

## Энергетика химических процессов (термохимические расчеты)

При решении задач этого раздела см. табл. 1 приложения.

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

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

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

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

Внутренняя энергия системы  $U$  - это общий ее запас, включающий энергию поступательного и вращательного движения молекул, энергию внутримолекулярных колебаний атомов и атомных групп, энергию движения электронов, внутриядерную и т.д. Внутренняя энергия - полная энергия системы без потенциальной энергии, обусловленной положением системы в пространстве, и без кинетической энергии системы как целого. Абсолютное значение внутренней энергии  $U$  веществ неизвестно, так как нельзя привести систему в состояние, лишенное энергии. Внутренняя энергия, как и любой вид энергии, является функцией состояния, т.е. ее изменение однозначно определяется

начальным и конечным состоянием системы и не зависит от пути перехода, по которому протекает процесс  $\Delta U = U_2 - U_1$ , где  $\Delta U$  - изменение внутренней энергии системы при переходе от начального состояния  $U_1$  в конечное  $U_2$ . Если  $U_2 > U_1$ , то  $\Delta U > 0$ . Если  $U_2 < U_1$ , то  $\Delta U < 0$ .

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

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

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

$$Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1).$$

Величину  $U + pV$  обозначим через  $H$ , тогда

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

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

$$Q_p = \Delta H.$$

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

$$Q_v = \Delta H.$$

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

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

Термохимические расчеты основаны на законе Гесса (1840): *тепловой эффект реакции зависит только от природы и физического состояния исходных веществ и конечных продуктов, но не зависит от пути перехода.*

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

$$\Delta H_{x,p} = \sum \Delta H_{обр}^{prod} - \sum \Delta H_{обр}^{исх} \quad (1)$$

Теплотой образования (энтальпией) данного соединения называют тепловой эффект реакции образования 1 моль этого соединения из простых веществ, взятых в их устойчивом состоянии при данных условиях. Обычно теплоты образования относят к стандартному состоянию, т.е. +25°C (298K) и 1,013·10<sup>5</sup>Па, и обозначают через  $\Delta H_{f298}^{\circ}$ . Стандартные энтальпии образования простых веществ принимают равными нулю, если их агрегатные состояния и модификации устойчивы при стандартных условиях. Так, например, нулю равны стандартные теплоты образования графита (а не алмаза), жидкого брома (а не газообразного).

Для реакции  $aA + bB = cC + dD$  тепловой эффект реакции с учетом уравнения (1) равен

$$\Delta H = (c\Delta H_{f298C}^{\circ} + d\Delta H_{f298D}^{\circ}) - (a\Delta H_{f298A}^{\circ} + b\Delta H_{f298B}^{\circ}) \quad (2)$$

Значения  $\Delta H_{f298}^{\circ}$  приведены в табл.1.

Уравнение (2) позволяет определить как тепловой эффект реакции по известным энтальпиям образования веществ, участвующих в реакции, так и одну из энтальпий образования, если известны тепловой эффект реакции и все остальные энтальпии образования.

**Пример 1.** Рассчитайте стандартный тепловой эффект реакции  $CaO(к) + H_2O(ж) = Ca(OH)_2(к)$ .

Запишите термохимическое уравнение реакции.

*Решение.* На основании следствия из закона Гесса (1) можно записать

$$\Delta H_{298}^{\circ} = \Delta H_{f298}^{\circ} \text{Ca(OH)}_2(\kappa) - (\Delta H_{f298}^{\circ} \text{CaO}(\kappa) + \Delta H_{f298}^{\circ} \text{H}_2\text{O}(\text{ж})).$$

Из таблицы термодинамических величин находим:

$$\Delta H_{f298}^{\circ} \text{Ca(OH)}_2(\kappa) = -986,50 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta H_{f298}^{\circ} \text{CaO}(\kappa) = -635,60 \text{ кДж/моль},$$

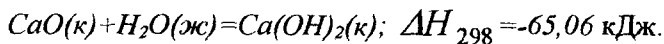
$$\Delta H_{f298}^{\circ} \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) = -285,84 \text{ кДж/моль}.$$

