметаллических элементов (S^{2-} , Cl^- , I^-) в низшей степени окисления только отдают электроны и являются только восстановителями. Способность ионов неметаллических элементов окисляться возрастает:

в группах – сверху вниз;
в периодах – справа налево.

Сложные анионы, в состав которых входят элементы в высшей степени окисления, являются только окислителями (SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , NO_3^-).

Сложные анионы, в состав которых входят элементы в промежуточной степени окисления, могут быть и окислителями, и восстановителями (SO_3^{2-} , NO_2^-).

4.5. Наиболее важные окислители и восстановители

Окислители:

кислород (O_2),
азотная кислота (HNO_3),
серная кислота (H_2SO_4),
соединения марганца в высшей степени окисления ($KMnO_4$),
соединения хрома в высшей степени окисления (K_2CrO_4),
галогены (Cl_2 , I_2 , Br_2).

Восстановители:

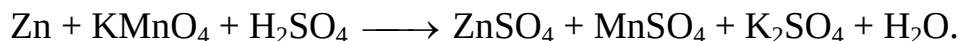
водород (H_2),
углерод и оксид углерода (II), $[C, CO]$,
металлы (Me),
соединения серы в низшей степени окисления (H_2S),
галогеноводороды и их соли (HCl , HBr , $NaCl$).

ЗАДАНИЕ

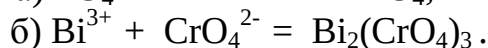
121. Составить молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций в растворах между: а) бромидом бария и карбонатом калия; б) сульфидом натрия и хлороводородной кислотой.

122. Составить уравнение гидролиза и указать pH водного раствора хлорида алюминия.

123. Составить уравнение реакции, используя ионно-электронный метод составления уравнений реакций. Указать вещества: окислитель и восстановитель



124. Составить молекулярные уравнения реакций, которые выражаются краткими ионно-молекулярными уравнениями:



125. В растворе присутствуют вещества: NaCl , BaCl_2 , ZnCl_2 , NiCl_2 . Какие из этих веществ будут взаимодействовать с серной кислотой? Составить молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций.

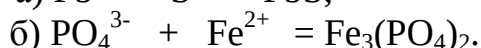
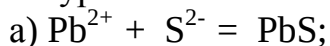
126. Составить молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций в растворах между: а) хлоридом кальция и карбонатом натрия, б) нитратом серебра и бромидом калия.

127. Составить уравнение гидролиза и указать pH водного раствора карбоната натрия.

128. Составить уравнение реакции, используя ионно-электронный метод составления уравнений реакций. Указать вещества: окислитель и восстановитель



129. Составить молекулярные уравнения реакций, которые выражаются краткими ионно-молекулярными уравнениями:



130. В растворе присутствуют ионы: Ba^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , SO_4^{2-} . Какие из этих ионов не могут совместно существовать в растворе? Составить молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций.

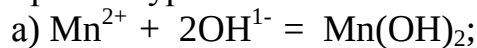
131. Составить уравнение реакции, используя ионно-электронный метод составления уравнений реакций. Указать вещества: окислитель и восстановитель



132. Составить молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций в растворах между: а) нитратом железа (II) и орто-фосфатом калия; б) хлоридом олова (II) и сульфидом натрия.

133. В растворе присутствуют вещества: NaNO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$. Какие из этих веществ будут взаимодействовать с хлороводородной кислотой? Составить молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций.

134. Составить молекулярные уравнения реакций, которые выражаются краткими ионно-молекулярными уравнениями:



135. Составить уравнение гидролиза и указать pH водного раствора ортофосфата натрия.

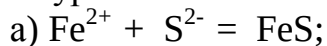
136. Составить уравнение реакции, используя ионно-электронный метод составления уравнений реакций. Указать вещества: окислитель и восстановитель



137. Составить молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций в растворах между: а) хлоридом железа (III) и гидроксидом калия, б) карбонатом калия и нитратом магния.

138. В растворе присутствуют вещества: NaNO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$. Какие из этих веществ будут взаимодействовать с хлороводородной кислотой? Составить молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций.

139. Составить молекулярные уравнения реакций, которые выражаются краткими ионно-молекулярными уравнениями:



140. Составить уравнение гидролиза и указать pH водного раствора хромата никеля (II).

V. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

При окислительно–восстановительных реакциях (ОВР) происходит переход электронов от восстановителя к окислителю.

Если осуществить ОВР так, что полуреакции окисления и восстановления будут пространственно разделены, то, если соединить восстановитель и окислитель электронным проводником (металлическим проводником), мы получим направленное движение электронов – электрический ток.

Химические процессы, которые сопровождаются возникновением электрического тока или протекают под действием электрического тока, называются *электрохимическими процессами*.

Электрохимический процесс, в котором химическая энергия превращается в электрическую энергию, протекает в *химических источниках электрической энергии* (гальванический элемент, аккумулятор, топливный элемент).

Электрохимический процесс, в котором электрическая энергия внешнего источника превращается в химическую энергию (окислительно-восстановительная реакция), называется *электролизом*.

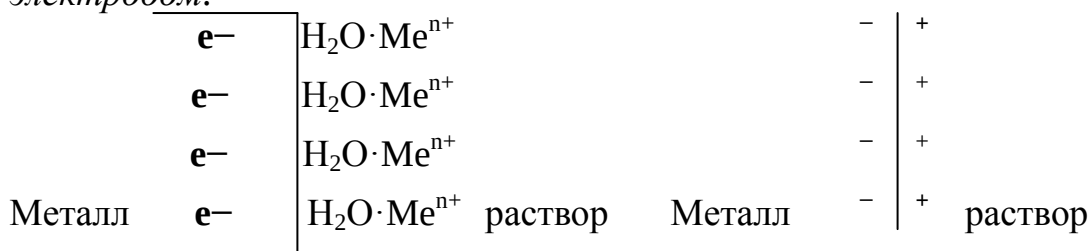
Прежде чем разобрать закономерности процессов, протекающих в химических источниках электрической энергии и при электролизе, рассмотрим понятие *электродный потенциал*.

Опустим металлическую пластинку (например, цинковую пластинку) в водный раствор собственной соли (раствор сульфата цинка). Простые вещества – металлы имеют атомную структуру (см. строение вещества). В узлах кристаллов расположены атомы и положительно заряженные ионы, связанные делокализованными (не принадлежащими конкретному атому).

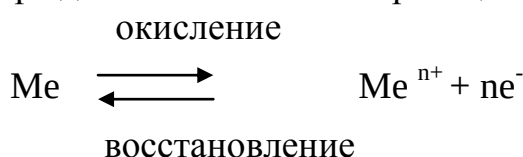
При погружении металла в водный раствор полярные молекулы воды взаимодействуют с поверхностными катионами металла. В результате взаимодействия происходит вырывание положительных ионов из металла, а электроны остаются в кристалле металла. Металл, в котором остались электроны, становится заряженным отрицательно, а раствор, в который перешли положительно заряженные ионы металла, заряжается положительно. Ионы из раствора притягиваются к отрицательно заряженной поверхности металла, однако оболочка из молекул воды (гидратная оболочка) препятствует их взаимодействию. Поэтому положительно заряженные ионы металла концентрируются у поверхности.

В результате этих процессов на границе «металл – раствор» возникает разность потенциалов (*двойной электрический слой*).

Разность потенциалов на границе «металл – раствор» называется *электродным потенциалом*, а система «металл – раствор» называется *электродом*.



Данный процесс является обратимым. Процесс перехода ионов из кристалла металла в раствор – это реакция окисления; обратный процесс перехода ионов из раствора до атомов металла – реакция восстановления.

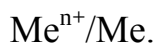


Равновесие имеет динамический характер. В зависимости от условий процесс смещается в сторону процесса окисления или процесса восстановления. Потенциал, устанавливающийся в условиях равновесия реакций окисления и восстановления на электроде, называется *равновесным электродным потенциалом*.

Электрод, на котором идет процесс окисления, записывают формулой



Электрод, на котором идет процесс восстановления, записывают формулой



На величину электродного потенциала влияют:

- природа металла;
- концентрация катионов, в растворе электролита;
- температура.

Количественно эта зависимость выражается уравнением Нернста

$$e = e^0 + RT \ln [Me^{n+}] / nF,$$

где e – равновесный электродный потенциал, В;

e^0 – стандартный электродный потенциал, В;

R – универсальная газовая постоянная, 8,31 Дж/мол 0K ;

T – температура, 0K ;

$[Me^{n+}]$ – концентрация ионов в растворе, мол/л;

n – число электронов, принимающих участие в процессе (равно заряду иона);

F – постоянная Фарадея, 96,500 Кл/мол.

При температуре 25 0C (298 0K), подставляя значения RT/F и преобразовав $\ln$ $[Me^{n+}]$ в $\lg [Me^{n+}]$, получим уравнение Нернста

$$e = e^0 + 0,059 \lg [Me^{n+}] / n ,$$

где e^0 – *стандартный электродный потенциал* – потенциал данного электрода в стандартных условиях.

Стандартные условия в электрохимии:

- концентрация ионов в растворе 1,0 мол/л;
- температура 298 °К.

Абсолютное значение электродного потенциала экспериментально определить невозможно. Определяют относительные значения электродных потенциалов по водородной шкале. *За нуль принято значение стандартного электродного потенциала водородного электрода.*



Для определения электродного потенциала соответствующего электрода составляют гальванический элемент из испытуемого электрода (например Zn/Zn^{2+}) и стандартного водородного электрода ($2H^+/H_2$). Измеряют Э. Д. С. (электродвижущую силу) элемента:

$$\begin{aligned} \text{Э. Д. С.} &= e^0 2H^+ / H_2 - e^0 Zn / Zn^{2+} \\ +0,76 &= 0 - e^0 Zn / Zn^{2+} \\ e^0 Zn / Zn^{2+} &= -0,76 \text{ (В)} \end{aligned}$$

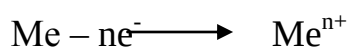
Стандартный электродный потенциал цинкового электрода равен – 0,76(В)

На практике в качестве электрода сравнения используется *каломельный электрод*. Потенциал насыщенного каломельного электрода при 25 °С равен +0,244 (В).

Если расположить электроды в ряд в порядке возрастания потенциалов, то получим ряд стандартных электродных потенциалов (см. табл. 5).