Подставив эти значения энтальпий образования, получаем:

$$\Delta H_{298}^{\circ} = -986,50 - [-635,60 + (-285,84)] = -986,50 + 635,60 + 285,84 = -65,06 \text{ кДж}.$$

Уравнения реакций, в которых около символов химических соединений указываются их агрегатные состояния или кристаллическая модификация, а также численное значение тепловых эффектов, называют *термохимическими*. В термохимических уравнениях, если это специально не оговорено, указываются значения тепловых эффектов при постоянном давлении  $Q_p$ , равные изменению энтальпии системы  $\Delta H$ . Значение  $\Delta H$  приводят обычно в правой части уравнения, отделяя его запятой или точкой с запятой. Приняты следующие сокращения обозначения агрегатного состояния веществ: *г* - газообразное, *ж* - жидкое, *к* - кристаллическое. Эти символы опускаются, если агрегатное состояние веществ очевидно.

Если в результате реакции выделяется теплота, то  $\Delta H > 0$ . Учитывая сказанное, составляем термохимическое уравнение данной в примере реакции:



**Пример 2.** Реакция горения этилового спирта выражается термохимическим уравнением



Вычислите тепловой эффект реакции, если известно, что мольная (мо-лярная) теплота парообразования  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{ж})$ ;  $\Delta H = +42,36 \text{ кДж}$ .

*Решение.* Для определения  $\Delta H$  реакции необходимо знать теплоту образования  $C_2H_5OH(ж)$ . Последнюю находим из данных:

$$C_2H_5OH(ж) = C_2H_5OH(г), \Delta H = +42,36 \text{ кДж.}$$

$$+42,36 = -235,31 - \Delta H_{C_2H_5OH(ж)};$$

$$\Delta H_{C_2H_5OH(ж)} = -235,31 - 42,36 = -277,67 \text{ кДж.}$$

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

$$\Delta H_{298} = 2(-393,51) + 3(-285,84) + 277,67 = -1366,87 \text{ кДж.}$$

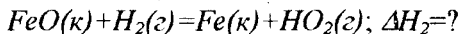
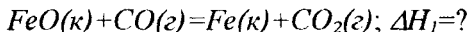
$\Delta H_{f,298}^\circ$ ,  $C_2H_5OH(г)$ ;  $CO_2(г)$ ;  $H_2O(ж)$  находим из табл. 1.

### Контрольные вопросы

1. Вычислите, какое количество теплоты выделится при восстановлении 1 моля  $Fe_2O_3$  металлическим алюминием.

2. Газообразный этиловый спирт  $C_2H_5OH$  можно получить при взаимодействии этилена  $C_2H_4(г)$  и водяных паров. Напишите термохимическое уравнение этой реакции, вычислив ее тепловой эффект.

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

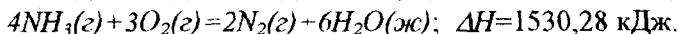
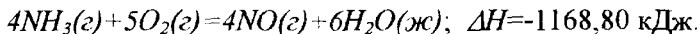


Сравните полученные тепловые эффекты.

4. При взаимодействии газообразных сероводорода и диоксида углерода образуются пары воды и сероуглерод  $CS_2(г)$ . Напишите термохимическое уравнение этой реакции, вычислив ее тепловой эффект.

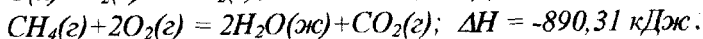
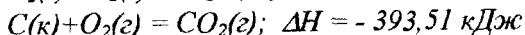
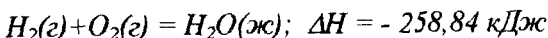
5. Напишите термохимическое уравнение реакции между  $CO(г)$  и водородом, в результате которой образуются  $CH_4(г)$  и  $H_2O(г)$ . Сколько теплоты выделится при этой реакции.

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



7. Кристаллический хлорид аммония образует при взаимодействии газообразных аммиака и хлорида водорода. Напишите термохимическое уравнение этой реакции, вычислив ее тепловой эффект.