Представленный *ряд стандартных электродных потенциалов* дает количественную электрохимическую характеристику металлических элементов:

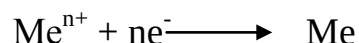
I.С *понижением* величины электродного потенциала *возрастает* способность атома металла окисляться до иона:



$$\begin{aligned} Fe - 2e^- &= Fe^{2+}, & e^0 Fe / Fe^{2+} &= -0,44 \text{ (В)}, \\ Zn - 2e^- &= Zn^{2+}, & e^0 Zn / Zn^{2+} &= -0,76 \text{ (В)}. \end{aligned}$$

Атомы цинка легче окисляются, чем атомы железа.

II.С *увеличением* величины электродного потенциала *возрастает* способность ионов металла восстанавливаться до атома:



$$\begin{aligned} Fe^{2+} + 2e^- &= Fe, & e^0 Fe / Fe^{2+} &= -0,44 \text{ (В)}, \\ Zn^{2+} + 2e^- &= Zn, & e^0 Zn / Zn^{2+} &= -0,76 \text{ (В)}. \end{aligned}$$

Ионы железа легче восстанавливаются, чем ионы цинка.

Пример 1. На каком из электродов легче пойдет процесс окисления: свинцовом с концентрацией ионов 0,001 мол/л или оловянном с концентрацией ионов 0,1 мол/л?

Решение. Чем ниже значение электродного потенциала, тем легче идет процесс окисления. Электродный потенциал зависит от концентрации ионов в растворе. Эта зависимость выражается уравнением Нернста для стандартной температуры:

$$e = e^0 + 0,059 \text{ Lg } [\text{Me}^{n+}] / n.$$

Рассчитаем электродный потенциал для свинцового электрода

$$e_{\text{Pb/Pb}^{2+}} = - 0,127 + 0,059 \text{ Lg } 0,001 / 2 = - 0,2155(\text{В}).$$

Рассчитаем электродный потенциал для оловянного электрода

$$e_{\text{Sn/Sn}^{2+}} = - 0,136 + 0,059 \text{ Lg } 0,1 / 2 = - 0,1655(\text{В}).$$

Следовательно, при заданных концентрациях ионов в растворе на оловянном электроде окисление пойдет легче, чем на свинцовом электроде.

Пример 2. Рассчитать концентрацию ионов водорода (H^+) в растворе, если электродный потенциал водородного электрода равен ($- 0,826 \text{ В}$).

Решение. Значение стандартного водородного электрода равно 0,0(В). На основании уравнения Нернста можем записать

$$- 0,826 \text{ В} = 0,0 + \text{Lg } [\text{H}^+] / 1 .$$

$$\text{Lg } [\text{H}^+] = - 0,826 / 0,059 = -14.$$

Концентрация ионов H^+ в растворе равна 10^{-14} мол/л.

5.1. Химические источники электрической энергии

Химические источники электрической энергии (ХИЭЭ) – устройства, преобразующие энергию химической реакции в электрическую энергию.

ХИЭЭ, в которых протекают *необратимые* окислительно-восстановительные реакции (используются однократно), называются *гальваническими элементами*. ХИЭЭ, в которых протекают *обратимые* окислительно-восстановительные реакции (допускают многократное использование), называются *аккумуляторами*.

Гальванический элемент. Самый первый гальванический элемент Якоби-Даниэля состоит из цинкового электрода (цинковой пластинки, опущенной в раствор сульфата цинка) и медного электрода (медной пластинки, опущенной в раствор сульфата меди). Обе пластинки соединены проводником, а сосуды с раствором – электролитическим мостиком (трубка с раствором соли).

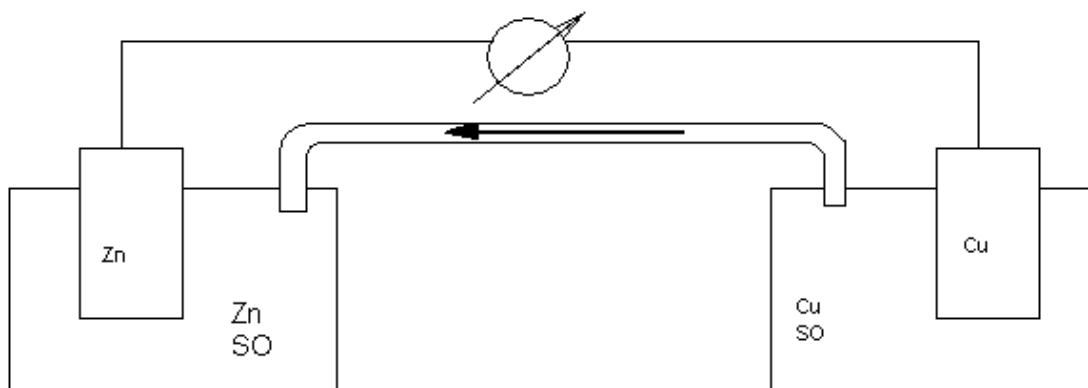
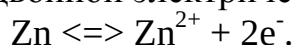


Рис. 3. Схема гальванического элемента Якоби-Даниэля

По отклонению стрелки гальванометра можно судить, что по внешней цепи идет электрический ток.

При работе цинкового электрода на поверхности цинковой пластины возникает двойной электрический слой и устанавливается равновесие

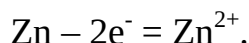


При работе медного электрода на поверхности медной пластины возникает двойной электрический слой и также устанавливается равновесие



Так как цинковый электрод имеет более низкое значение электродного потенциала ($-0,76$ В), чем медный электрод ($+0,34$ В), то на цинковом электроде легче идет окисление, поэтому больше накапливается свободных электронов. Поэтому при замыкании внешней цепи электроны будут переходить от цинкового электрода к медному электроду и равновесное состояние процессов окисления и восстановления на электродах нарушится.

В результате замыкания электродов по внешней цепи на цинковом электроде равновесие сместится вправо — т. е. в раствор переходит дополнительное количество ионов цинка. Будет наблюдаться растворение цинковой пластинки. На цинковом электроде протекает процесс окисления



В то же время медный электрод принимает электроны из внешней цепи и на нем также смещается равновесие, только в обратную сторону (влево). Ионы меди из раствора выделяются в виде атомов на медной пластине. На медном электроде идет процесс восстановления



В электрохимии электрод, на котором идет *процесс окисления* (отдача электронов), называется *анодом*. В гальваническом элементе анод имеет заряд (–).

Электрод, на котором протекает *процесс восстановления* (принятие электронов), называется *катодом*. Катод в гальваническом элементе имеет заряд (+).

Первоначально в растворах электролитов (цинковый и медный электроды) наблюдалось равенство катионов металлов (Zn^{2+} , Cu^{2+}) и сульфат-ионов (SO_4^{2-}). Однако в процессе работы гальванического элемента в цинковом электроде раствор заряжается положительно, т.к. катионы цинка переходят в раствор с цинковой пластины $\text{Zn} - 2\text{e}^- = \text{Zn}^{2+}$.

На медном электроде, наоборот, катионы меди, переходя из раствора на медную пластину, заряжают раствор отрицательно за счет появления избытка сульфат-ионов $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$. Поэтому в элементе наблюдается направленное движение ионов (SO_4^{2-}) от медного электрода к цинковому электроду через электролитический мостик.

При работе гальванического элемента имеет место: движение электронов по внешней цепи – электронная проводимость; движение ионов в растворе – ионная проводимость.

Суммарное уравнение окислительно-восстановительной реакции (ОВР), протекающей в гальваническом элементе, запишется:

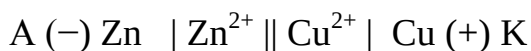
ионное уравнение — $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} = \text{Zn}^{2+} + \text{Cu};$

молекулярное уравнение – $\text{Zn} + \text{CuSO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{Cu}$.

Гальванический элемент записывают в виде электрохимической схемы.
Электрохимическая схема элемента Якоби – Даниэля



Краткая схема



Максимальное напряжение, которое дает элемент (Э.Д.С.), рассчитывают как разность электродных потенциалов катода и анода:

$$E = e_{\text{катода}} - e_{\text{анода}}.$$

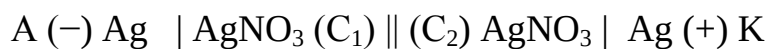
Э. Д. С. элемента Якоби – Даниэля для стандартных условий

$$e^0\text{Zn}/\text{Zn}^{2+} = -0,76 \text{ (B)}; e^0\text{Cu}/\text{C}^{2+} = +0,34 \text{ B}$$

$$E^0 = (+0,34) - (-0,76) = 1,10 \text{ B}$$

В гальваническом элементе окислительно-восстановительный процесс протекает самопроизвольно в направлении той реакции, для которой Э. Д. С. реакции – величина положительная.

Так как электродный потенциал зависит от концентрации ионов металлов в растворе, то можно составлять концентрационные гальванические элементы. Например, электрохимическая схема серебряного концентрационного гальванического элемента запишется



где $C_1 < C_2$,

C_1 и C_2 – концентрации электролита AgNO_3 .

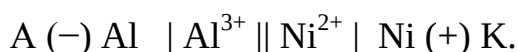
Пример 3. Гальванический элемент составлен из алюминиевого электрода (концентрация ионов Al^{3+} равна 10^{-4} мол/л) и никелевого электрода при стандартных условиях. Составить электрохимическую схему элемента. Указать электроды, являющиеся анодом и катодом. Рассчитать Э.Д.С. гальванического элемента. Написать уравнение окислительно-восстановительной реакции, протекающей в элементе.

Решение. Из таблицы 5 находим, что значение стандартного электродного потенциала никелевого электрода $e^0 \text{Ni}/\text{Ni}^{2+}$ равно $-0,25(\text{В})$.

По уравнению Нернста рассчитаем электродный потенциал для алюминиевого электрода

$$e_{\text{Al}/\text{Al}^{3+}} = -1,660 + 0,059 \text{ Lg } 0,0001 / 3 = -1,739(\text{В}).$$

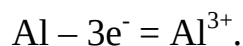
Чем ниже значение электродного потенциала, тем легче идет процесс окисления. В электрохимии электрод, на котором идет процесс окисления, называется анодом. В гальваническом элементе анод имеет заряд (-). Алюминиевый электрод имеет меньший электродный потенциал и является анодом. Составим электрохимическую схему элемента.



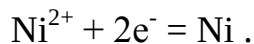
Э.Д.С. алюминий–никелевого гальванического элемента будет равна

$$E = e_{\text{катода}} - e_{\text{анода}} = (+0,34) - (-0,76) = 1,10 \text{ В.}$$

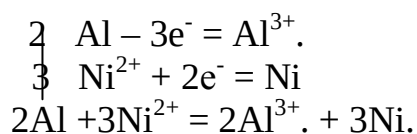
На алюминиевом электроде (аноде) протекает процесс окисления



На никелевом электроде (катоде) идет процесс восстановления



Суммарное ионное уравнение окислительно-восстановительной реакции, протекающей в гальваническом элементе, запишется:



5.2. Электролиз

Электролизом называется окислительно–восстановительный процесс, протекающий на электродах при прохождении постоянного электрического тока через расплав или раствор электролита. Как уже указывалось, при электролизе происходит превращение электрической энергии в химическую.

Устройство, в котором осуществляется процесс электролиза (*электролизер*), состоит из двух электродов и электролита. Электрод, подключенный к отрицательному полюсу внешнего источника тока (избыток электронов), является окислителем. На этом электроде избыточные

электроны от внешнего источника тока связывают катионы из раствора или расплава. *Идет процесс восстановления.* Электрод, подключенный к отрицательному полюсу источника тока, является *катодом*. Электрод, подключенный к положительному полюсу источника тока (недостаток электронов), является восстановителем. *На нем идет процесс окисления* анионов из раствора или расплава. Этот электрод является *анодом*.

Рассмотрим *электролиз расплава* хлорида натрия. Расплав состоит из ионов Na^+ и Cl^- . Если погрузить в расплав два электронопроводящих (графитовых) электрода, подключенных к источнику тока, то в электролите начнется направленное движение ионов к электродам и на электродах будут протекать следующие реакции:

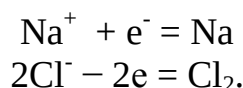
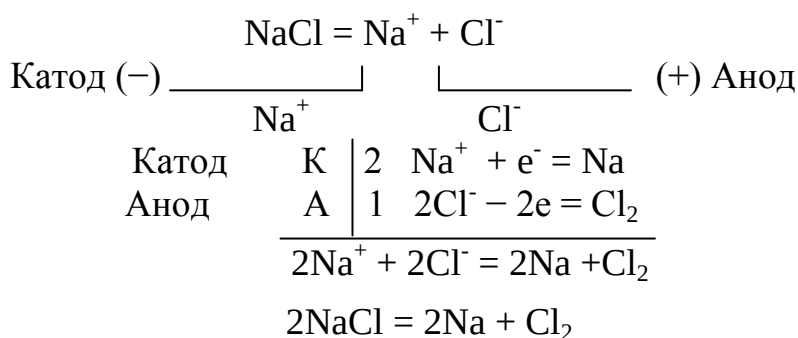
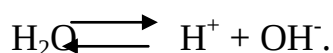


Схема процесса электролиза расплава хлорида натрия

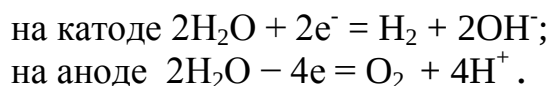


Таким образом, при электролизе расплава хлорида натрия может быть получен металлический натрий и газообразный хлор.

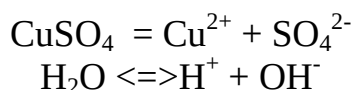
Электролиз водных растворов электролитов отличается от электролиза расплавов тем, что в системе, кроме ионов электролита, присутствуют продукты диссоциации воды (ионы H^+ и OH^-)



Восстановление (H^+) и окисление (OH^-) из слабого электролита воды идет по уравнению:



Например, при электролизе водного раствора сульфата меди



к катоду движутся ионы Cu^{2+} и H^+ , а к аноду - ионы SO_4^{2-} и OH^- .

Рассмотрим, какой из ионов в первую очередь восстанавливается на катоде и окисляется на аноде.

Последовательность восстановления ионов из водных растворов на катоде зависит от величины электродного потенциала восстановления

катионов металлических элементов (табл. 5) и электродного потенциала восстановления воды (ионов водорода из воды).

Рассчитаем электродный потенциал восстановления ионов водорода из воды. Для воды (нейтральная среда) концентрация ионов водорода равна 10^{-7} мол/л. Согласно уравнению Нернста, для температуры 25°C электродный потенциал восстановления ионов водорода из воды равен $-0,41$ (В):

$$e_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} = 0 + 0,059 \cdot \lg 10^{-7} = -0,41 \text{ (В)}.$$

Как известно, на катоде в первую очередь восстанавливаются ионы с более высоким значением электродного потенциала.

Из двух реакций:

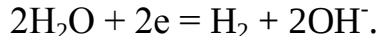


возможны три варианта:

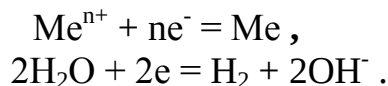
1. В растворе присутствуют ионы металлических элементов, электродный потенциал которых больше ($-0,41\text{В}$). Из раствора восстанавливаются только ионы металлических элементов



2. В растворе присутствуют ионы металлических элементов, электродный потенциал которых меньше ($-0,41\text{В}$). Из раствора восстанавливаются ионы водорода из воды



3. Для ионов металлических элементов, электродный потенциал которых от ($-0,41\text{В}$) до ($-1,18\text{В}$) (от Cd^{2+} до Al^{3+}), возможно одновременное восстановление ионов водорода из воды и ионов металлических элементов



Какой из этих двух процессов протекает, зависит от силы тока и формы электрода.

Последовательность окисления ионов из водных растворов на аноде зависит от величины электродного потенциала окисления анионов электролита, электродного потенциала окисления воды, а также вещества, из которого сделан анод.

Аноды подразделяются на:

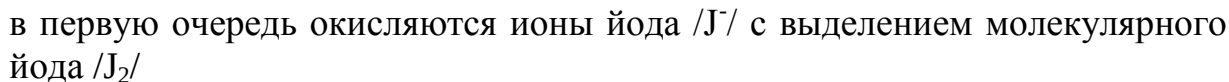
– *инертные* (нерастворимые), изготавливаемые из угля, кокса, графита или платины;

активные (растворимые), изготавливаемые, как правило, из металла, соли которого подвергаются электролизу.

На аноде в первую очередь окисляются структурные частицы: молекулы, атомы, ионы, которые имеют наименьшее значение потенциала.

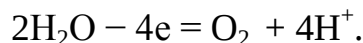
На *инертном* аноде возможно окисление анионов электролита или окисление воды.

Из возможных реакций:

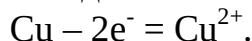


2. Если же раствор содержит анионы кислородосодержащих кислот (NO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , SO_3^{2-}), то в первую очередь окисляются молекулы воды, так как потенциал окисления воды ниже потенциала окисления этих анионов.

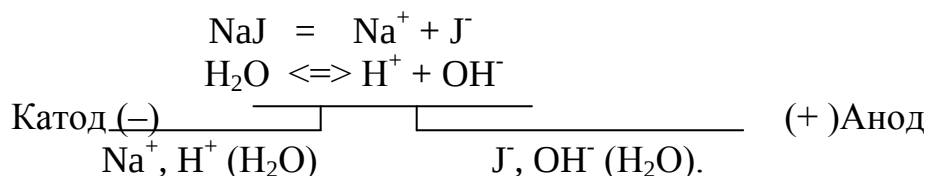
в первую очередь окисляются молекулы воды с выделением молекулярного кислорода


$$\begin{array}{ll} \text{Cu} - 2\text{e}^- = \text{Cu}^{2+} & \text{e}^0 = +0,34 \text{ (B)}; \\ 2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- = \text{O}_2 + 4\text{H}^+ & \text{e}^0 = +1,23 \text{ (B)}; \\ 2\text{SO}_4^{2-} - 2\text{e}^- = \text{S}_2\text{O}_8^{2-} & \text{e}^0 = +2,01 \text{ (B)} \end{array}$$

в первую очередь окисляется сам анод

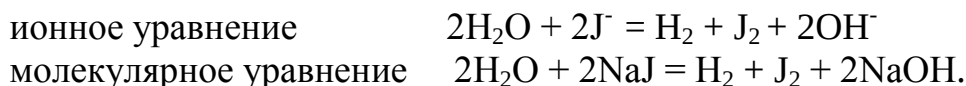
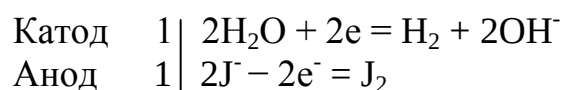


Решение. По таблице растворимости находим, что йодид натрия является сильным электролитом. Запишем схему процесса электролиза водного раствора йодида натрия.



По таблице стандартных электродных потенциалов находим, что электродный потенциал восстановления ионов натрия ($e^0\text{Na}^+/\text{Na}$) равен -2.71 (В). Электродный потенциал восстановления H^+ из воды ($e^0\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$) равен -0.41 (В). Поэтому в первую очередь на катоде восстанавливаются ионы

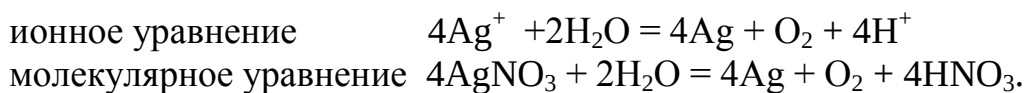
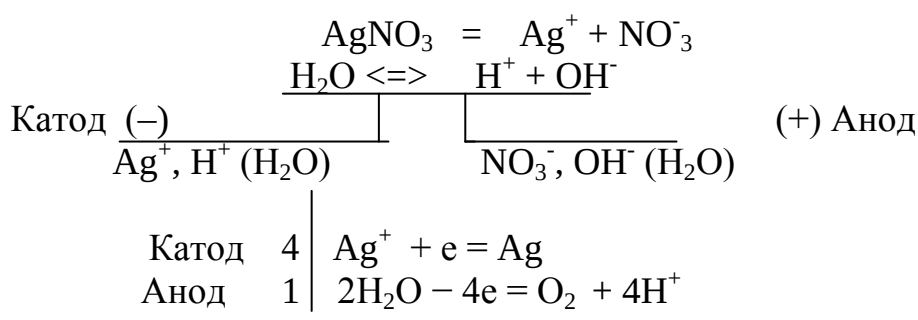
водорода из воды. На аноде в первую очередь окисляются ионы йода (J^-), так как это анионы бескислородных кислот.