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

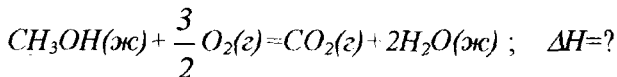


9. Тепловой эффект реакции сгорания жидкого бензола с образованием паров воды и диоксида углерода равен -3135,58 кДж. Составьте термохимическое уравнение этой реакции и вычислите теплоту образования  $\text{C}_6\text{H}_6(\text{ж})$ .

10. Вычислите, сколько теплоты выделится при сгорании 1 моля ацетилена  $\text{C}_2\text{H}_2$ , если продуктами сгорания являются диоксид углерода и пары воды.

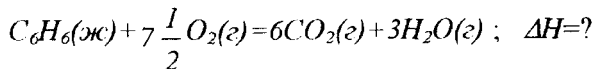
11. При сгорании газообразного аммиака образуются пары воды и оксид азота. Сколько теплоты выделится при этой реакции?

12. Реакция горения метилового спирта выражается термохимическим уравнением



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

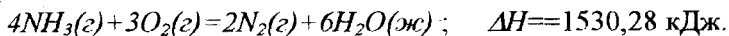
13. Реакция горения бензола выражается термохимическим уравнением



Вычислите тепловой эффект этой реакции, если известно, что мольная теплота парообразования бензола равна +33,9 кДж.

14. Вычислите тепловой эффект и напишите термохимическое уравнение реакции горения 1 моль этана  $C_2H_6(г)$ , в результате которой образуются пары воды и диоксид углерода.

15. Реакция горения аммиака выражается термохимическим уравнением



Вычислите теплоту образования  $NH_3(г)$ .

### Химическое средство Направление самопроизвольного протекания процессов

При решении задач этого раздела см. табл. 1 приложения.

Самопроизвольно могут протекать реакции, сопровождающиеся не только выделением, но и поглощением теплоты.

Реакция, идущая при данной температуре с выделением теплоты, при другой температуре проходит с поглощением теплоты. Здесь проявляется диалектический закон единства и борьбы противоположностей. С одной стороны, система стремится к упорядочению (агрегации), к уменьшению  $H$ ; с другой стороны, система стремится к беспорядку (дезагрегации). Первая тенденция растет с понижением, а вторая - с повышением температуры. Тенденцию к беспорядку характеризует величина, которую называют *энтропией*.

Энтропия  $S$ , так же как внутренняя энергия  $U$ , энтальпия  $H$ , объем  $V$  и др., является свойством вещества, пропорциональным его количеству.  $S$ ,  $U$ ,  $H$ ,  $V$  обладают аддитивными свойствами, т.е. при соприкосновении системы суммируются. Энтропия отражает движение частиц вещества и является *мерой неупорядоченности системы*. Она возрастает с увеличением движения частиц: при нагревании, испарении, плавлении, расширении газа, при ослаблении или разрыве связей между атомами и т.п. Про-

цессы, связанные с упорядоченностью системы: конденсация, кристаллизация, сжатие, упрочнение связей, полимеризация и т.п., - ведут к уменьшению энтропии. Энтропия является функцией состояния, т.е. ее изменение ( $\Delta S$ ) зависит только от начального ( $S_1$ ) и конечного ( $S_2$ ) состояния и не зависит от пути процесса:

$$\Delta S_{x,p} = \sum S_{npo\delta}^{\circ} - \sum S_{ucx}^{\circ};$$

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

Так как энтропия растет с повышением температуры, можно считать, что мера беспорядка  $\approx T \Delta S$ . Энтропия выражается в Дж/(моль·К). Таким образом, движущая сила процесса складывается из двух сил: стремления к упорядочению ( $H$ ) и стремления к беспорядку ( $TS$ ). При  $p = \text{const}$  общую движущую силу процесса, которую обозначают  $\Delta G$ , можно найти из соотношения:

$$\Delta G = (H_2 - H_1) - (TS_2 - TS_1); \Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

Величина  $G$  называется изобарно-изотермическим потенциалом или энергией Гиббса. Итак, мерой химического сродства является убыль энергии Гиббса ( $\Delta G$ ), которая зависит от природы веществ, его количества и от температуры. Энергия Гиббса является функцией состояния, поэтому

$$\Delta G_{x,p} = \sum \Delta G_{обр}^{npo\delta} - \sum \Delta G_{обр}^{ucx}.$$

Самопроизвольно протекающие процессы идут в сторону уменьшения потенциала и, в частности, в сторону уменьшения  $\Delta G$ . Если  $\Delta G < 0$ , процесс принципиально осуществим; если  $\Delta G > 0$ , процесс самопроизвольно проходить не может. Чем меньше  $\Delta G$ , тем сильнее стремление к протеканию данного процесса и тем дальше он от состояния равновесия, при котором  $\Delta G = 0$  и  $\Delta H = T\Delta S$ .