При электролизе водного раствора йодида натрия получают вещества – водород, йод и гидроксид натрия.

Пример 5. 3. Написать уравнение процесса электролиза водного раствора нитрата серебра с инертным анодом. Рассчитать объем выделившегося при этом газа (при нормальных условиях), если выделилось 4,32 г. серебра.

Решение. По таблице растворимости находим, что нитрат серебра является сильным электролитом. Запишем схему процесса электролиза водного раствора нитрата серебра



При электролизе водного раствора нитрата серебра получают вещества – серебро, кислород и азотная кислота. Из химического уравнения следует, что при электролизе на 4 моля атомов серебра (атомная масса 108 г/моль) получается 1 моль молекул кислорода (22,4л при нормальных условиях).

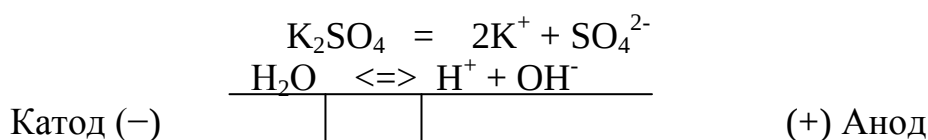
Составим соотношение $(4 \cdot 108) \text{ г Ag} - 22,4 \text{ л } O_2$

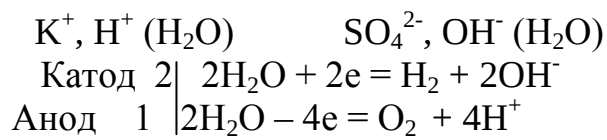
$$4,32 \text{ г Ag} - X$$

При электролизе выделилось $\frac{22,4 \cdot 4,32}{432} = 0,224 \text{ л}$ кислорода.

Пример 6. Написать уравнение процесса электролиза водного раствора сульфата калия с графитовыми электродами. На катоде выделить 0,112 л газа. Сколько выделилось газа на аноде?

Решение. По таблице растворимости находим, что сульфат калия является сильным электролитом. Запишем схему процесса электролиза водного раствора сульфата калия.





ионное уравнение $4 \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 4\text{OH}^- + 4\text{H}^+$

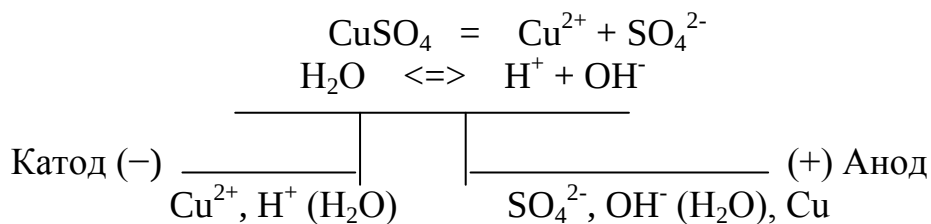
молекулярное уравнение $2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2 + \text{O}_2$.

При электролизе водного раствора сульфата калия получаются вещества – водород (на катоде) и кислород (на аноде).

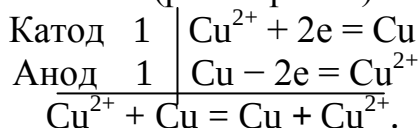
Из химического уравнения следует, что при электролизе на 2 моля молекул водорода получается 1 моль молекул кислорода. Так как кислорода выделяется по объему в 2 раза меньше, на аноде выделилось $0,112 \text{ л} / 2 = 0,056 \text{ л}$.

Пример 7. Написать уравнение процесса электролиза водного раствора сульфата меди (II). Анод - активный.

Решение. По таблице растворимости находим, что сульфат меди (II) является сильным электролитом. В отличие от примеров с инертным анодом, анод изготовлен из металла меди. Запишем схему процесса электролиза водного раствора сульфата меди (II).



В этом случае идет окисление (растворение) материала анода по схеме



В этом случае имеет место перенос металла меди в виде ионов меди (Cu^{2+}) с анода на катод.

ЗАДАНИЕ

141. При какой концентрации ионов Zn^{2+} (в моль/л) потенциал цинкового электрода будет на 0.015(V) меньше его стандартного электродного потенциала?

142. Составить схемы двух гальванических элементов, в одном из которых никелевый электрод является катодом, а в другом – анодом. Написать уравнения реакций, протекающих при работе этих элементов. Рассчитать ЭДС элементов.

143. Составить схемы электролиза водных растворов серной кислоты, хлорида меди, нитрата свинца с графитовыми электродами.

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

145. Рассчитать ЭДС гальванического элемента, составленного из железной и свинцовой пластинок, опущенных в $0,1\text{М}$ растворы их солей. Составить схему гальванического элемента. Написать уравнение реакции.

146. Составьте уравнения процессов, протекающих при электролизе расплавов NaOH и NiCl_2 с инертными электродами.

147. Электродный потенциал водородного электрода равен $-0,145(\text{В})$. Определить водородный показатель (рН) раствора.

148. Рассчитать ЭДС концентрационного никелевого гальванического элемента. Концентрация ионов металла в растворах равна 1 моль/л и $0,0001$ моль/л. Составить схему гальванического элемента. Написать уравнения процессов, протекающих на аноде и катоде.

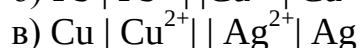
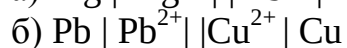
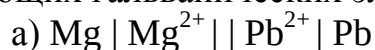
149. Написать уравнения электродных процессов, протекающих при электролизе водных растворов хлорида бария и хлорида железа (II) с графитовыми электродами.

150. Потенциал водородного электрода в некотором водном растворе равен -118мВ . Вычислить концентрацию ионов водорода в этом растворе.

151. Составить схему гальванического элемента, состоящего из серебряного электрода, погруженного в 1М раствор нитрата серебра и стандартного водородного электрода. Написать уравнение реакции. Чему равна ЭДС элемента.

152. Составить схемы электролиза водного раствора хлорида цинка, если а) анод цинковый; б) анод графитовый.

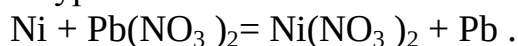
153. В каком направлении будут перемещаться электроны во внешней цепи следующих гальванических элементов



если во всех растворах концентрация электролитов равна $1,0$ мол/л? Какой металл будет растворяться в каждом из этих случаев? Написать уравнения реакций. Рассчитать ЭДС элементов.

154. При электролизе водного раствора SnCl_2 на аноде выделилось $4,48$ л. хлора (при нормальных условиях). Какое вещество и в каком количестве выделилось на катоде?

155. Составить схему гальванического элемента, в основе которого лежит реакция, протекающая по уравнению



Написать электронные уравнения анодного и катодного процессов. Вычислить ЭДС этого элемента при стандартных условиях.

156. Какие продукты будут выделяться на катоде и аноде в первую очередь при электролизе водных растворов с графитовыми электродами, если в электролите находится смесь сульфата меди (II) и хлорида калия.

157. ЭДС гальванического элемента, образованного медной пластинкой, погруженной в раствор ее соли с концентрацией ионов меди, равной 0,001 моль/л и хромом, погруженным в раствор его соли, равна 1,05 В. Определите концентрацию ионов хрома в растворе его соли. Составьте схему гальванического элемента и напишите электронные уравнения электродных процессов.

158. Составьте схему процессов, происходящих на медных электродах при электролизе водного раствора нитрата калия.

159. Составьте схему, напишите уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС гальванического элемента, состоящего из пластин кадмия и магния, опущенных в растворы своих солей с концентрацией ионов металлов, равной 1 моль/л. Изменится ли ЭДС этого гальванического элемента, если концентрацию каждого из ионов уменьшить до 0,01 моль/л.

160. В какой последовательности будут выделяться металлы при электролизе раствора, содержащего в одинаковой концентрации сульфаты никеля, серебра, меди. Написать уравнения процессов на электродах.

VI. МЕТАЛЛЫ. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

Металлами называют простые вещества, состоящие из *атомов* металлических элементов, имеющие металлическую кристаллическую решетку (атомы связаны металлической связью). Поэтому металлы обладают рядом общих физических и химических свойств.

6.1. Физические свойства металлов

1. Для металлических тел с гладкой поверхностью характерен *металлический блеск* – результат отражения световых лучей. Наиболее интенсивным блеском обладает серебро. В мелко раздробленном состоянии многие металлы имеют черный или серый цвет.

2. Металлы обладают высокой *электропроводностью* и *теплопроводностью*. Максимальную электропроводность имеет серебро.

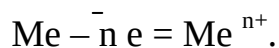
3. Важным технологическим свойством металлов является *пластичность (ковкость)* – способность деформироваться под действием внешних сил и сохранять измененную форму после прекращения действия этих сил. Наиболее пластичным металлом является золото.

Эти свойства объясняются тем, что металлический кристалл состоит из положительно заряженных ионов металлического элемента, которые связаны между собой делокализованными *подвижными* электронами.

4. Важным свойством металлов является *полиморфизм* – способность принимать различные аллотропные формы кристаллической решетки в зависимости от температуры (наиболее распространенные гексагональная, объёмно-центрированная, гранецентрированная). При изменении температуры одна форма способна переходить в другую в твердом состоянии. Аллотропные модификации обозначают греческими буквами α , β , γ и т.д., начиная с самой низкотемпературной модификации.

6.2. Химические свойства металлов

Металлы, состоящие из атомов металлических элементов, способны *только окисляться* и являются *только восстановителями*.



Восстановитель окисляется.

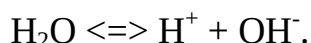
Активность металлов (способность вступать в реакции) определяется значением электродного потенциала металла в ряду стандартных электродных потенциалов (см. табл. 5). *Чем ниже значение электродного потенциала окисления металла, тем выше активность металла* (тем легче идет окисление металла). Взаимодействие металлов с различными реагентами есть окислительно-восстановительный процесс. Поэтому реагенты являются *окислителями, которые восстанавливаются*.

Термодинамическая возможность протекания реакции взаимодействия металлов с реагентами определяется условием, что Э.Д.С. реакции должна быть положительной величиной:

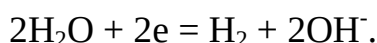
$$E_{\text{реакции}} = e_{\text{восстановления}} - e_{\text{окисления}}.$$

Взаимодействие металлов с водой

В воде окислителем является *ион водорода* (H^+), который образуется при диссоциации:



Так как вода, как слабый электролит, диссоциирует по равновесному процессу, то восстановление окислителя идет по уравнению



Электродный потенциал процесса восстановления ионов водорода из воды (где $[\text{H}^+] = 10^{-7}$ мол/л) по уравнению Нернста будет равен ($-0,41\text{В}$).

$$e_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} = 0 + 0,059 \cdot \lg 10^{-7} = -0,41\text{В}.$$

По способности взаимодействовать с водой металлы можно разделить на три группы.

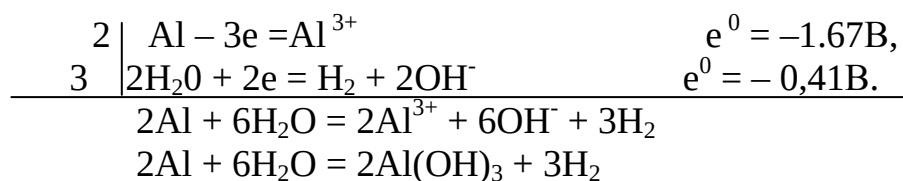
1. Металлы, для которых электродный потенциал окисления больше $-0,41\text{В}$. Такие металлы термодинамически *не взаимодействуют* с водой, так как Э.Д.С. реакции – отрицательная величина.

2. Металлы, для которых электродный потенциал окисления в интервале от $-0,41\text{В}$ до $-2,36\text{В}$ (магний при комнатной температуре). Такие металлы *термодинамически взаимодействуют* с водой, так как Э.Д.С. реакции – положительная величина.

Однако образующийся в результате реакции гидроксид металла нерастворим в воде и защитная пленка прекращает реакцию. Происходит *пассивация* металла.

Пример 1. Составить уравнение реакции в случае возможности взаимодействия алюминия с водой.

Решение.

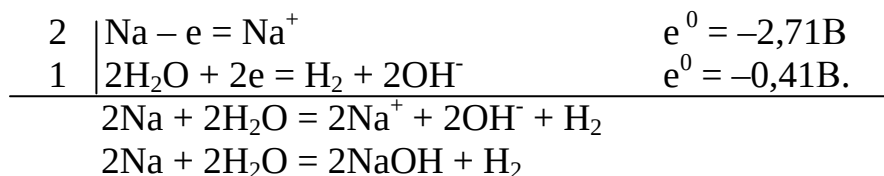


Э.Д.С. реакции = $(-0,41) - (-1,67) = +1,26\text{В}$. Происходит взаимодействие металла алюминия с водой, однако образующийся в результате реакции гидроксид алюминия нерастворим в воде. Реакция останавливается.

3. Металлы, для которых электродный потенциал окисления от $-2,36\text{В}$ (магний при температуре кипения воды) и ниже. Такие металлы взаимодействуют с водой.

Пример 2. Составить уравнение реакции в случае возможности взаимодействия натрия с водой.

Решение.



Э.Д.С. = $(-0,41\text{В}) - (-2,71\text{В}) = +2,30\text{В}$. Реакция протекает с образованием гидроксида натрия и водорода.

Таким образом, по взаимодействию с водой металлы можно классифицировать: *инертные, пассивирующиеся и активные*.

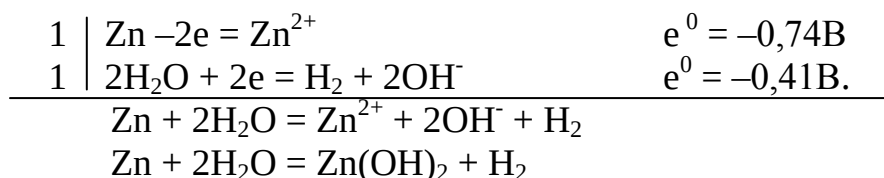
Взаимодействие металлов с водными растворами щелочей

При взаимодействии металла с водой в качестве продукта образуется гидроксид металла. Как известно, гидроксиды имеют кислотный (кислоты), основной (основания) и амфотерный характер.

Гидроксиды конструкционных металлов *бериллия, алюминия, цинка, олова и свинца* имеют амфотерный характер. Поэтому образующийся при взаимодействии с водой нерастворимый гидроксид металла проявляет свойства кислоты и вступает во взаимодействие с основанием (щелочью) образуя соли, растворимые в воде.

Пример 3. Составить уравнение реакции в случае возможности взаимодействия цинка с водным раствором гидроксида натрия.

Решение.

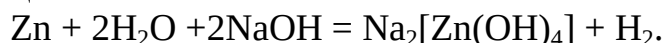


Э.Д.С. = $(-0,41\text{В}) - (-0,74\text{В}) = +0,33\text{В}$. Реакция протекает с образованием нерастворимого в воде гидроксида цинка. Реакция прекращается, так как защитная пленка разделяет реагенты. Практически металл цинк не реагирует с водой. Однако в щелочной (основной) среде амфотерный гидроксид цинка проявляет кислотный характер и взаимодействует с основанием

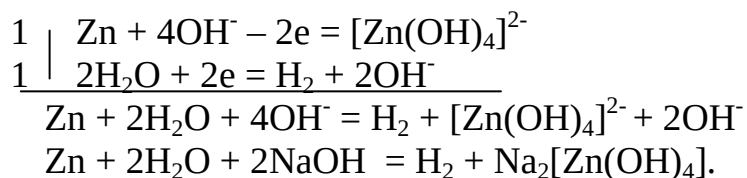


Образующаяся соль растворима в воде. Таким образом, защитная пленка разрушается, и металл цинк реагирует с водой.

Суммарная реакция:



Правильнее говорить, что идет процесс окисления металла водой в щелочной среде:



Взаимодействие металлов с кислотами

Характер взаимодействия, а также состав продуктов зависит от активности металла (восстановителя), активности кислоты (окислителя) и концентрации кислоты.

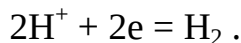
Металлы классифицируют по активности:

- а) *активные* – электродный потенциал окисления меньше (–1,18В);
- б) *средней активности* – электродный потенциал окисления (от –1,18В до 0,0В);
- в) *малоактивные* – электродный потенциал окисления больше (0,0В).

Кислоты, как известно, диссоциируют на ион водорода (катион) и кислотный остаток (анион). В некоторых кислотах как катион, так и анион могут восстанавливаться. В зависимости от того, какой ион в кислоте является окислителем, возможны следующие направления реакции.

1. Взаимодействие металлов с кислотами, в которых окислителем является ион водорода (H^+). Это все кислоты, кроме азотной кислоты и концентрированной серной кислоты.

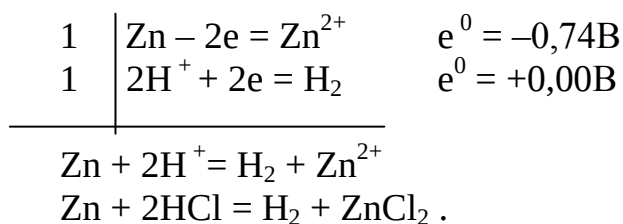
Восстановление окислителя идет по уравнению



Электродный потенциал восстановления ионов водорода в стандартных условиях будет равен 0,0В. С такими кислотами взаимодействуют все металлы, электродный потенциал окисления которых меньше нуля.

Пример 4. Составить уравнение реакции в случае возможности взаимодействия цинка с хлороводородной кислотой.

Решение.



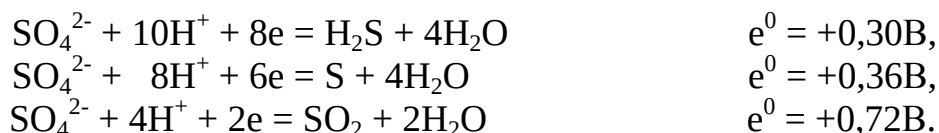
Э.Д.С. = (–0,00В) – (–0,74В) = +0,74В. Реакция протекает с образованием водорода и хлорида цинка, растворимого в воде

Если образующиеся по реакции соли нерастворимы в воде, то защитный слой разделяет реагенты и происходит пассивация металла.

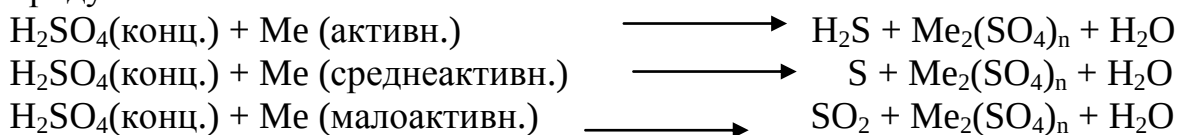


2. При взаимодействии металлов с концентрированной серной кислотой окислителем является сульфат-ион (SO_4^{2-}).

Восстановление окислителя идет по уравнениям:

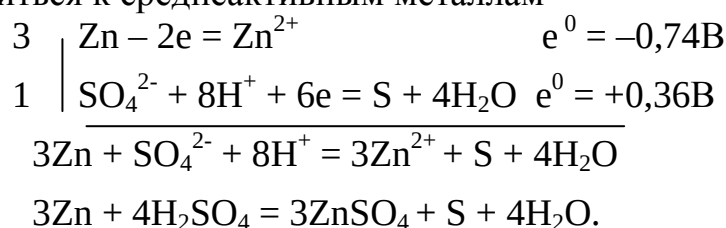


С концентрированной серной кислотой взаимодействуют все металлы до серебра, электродный потенциал окисления которого +0,80В. Состав продуктов зависит от активности металла.



Пример 5. Составить уравнение реакции в случае возможности взаимодействия цинка с концентрированной серной кислотой.

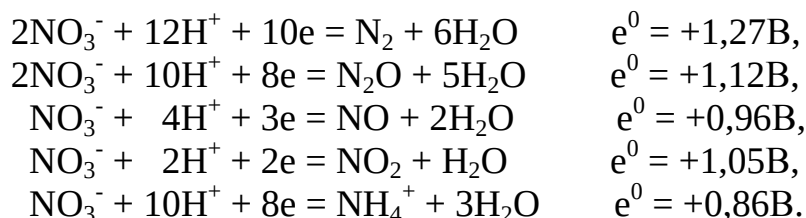
Решение. Цинк относится к среднеактивным металлам



Э.Д.С. = (+0,36В) – (–0,74В) = +1,10В. Реакция протекает с образованием серы.