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



В табл.1 приложения приведены значения стандартных энтропий веществ  $S_{298}^{\circ}$  и стандартные энергии Гиббса образования веществ  $\Delta G_f^{\circ}_{298}$ . Стандартные энергии Гиббса образования простых веществ принимают равными нулю, если их агрегатные состояния и модификации устойчивы при стандартных условиях.

**Пример 1.** В каком состоянии энтропия 1 моля вещества больше: в кристаллическом или в парообразном при той же температуре?

*Решение.* Энтропия есть мера неупорядоченности состояния веществ. В кристалле частицы (атомы, ионы) расположены упорядоченно и могут находиться лишь в определенных точках пространства, а для газа таких ограничений нет. Объем 1 моль газа гораздо больше, чем объем 1 моля кристаллического вещества; возможность хаотического движения молекул газа больше. А так как энтропию можно рассматривать как количественную меру хаотичности атомно-молекулярной структуры веществ, то энтропия 1 моля паров больше энтропии 1 моля его кристаллов при одинаковой температуре.

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

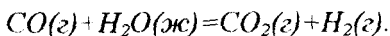


*Решение.* Для ответа на вопрос следует вычислить  $\Delta G_{298}^{\circ}$  прямой реакции. Значения  $\Delta G_f^{\circ}_{298}$  соответствующих веществ приведены в табл. 1 приложения. Зная, что  $\Delta G$  есть функция состояния и что  $\Delta G$  для простых веществ, находящихся в устойчивых при стандартных условиях агрегатных состояниях, равны нулю, находим  $\Delta G_{298}^{\circ}$  процесса:

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

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

**Пример 3.** На основании стандартных теплот образования абсолютных стандартных энтропий веществ (табл.1 приложения) вычислите  $\Delta G_{298}^{\circ}$  реакции, протекающей по уравнению



*Решение.*  $\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$ ;  $\Delta H$ ,  $\Delta S^{\circ}$  - функции состояния, поэтому

$$\Delta H_{x,p}^{\circ} = \sum \Delta H_{\text{прод}}^{\circ} - \sum \Delta H_{\text{исх}}^{\circ}; \quad \Delta S_{x,p}^{\circ} = \sum \Delta S_{\text{прод}}^{\circ} - \sum \Delta S_{\text{исх}}^{\circ};$$

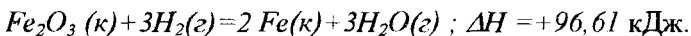
$$\Delta H_{x,p}^{\circ} = (-393,51+0)-(-110,52-285,84)=+2,85 \text{ кДж};$$

$$\Delta S_{x,p}^{\circ} = (213,65+130,59)-(197,91+69,94)=+76,39=0,07639$$

кДж/(моль·К);

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

**Пример 4.** Реакция восстановления  $Fe_2O_3$  протекает по уравнению



Возможна ли эта реакция при стандартных условиях, если изменение энтропии  $\Delta S^{\circ} = 0,1387$  кДж/(моль·К)? При какой температуре начнется восстановление  $Fe_2O_3$ ?

*Решение.* Вычисляем  $\Delta G^{\circ}$  реакции:

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

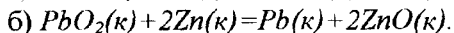
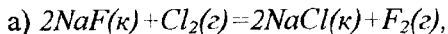
Если  $\Delta G > 0$ , то реакция при стандартных условиях невозможна; наоборот, при этих условиях идет обратная реакция окисления железа (коррозия). Найдем температуру, при которой  $\Delta G = 0$ :

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

Следовательно, при температуре  $\approx 696,5$  К начнется реакция восстановления  $Fe_2O_3$ . Иногда эту температуру называют температурой начала реакции.