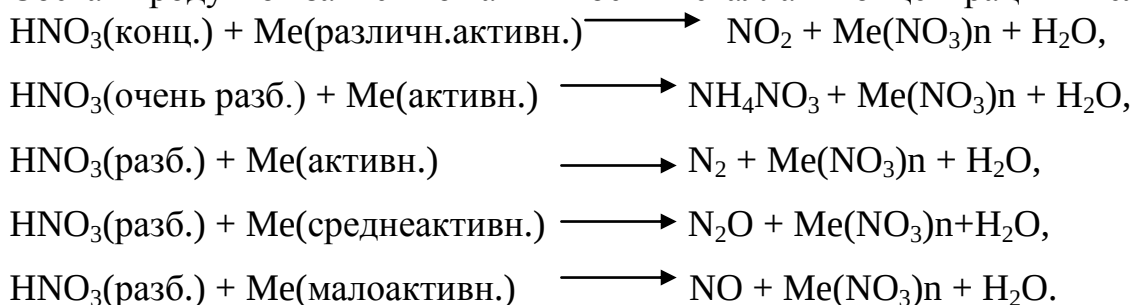
3. При взаимодействии металлов с азотной кислотой любой концентрации окислителем является нитрат-ион (NO_3^-).

Восстановление окислителя идет по уравнениям:



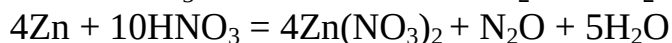
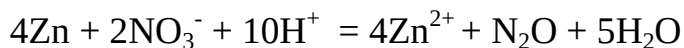
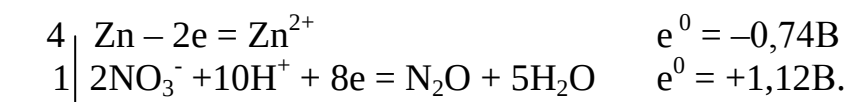
С азотной кислотой взаимодействуют все металлы до золота, электродный потенциал окисления которого +1.50В. Причем разбавленная кислота является более сильным окислителем, чем концентрированная кислота.

Состав продуктов зависит от активности металла и концентрации кислоты.



Пример 6. Составить уравнение реакции в случае возможности взаимодействия цинка с разбавленной азотной кислотой.

Решение. Цинк относится к среднеактивным металлам



Э.Д.С. = (+1,12В) – (–0,74В) = +1,86В. Реакция протекает с образованием оксида азота (I).

6.3. Коррозия металлов

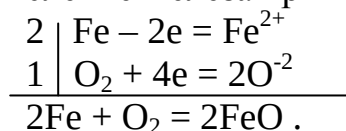
Коррозия - это процесс самопроизвольного разрушения металла под действием окружающей среды, протекающий на границе раздела фаз. Коррозия является окислительно-восстановительной реакцией, протекающей на поверхности металла. Металлы при коррозии окисляются, а вещества, в контакте с которыми протекает коррозия (кислород воздуха, газы, вода, растворы электролитов, органические вещества), восстанавливаются.

С точки зрения химии, различают:

- I) химическую коррозию;
- II) электрохимическую коррозию.

Химическая коррозия - это окислительно-восстановительный процесс, протекающий в отсутствие электролитов. Этот процесс протекает при высоких температурах в контакте с газами или парами, а также в неводных (органических) средах.

Например, окисление железа при температурах выше 250⁰С



Химическая коррозия – гетерогенная окислительно–восстановительная реакция, сопровождающаяся передачей электронов от восстановителя к окислителю. На поверхности металла образуется слой оксида металла. Скорость коррозии определяется скоростью диффузии окислителя через пленку оксида. Скорость коррозии растет с повышением температуры и концентрации окислителя.

Электрохимическая коррозия – это окислительно–восстановительный процесс, протекающий в среде электролита. Процесс сопровождается возникновением микрогальванических элементов. Электрохимическая коррозия – окислительно-восстановительная реакция, сопровождающаяся, кроме передачи электронов (химический процесс) , переносом электронов (электрический процесс).

Электрохимическая коррозия возникает при контакте с электролитом двух металлов различной активности. Это возможно при сочетании в одном

узле деталей из металлов различной активности (рис.4,а) или использовании деталей, изготовленных из сплава типа механической смеси (рис. 4,б).

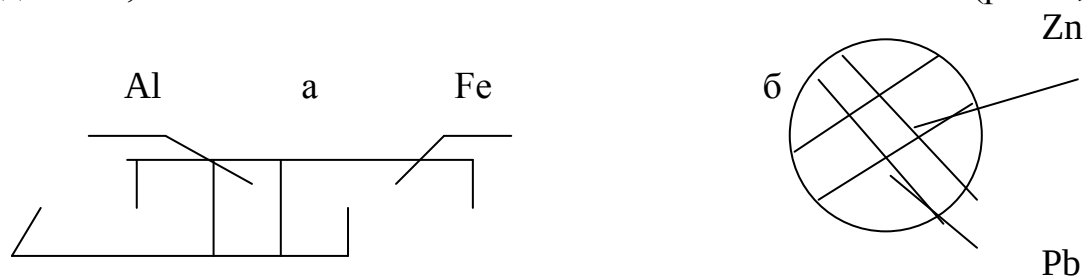


Рис. 4: а узел, изготовленный из деталей разных металлов;

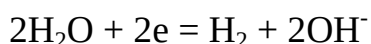
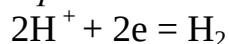
б сплав из металлов типа механической смеси.

При контакте металлов различной активности (железо – алюминий) более активный металл – алюминий (*анод*) окисляется и посылает электроны менее активному металлу – железу (*катоде*). Атомы металлов не способны связывать электроны (низкая электроотрицательность). В результате перехода электронов с анода на катод происходит выравнивание потенциалов, и процесс останавливается.

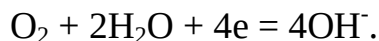
Однако, если конструкция из разных металлов находится в среде электролита, то реагенты окружающей среды способны принимать электроны. Возникает гальванический элемент, в котором более активный металл (*анод*) окисляется, электроны *перемещаются по металлу* к менее активному металлу (*катоде*) /направленное движение электронов/, на котором протекает процесс восстановления реагентов электролита.

Реагенты (окислители), которые восстанавливаются, при электрохимической коррозии называют *катодными деполяризаторами*.

В водной среде электрохимическая коррозия может протекать с участием ионов водорода (*водородная деполяризация*):

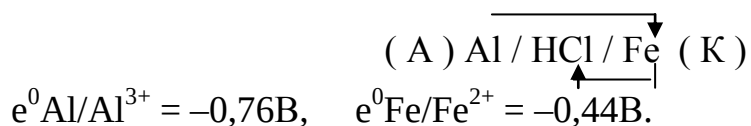


или с участием кислорода, связываемого ионами водорода из воды (*кислородная деполяризация*):

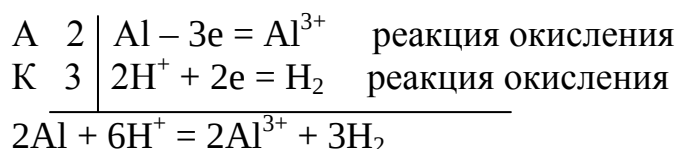


Характер процесса деполяризации при электрохимической коррозии зависит от среды, в которой протекает коррозия (нейтральной, кислой и основной).

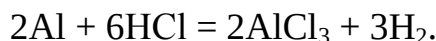
При коррозии в кислой среде происходит водородная деполяризация на катоде. Коррозия конструкции, содержащей алюминий – железо, в среде хлороводородной кислоты происходит следующим образом:



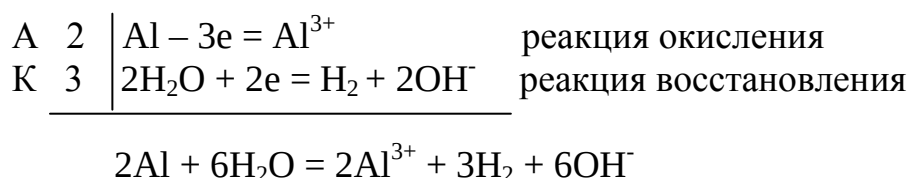
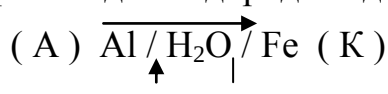
Алюминий, как более активный металл (более низкое значение электродного потенциала окисления), в образовавшемся гальваническом элементе окисляется (анод). Электроны переходят на менее активный металл – железо (катод), где происходит водородная деполяризация.



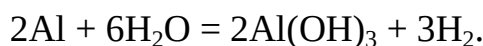
или в молекулярном виде



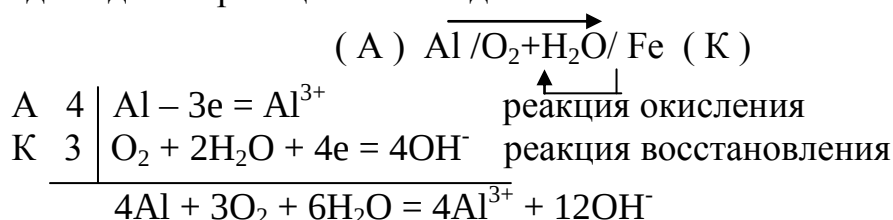
При коррозии в нейтральной среде (pH = 7) в отсутствие растворенного кислорода происходит водородная деполяризация на катоде



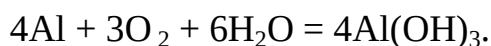
или в молекулярном виде



При коррозии в нейтральной среде (pH = 7) в присутствии растворенного кислорода или в щелочной среде (pH > 7) происходит кислородная деполяризация на катоде



или в молекулярном виде

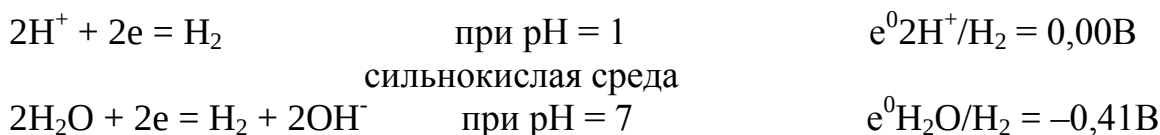


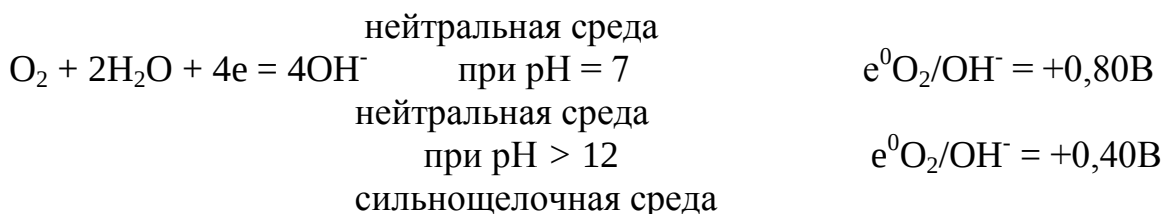
Возможность протекания электрохимической коррозии рассчитывается по Э.Д.С. электрохимического процесса

$$\text{Э.Д.С.} = e_{\text{восстановления}} - e_{\text{окисления}}$$

Если Э.Д.С. имеет положительное значение, то коррозия возможна.