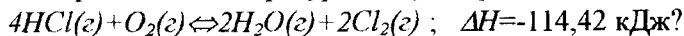
### Контрольные вопросы

16. Вычислите  $\Delta G_{298}^{\circ}$  для следующих реакций:



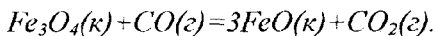
Можно ли получить фтор по реакции (а) и восстановить  $\text{PbO}_2$  цинком по реакции (б)?

17. При какой температуре наступит равновесие системы



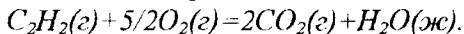
Хлор или кислород в этой системе является более сильным окислителем и при каких температурах?

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



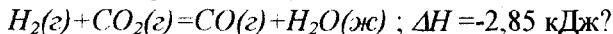
Вычислите  $\Delta G_{298}^{\circ}$  и сделайте вывод о возможности самопроизвольного протекания этой реакции при стандартных условиях. Чему равно  $\Delta S_{298}^{\circ}$  в этом процессе?

19. Реакция горения ацетилена идет по уравнению



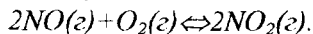
Вычислите  $\Delta G_{298}^{\circ}$  и  $\Delta S_{298}^{\circ}$ . Объясните уменьшение энтропии в результате этой реакции.

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



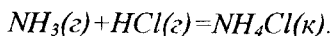
Зная тепловой эффект реакции и абсолютные стандартные энтропии соответствующих веществ, определите  $\Delta G_{298}^{\circ}$  этой реакции.

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



Ответ мотивируйте, вычислив  $\Delta G_{298}^{\circ}$  прямой реакции.

22. Исходя из значений стандартных теплот образования и абсолютных стандартных энтропий соответствующих веществ, вычислите  $\Delta G_{298}^{\circ}$  реакции, протекающей по уравнению

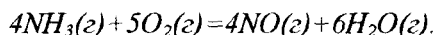


Может ли эта реакция при стандартных условиях идти самопроизвольно?

23. При какой температуре наступит равновесие системы  $CO(g) + 2H_2(g) \rightleftharpoons CH_3OH(g)$ ;  $\Delta H = -128,05$  кДж?

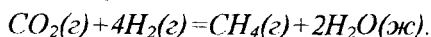
24. При какой температуре наступит равновесие системы  $CH_4(g) + CO_2(g) = 2CO(g) + 2H_2(g)$ ;  $\Delta H = +247,37$  кДж?

25. На основании стандартных теплот образования и абсолютных стандартных энтропий соответствующих веществ вычислите  $\Delta G_{298}^{\circ}$  реакции, протекающей по уравнению



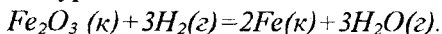
Возможна ли эта реакция при стандартных условиях?

26. На основании стандартных теплот образования и абсолютных стандартных энтропий соответствующих веществ вычислите  $\Delta G_{298}^{\circ}$  реакции, протекающей по уравнению



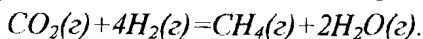
Возможны ли эта реакция при стандартных условиях?

27. Вычислите  $\Delta H^{\circ}$ ,  $\Delta S^{\circ}$  и  $\Delta G_T^{\circ}$  реакции, протекающей по уравнению



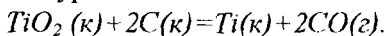
Возможна ли реакция восстановления  $Fe_2O_3$  водородом при температурах 500 и 2000 К?

28. На основании стандартных теплот образования и абсолютных энтропий соответствующих веществ вычислите  $\Delta G_{298}^{\circ}$  реакции, протекающей по уравнению



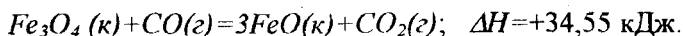
Возможна ли эта реакция при стандартных условиях?

29. Вычислите  $\Delta H^{\circ}$ ,  $\Delta S^{\circ}$  и  $\Delta G_T^{\circ}$  реакции, протекающей по уравнению



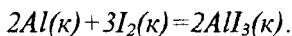
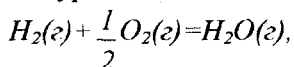
Возможна ли реакция восстановления  $TiO_2$  углеродом при температурах 1000 и 3000 К?

30. Определите, при какой температуре начнется реакция восстановления



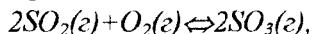
### Химическая кинетика и равновесие

Кинетика - учение о скорости различных процессов, в том числе химических реакций. Критерием принципиальной осуществимости реакций является неравенство  $\Delta G_p$ ,  $T < 0$ . Но это неравенство не является еще полной гарантией фактического течения процесса в данных условиях, не является достаточным для оценки кинетических возможностей реакции. Так,  $\Delta G_{298}^0$ ,  $H_2O(г) = -228,59$  кДж/моль, а  $\Delta G_{298}^0$ ,  $Al_3(к) = -313,8$  кДж/моль и, следовательно, при  $T = 298$  К и  $p = 1,013 \cdot 10^5$  Па возможны реакции, идущие по уравнениям:



Однако эти реакции при стандартных условиях идут только в присутствии катализатора (платины для первой и воды для второй). Катализатор как бы снимает кинетический "тормоз", и тогда проявляется термодинамическая природа вещества. Скорость химических реакций зависит от многих факторов, основные из которых - концентрация (давление) реагентов, температура и действие катализатора. Эти же факторы определяют и достижение равновесия в реагирующей системе.

**Пример 1.** Во сколько раз изменится скорость прямой и обратной реакций в системе



если объем газовой смеси уменьшить в 3 раза? В какую сторону сместится равновесие системы?

*Решение.* Обозначим концентрации реагирующих веществ:  $[SO_2]=a$ ,  $[O_2]=b$ ,  $[SO_3]=c$ . Согласно закону действия масс скорости  $v$  прямой и обратной реакций до изменения объема

$$v_{np} = K a^2 b; \quad v_{обп} = K_1 c^2.$$

После уменьшения объема гомогенной системы в 3 раза концентрация каждого из реагирующих веществ увеличится в 3 раза:  $[SO_2]=3a$ ,  $[O_2]=3b$ ,  $[SO_3]=3c$ . При новых концентрациях скорости  $v'$  прямой и обратной реакций:

$$v'_{np} = K (3a)^2 (3b) = 27 K a^2 b; \quad v'_{обп} = K (3c)^2 = 9 K_1 c^2.$$

Отсюда

$$\frac{v'_{np}}{v_{np}} = \frac{27 K a^2 b}{K a^2 b} = 27; \quad \frac{v'_{обп}}{v_{обп}} = \frac{9 K_1 c^2}{K_1 c^2} = 9.$$

Следовательно, скорость прямой реакции увеличилась в 27 раз, а обратной - только в 9 раз. Равновесие системы сместилось в сторону образования  $SO_3$ .

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

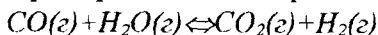
*Решение.* Зависимость скорости химической реакции от температуры определяется эмпирическим правилом Вант-Гоффа:

$$v_{T_2} = v_{T_1} \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}};$$

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

Следовательно, скорость реакции  $v_{T_2}$  при температуре 70°C больше скорости реакции  $v_{T_1}$  при температуре 30°C в 16 раз.

**Пример 3.** Константа равновесия гомогенной системы



при 850°C равна 1. Вычислите концентрации всех веществ при равновесии, если исходные концентрации:  $[CO]_{исх} = 3$  моль/л,  $[H_2O]_{исх} = 2$  моль/л.