Электродный потенциал процесса восстановления в зависимости от среды:

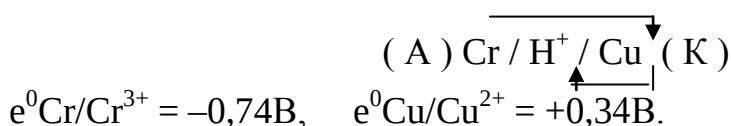




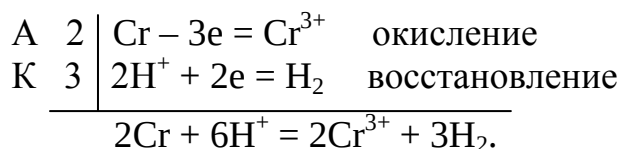
Скорость коррозии теоретически тем выше, чем больше Э.Д.С. процесса. Э.Д.С. электрохимической коррозии определяется *средой* (электродным потенциалом окислителя) и *активностью металла* (электродным потенциалом восстановителя).

Пример 7. Хром находится в контакте с медью. Какой из металлов будет подвергаться коррозии, если металлы попадут в кислую среду. Написать уравнение процесса. Составить схему образующегося гальванического элемента.

Решение. При коррозии конструкции, содержащей хром – медь, в кислой среде образуется гальванический элемент



Хром, как более активный металл (более низкое значение электродного потенциала окисления), в образовавшемся гальваническом элементе окисляется (анод). Электроны переходят на менее активный металл – медь (катод), где происходит водородная деполяризация.



В данной конструкции будет корродировать хром.

Защита металлов от коррозии

Методы защиты металлов от коррозии можно разделить на три типа:

1. Защита поверхности металла покрытиями:
 - а) неметаллические покрытия,
 - б) металлические покрытия.
2. Электрохимические методы защиты поверхности:
 - а) протекторная защита,
 - б) электрозащита (катодная защита).
3. Использование ингибиторов коррозии.

Защита поверхности металла покрытиями

Защитное действие заключается в том, что в гетерогенной системе разрывается контакт между металлом и окислителем.

Все защитные покрытия можно подразделить на:

а) неметаллические защитные покрытия, к которым относятся краски, эмали, лаки, полимерные пленки и другие полимерные материалы;

б) металлические защитные покрытия, которые подразделяются на:
анодные защитные покрытия и катодные защитные покрытия.

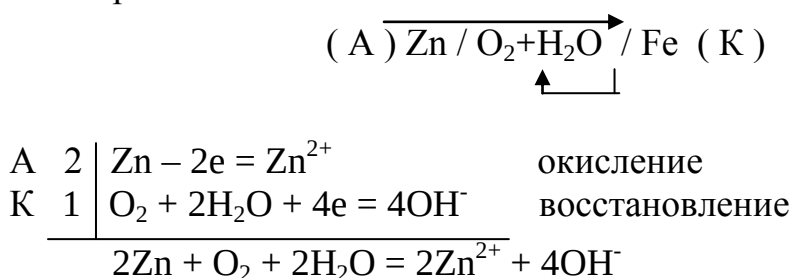
К *анодным защитным металлическим покрытиям* относят металлы, которые являются более активными металлами, чем защищаемый металл. Такие металлы имеют более низкое значение электродного потенциала окисления, чем защищаемый металл.

Пример 8. Подобрать металл для анодной защиты поверхности металла железа в среде «влажный воздух». Написать уравнение коррозии при нарушении целостности защитного покрытия.

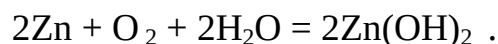
Решение. Для железа анодными покрытиями могут быть металлы – цинк, алюминий, магний, титан.

Как правило, выбираются металлы, которые подвергаются процессу пассивации. Однако при нарушении защитного покрытия (железо покрыто цинком) в случае появления электролита возникает микрогальванический элемент, в котором цинк является анодом, а железо – катодом.

Электрохимическая схема возникшего гальванического элемента



или в молекулярном виде



При нарушении анодного защитного покрытия защищаемая железная конструкция не разрушается в результате электрохимической коррозии. Коррозия конструкции протекает значительно медленнее, чем без защитного покрытия.

К *катодным защитным металлическим покрытиям* относят металлы, которые являются менее активными металлами, чем защищаемый металл. Такие металлы имеют более высокое значение электродного потенциала окисления, чем защищаемый металл.

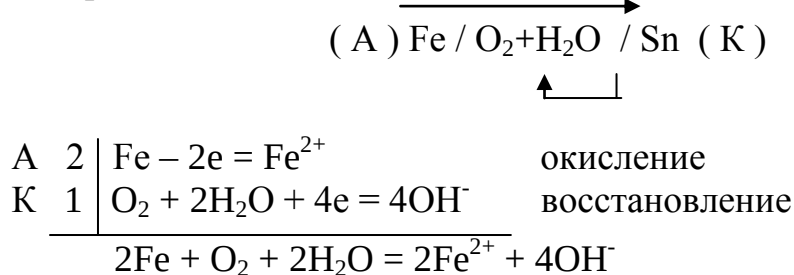
Пример 9. Подобрать металл для катодной защиты поверхности металла железа в среде «влажный воздух». Написать уравнение коррозии при нарушении целостности защитного покрытия.

Решение. Для железа катодными покрытиями могут быть металлы – медь, серебро, олово, никель.

Менее активный металл эффективно защищает металлическую конструкцию от коррозии до тех пор, пока не нарушена целостность защитного покрытия. Однако при нарушении защитного покрытия (железо

покрыто оловом) в случае появления электролита возникает микрогальванический элемент, в котором железо является анодом, а олово – катодом.

Электрохимическая схема возникшего гальванического элемента



или в молекулярном виде:



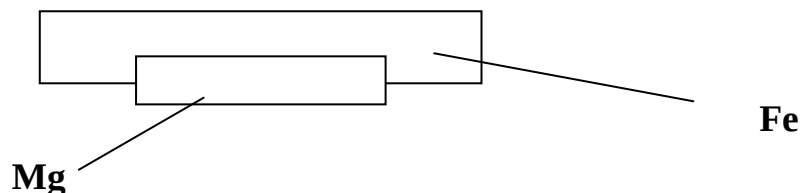
При нарушении катодного защитного покрытия защищаемая конструкция разрушается в результате электрохимической коррозии. Коррозия протекает значительно быстрее, чем без защитного покрытия.

Электрохимические методы защиты поверхности металла

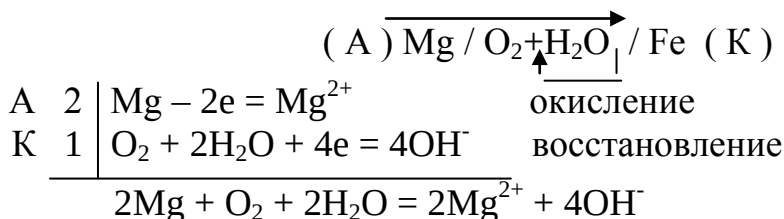
Электрохимические методы защиты применяются в тех случаях, когда защищаемая конструкция находится в среде электролита (грунтовые, подземные воды, морская вода и т.д.).

Защитное действие заключается в том, что создаются условия, когда в образовавшемся микрогальваническом элементе защищаемая металлическая конструкция в условиях эксплуатации становится катодом, на котором протекает процесс восстановления.

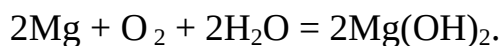
Протекторная защита заключается в том, что защищаемую конструкцию соединяют с протектором – более активным металлом, чем металл защищаемой конструкции. В качестве протектора при защите стальных конструкций обычно используют магний, алюминий, цинк и их сплавы. По мере разрушения протектора его заменяют новым.



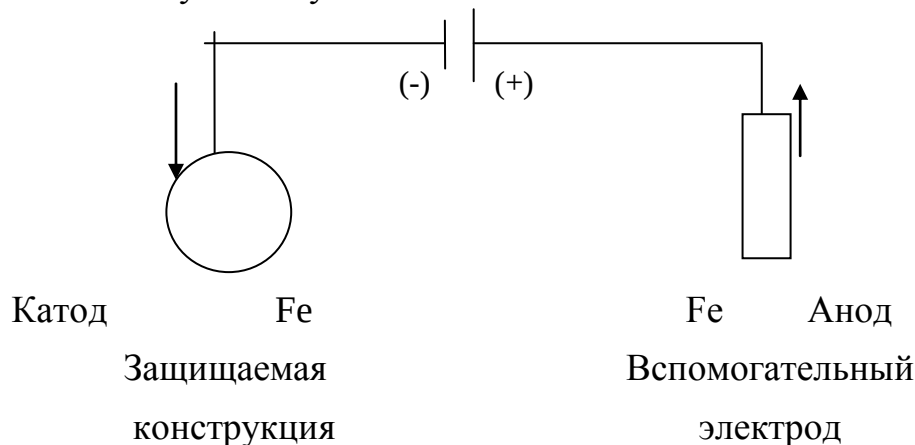
Электрохимическая схема возникшего гальванического элемента



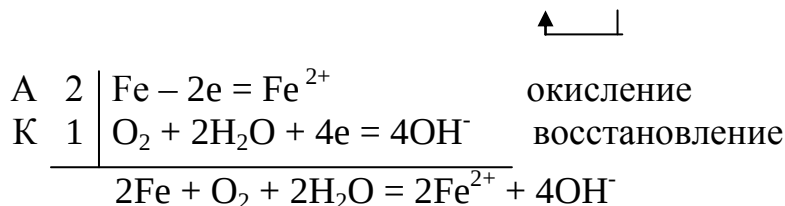
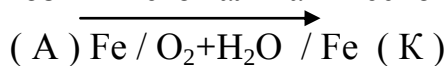
или в молекулярном виде



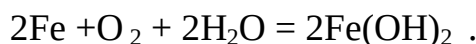
Электрозащита (катодная защита) заключается в том, что защищаемую конструкцию подключают к отрицательному полюсу внешнего источника постоянного тока. Вспомогательный (стальной) электрод, расположенный рядом с защищаемой конструкцией, подключают к положительному полюсу.



Электрохимическая схема возникшего гальванического элемента



или в молекулярном виде



В этом случае вспомогательный электрод растворяется, и его периодически заменяют, а восстановление идет на защищаемой конструкции.

Использование ингибиторов коррозии.

Для защиты металлических конструкций от коррозии используются ингибиторы физического и химического механизмов действия. Эти вопросы будут рассмотрены в спецкурсах.

ЗАДАНИЕ

161. Серебро не вытесняет водород из разбавленных кислот. Почему? Если к серебру, опущенному в кислоту прикоснуться цинковой палочкой, то на нем начинается бурное выделение водорода. Объяснить это явление. Составить уравнения происходящей при этом реакции.

162. Два кусочка цинка одинаковой массы находятся в контакте с медью и свинцом в растворе хлороводородной кислоты. Какой из них растворится

быстрее? Составить электронные уравнения процессов протекающих при коррозии, и схемы образовавшихся гальванических элементов.

163. Никелевую деталь покрыли свинцом. Какое это покрытие? Составить электронные уравнения процессов протекающих при коррозии этой детали во влажном воздухе при повреждении покрытия.

164. В раствор электролита, содержащего растворенный кислород, опустили чистую цинковую пластинку и цинковую пластинку, частично покрытую медью. В каком случае процесс коррозии цинка идет интенсивнее. Написать уравнения анодных и катодных процессов.

165. Олово спаяно с серебром. Какой из металлов будет корродировать, если конструкция попадет в щелочную среду? Написать уравнения анодных и катодных процессов и составьте схему образующегося при этом гальванического элемента.

166. Алюминий находится в водном растворе концентрированной серной кислоты. Составить уравнение реакции.

167. Хром находится в контакте с медью. Какой из металлов будет подвергаться коррозии, если металлы попадут в кислую среду? Написать уравнение процесса. Составить схему образующегося гальванического элемента.

168. Подобрать металл для защиты поверхности металла алюминия в среде «влажный воздух». Указать тип защитного металлического покрытия. Написать уравнение коррозии при нарушении целостности защитного покрытия.

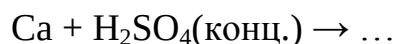
169. Железо покрыто серебром. Какой из металлов будет подвергаться коррозии в случае нарушения поверхностного слоя, если конструкция находится в щелочной среде? Написать уравнение процесса. Составить схему образующегося гальванического элемента.

170. Металл висмут опустили в водный раствор разбавленной азотной кислоты. Составить уравнение реакции.

171. Подобрать металл для защиты поверхности металла железа в кислой среде. Указать тип защитного металлического покрытия. Написать уравнение коррозии при нарушении целостности защитного покрытия.

172. Алюминий находится в контакте с цинком. Какой из металлов будет подвергаться коррозии, если металлы попадут в воду? Написать уравнение процесса. Составить схему образующегося гальванического элемента.

173. Составить уравнение в случае возможности реакции



174. Медь не взаимодействует с разбавленной серной кислотой. Однако, если к меди опущенной в кислоту прикоснуться цинковой пластинкой, то с поверхности меди начинается бурное выделение водорода. Объяснить это явление. Составить уравнения происходящей при этом реакции.

175. Деталь из титана покрыли свинцом. Какое это покрытие? Составить электронные уравнения процессов протекающих при коррозии этой детали во влажном воздухе при повреждении покрытия.

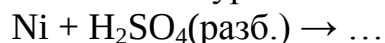
176. Хром помещен в водный раствор концентрированной азотной кислоты. Составить уравнение реакции.

177. Бериллий находится в контакте с кобальтом. Какой из металлов будет подвергаться коррозии, если металлы попадут в воду? Написать уравнение процесса. Составить схему образующегося гальванического элемента.

178. Подобрать металл для защиты поверхности металла меди в щелочной среде. Указать тип защитного металлического покрытия. Написать уравнение коррозии при нарушении целостности защитного покрытия.

179. Две пластинки железа одинаковой массы находятся в контакте с медью и хромом в растворе хлороводородной кислоты. Какая из них растворится быстрее? Составить электронные уравнения процессов протекающих при коррозии, и схемы образовавшихся гальванических элементов.

180. Составить уравнение в случае возможности реакции



Приложение

Таблица 2

Значения термодинамических функций в стандартных условиях

Вещество	Агрегатное состояние	ΔH_{298}^0 кДж/моль	S_{298}^0 Дж/моль·°К	ΔG_{298}^0 кДж/моль
Al	ТВ	0	28,4	0
Fe	ТВ	0	27,2	0
O ₂	Г	0	205,0	0
H ₂	Г	0	130,7	0
C	Графит	0	5,7	0
Al ₂ O ₃	ТВ	-1676,8	50,9	-1563,3
CO	Г	-110,6	197,6	-137,2
CO ₂	Г	-393,8	213,6	-394,4
CH ₄	Г	-74,9	186,4	-50,9
C ₂ H ₂	Г	-226,8	-	—
C ₃ H ₈	Г	-95,4	-	—
C ₄ H ₁₀	Г	-101,2	-	—
CaO	ТВ	-635,0	39,7	-603,6
Ca(OH) ₂	ТВ	-986,8	83,4	-899,2
CaCO ₃	ТВ	-1207,0	91,7	-1128,4
Fe ₂ O ₃	ТВ	-822,7	87,5	-740,8
Fe ₃ O ₄	ТВ	-1117,9	146,3	-1014,8
Na ₂ CO ₃	ТВ	-1137,5	136,4	-1047,5
MgO	ТВ	-601,8	26,9	-569,6
MgCO ₃	ТВ	-1113,0	65,7	-1029,3
H ₂ O	Ж	-286,4	70,0	-237,4
H ₂ O	Г	-242,0	188,9	-228,8
H ₂ S	Г	-20,9	193,2	-33,8
SO ₂	Г	-297,2	248,2	-300,4
SO ₃	Г	-376,2	256,4	-370,0
P ₂ O ₅	ТВ	-1492,0	114,5	-1348,8
NO	Г	91,0	210,5	86,6
NH ₃	Г	-46,0	192,6	-16,6

Таблица 5

Стандартные электродные потенциалы металлов

Электрод	e^0B	Электрод	e^0B
Li / Li ⁻	-3,045	Fe / Fe ²⁺	-0,440
Rb / Rb ⁺	-2,925	H ₂ / H ₂ O	-0,410
K / K ⁺	-2,924	Cd / Cd ²⁺	-0,403
Cs / Cs ²⁺	-2,923	Co / Co ²⁺	-0,277
Ba / Ba ²⁺	-2,900	Ni / Ni ²⁺	-0,250
Ca / Ca ²⁺	-2,870	Sn / Sn ²⁺	-0,136
Na / Na ⁺	-2,714	Pb / Pb ²⁺	-0,127
Mg / Mg ²⁺	-2,370	Fe / Fe ³⁺	-0,037
Be / Be ²⁺	-1,850	H ₂ / 2H ⁺	0,00
Al / Al ³⁺	-1,660	Bi / Bi ³⁺	+0,215
Ti / Ti ²⁺	-1,603	Cu / Cu ²⁺	+0,340
Mn / Mn ²⁺	-1,180	Ag / Ag ⁺	+0,80
V / V ²⁺	-1,18	Hg / Hg ²⁺	+0,85
Zn / Zn ²⁺	-0,763	Pt / Pt ²⁺	+1,19
Cr / Cr ³⁺	-0,740	Au / Au ³⁺	+1,50

Оглавление

Программа.....	3
Литература.....	5
Варианты контрольного задания.....	6
Введение.....	8
I. Основные закономерности химических процессов.....	9
1.1.Термодинамика химических процессов.....	9
Задание 1.....	15
Задание 2.....	20
1.2.Кинетика химических процессов.....	21
1.3.Химическое равновесие.....	24
Задание 3.....	29
II. Строение вещества.....	31
2.1.Строение атома.....	31
Задание 4.....	39
2.2.Строение молекулы.....	41
2.3.Агрегатные состояния вещества.....	51
Задание 5.....	52
III. Растворы.....	54
3.1.Состав раствора.....	54
3.2.Свойства растворов.....	57
3.3.Неэлектролиты и электролиты.....	60
Задание 6.....	64
IV. Реакции в растворах.....	66
4.1 Ионные уравнения. Реакции ионного обмена.....	66
4.2.Гидролиз солей.....	69
4.3.Окислительно-восстановительные реакции.....	70
4.4.Окислительно-восстановительные свойства элементов.....	74
4.5.Наиболее важные окислители и восстановители.....	75
Задание 7.....	76
V. Электрохимические процессы.....	78
5.1.Химические источники электрической энергии.....	81
5.2.Электролиз.....	85
Задание 8.....	90
VI. Металлы. Коррозия металлов.....	92
6.1.Физические свойства металлов.....	92
6.2.Химические свойства металлов.....	93
6.3.Коррозия металлов.....	97
Задание 9.....	104

Приложение.

Таблица 2. Значения термодинамических функций в стандартных условиях.....	107
Таблица 3. Относительная электроотрицательность элементов	108
Таблица 4. Растворимость солей, кислот, оснований в воде.....	109
Таблица 5. Стандартные электродные потенциалы металлов.....	110
Таблица 6. Периодическая система элементов Д.И. Менделеева.....	111
Оглавление.....	112