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

$$v_{n.p} = K_1 [CO][H_2O]; \quad v_{o.b.p} = K_2 [CO_2][H_2];$$

$$K_p = \frac{K_1}{K_2} = \frac{[CO_2][H_2]}{[CO][H_2O]}.$$

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

$$[CO_2]_p = [H_2]_p = x \text{ моль /л}; \quad [CO]_p = (3-x) \text{ моль /л};$$

$$[H_2O]_p = (2-x) \text{ моль /л}.$$

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

$$1 = \frac{x^2}{(8-x)(2-x)};$$

$$x^2 = 6 - 2x - 3x + x^2; \quad 5x = 6, \quad x = 1,2 \text{ моль /л}.$$

Таким образом, искомые равновесные концентрации:

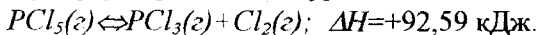
$$[CO_2]_p = 1,2 \text{ моль/л};$$

$$[H_2]_p = 1,2 \text{ моль/л};$$

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

$$[H_2O]_p = 2 - 1,2 = 0,8 \text{ моль /л}.$$

**Пример 4.** Эндотермическая реакция разложения пентахлорида фосфора протекает по уравнению



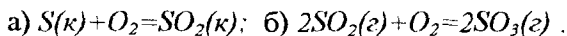
Как надо изменить: а) температуру; б) давление; в) концентрацию, чтобы сместить равновесие в сторону прямой реакции - разложения  $PCl_5$ ?

*Решение.* Смещением или сдвигом химического равновесия называют изменение равновесных концентраций реагирующих веществ в результате изменения одного из условий реакции. Направление, в котором сместилось равновесие, определяется по

принципу Ле Шателье: а) реакция разложения  $PCl_5$  ведет к увеличению объема (из одной молекулы газа образуются две газообразные молекулы), для смещения равновесия в сторону прямой реакции надо уменьшить давление; в) смещение равновесия в указанном направлении можно достигнуть увеличением концентрации  $PCl_5$  и уменьшением концентрации  $PCl_3$  или  $Cl_2$ .

### Контрольные вопросы

31. Окисление серы и ее диоксида протекает по уравнениям:



Как изменятся скорости этих реакций, если объемы каждой из систем уменьшить в 4 раза?

32. Напишите выражение для константы равновесия гомогенной системы  $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ . Как изменится скорость прямой реакции - образование аммиака, если увеличить концентрацию водорода в три раза?

33. Реакция идет по уравнению  $N_2 + O_2 = 2NO$ . Концентрации исходных веществ до начала реакции:  $[N_2] = 0,049$  моль/л;  $[O_2] = 0,01$  моль/л. Вычислите концентрацию этих веществ в момент, когда  $[NO] = 0,005$  моль/л.

34. Реакция идет по уравнению  $N_2 + O_2 = 2NO$ . Концентрации участвующих в ней веществ:  $[N_2] = 0,80$  моль/л;  $[H_2] = 1,5$  моль/л;  $[NH_3] = 0,10$  моль/л. Вычислите концентрацию водорода и аммиака, когда  $[N_2] = 0,5$  моль/л.

35. Реакция идет по уравнению  $H_2 + I_2 = 2HI$ . Константа скорости этой реакции при некоторой температуре равна 0,16. Исходные концентрации реагирующих веществ:  $[H_2] = 0,04$  моль/л;  $[I_2] = 0,05$  моль/л. Вычислите начальную скорость реакции и ее скорость, когда  $[H_2] = 0,03$  моль/л.



36. Вычислите, во сколько раз уменьшится скорость реакции, протекающей в газовой фазе, если понизить температуру от 120 до 80°C. Температурный коэффициент скорости реакции 3.

37. Как изменится скорость реакции, протекающей в газовой фазе при повышении температуры на 60°C, если температурный коэффициент скорости данной реакции 2?

38. В гомогенной системе  $CO + Cl_2 \rightleftharpoons COCl_2$  равновесные концентрации реагирующих веществ:  $[CO] = 0,2$  моль/л;  $[Cl_2] = 0,3$  моль/л;  $[COCl_2] = 1,2$  моль/л. Вычислите константу равновесия системы и исходные концентрации хлора и  $CO$ .

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

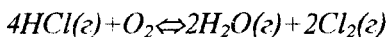
40. В гомогенной газовой системе  $A + 2B \rightleftharpoons C + D$  равновесие установилось при концентрациях:  $[B] = 0,05$  моль/л и  $[C] = 0,02$  моль/л. Константа равновесия системы равна 0,04. Вычислите исходные концентрации веществ  $A$  и  $B$ .

41. Константа скорости реакции разложения  $N_2O$ , протекающей по уравнению  $2N_2O = 2N_2 + O_2$ , равна  $5 \cdot 10^{-4}$ . Начальная концентрация  $N_2O = 6,0$  моль/л. Вычислите начальную скорость реакции и ее скорость, когда разложится 50%  $N_2O$ .

42. Напишите выражение для константы равновесия гетерогенной системы  $C_2O + C \rightleftharpoons CO$ . Как изменится скорость прямой реакции - образования  $CO$ , если концентрацию  $CO_2$  уменьшить в 4 раза? Как следует изменить давление, чтобы повысить выход  $CO$ ?

43. Напишите выражение для константы равновесия гетерогенной системы  $C + H_2O(g) \rightleftharpoons CO + H_2$ . Как следует изменить концентрацию и давление, чтобы сместить равновесие в сторону обратной реакции - образования водяных паров?

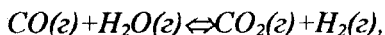
44. Равновесие гомогенной системы



установилось при следующих концентрациях реагирующих веществ:  $[HCl]_p = 0,20$  моль/л;  $[O_2]_p = 0,32$  моль/л;  $[H_2O]_p = 0,14$

моль/л;  $[Cl_2]_p = 0,14$  моль/л. Вычислите исходные концентрации хлороводорода и кислорода.

45. Вычислите константу равновесия для гомогенной системы



если равновесные концентрации реагирующих веществ:  $[CO]_p = 0,004$  моль/л;  $[CO_2]_p = 0,016$  моль/л;  $[H_2O]_p = 0,064$  моль/л;  $[H_2]_p = 0,016$  моль/л. Чему равны исходные концентрации воды и  $CO$ ?

46. Константа равновесия гомогенной системы

$CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$  при некоторой температуре равна 1. Вычислите равновесные концентрации всех реагирующих веществ, если исходные концентрации:  $[CO]_{исх} = 0,10$  моль/л;  $[H_2O]_{исх} = 0,40$  моль/л.

47. Константа равновесия гомогенной системы  $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$  при некоторой температуре равна 1. Равновесные концентрации водорода и аммиака соответственно равны 0,2 и 0,08 моль/л. Вычислите равновесную и исходную концентрацию азота.

48. При некоторой температуре равновесие гомогенной системы  $2NO + O_2 \rightleftharpoons 2NO_2$  установилось при следующих концентрациях реагирующих веществ:  $[NO]_p = 0,2$  моль/л;  $[O_2]_p = 0,1$  моль/л;  $[NO_2]_p = 0,1$  моль/л. Вычислите константу равновесия и исходную концентрацию  $NO$  и  $O_2$ .

49. Почему при изменении давления смещается равновесие системы  $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$  и не смещается равновесие системы  $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$ ? Ответ мотивируйте на основании расчета скорости прямой и обратной реакций в этих системах до и после изменения давления. Напишите выражения для констант равновесия каждой из данных систем.

50. Исходные концентрации  $[NO]_{исх}$  и  $[Cl_2]_{исх}$  в гомогенной системе  $2NO + Cl_2 \rightleftharpoons 2NOCl$  составляют соответственно 0,5 и 0,2 моль/л. Вычислите константу равновесия, если к моменту наступления равновесия прореагировало 20%  $NO$ .

## Способы выражения концентрации раствора

Концентрацией раствора называется содержание растворенного вещества в определенной массе или известном объеме раствора (растворителя).

**Пример 1.** Вычислите: а) процентную ( $C\%$ ); б) молярную ( $C_M$ ); в) эквивалентную ( $C_n$ ); г) молярную ( $C_M$ ) концентрации раствора  $H_3PO_4$ , полученного при растворении 18 г кислоты в 282 см<sup>3</sup> воды, если плотность его 1,031 г/см<sup>3</sup>. Чему равен титр  $T$  этого раствора?

*Решение.* а) массовая процентная концентрация показывает число граммов (единиц массы) вещества, содержащееся в 100 г (единиц массы) раствора. Массу 282 см<sup>3</sup> воды можно принять равной 282 г, а масса полученного раствора 18+282=300 г и, следовательно,

$$\frac{300 - 18}{100 - C\%} \quad C\% = \frac{100 \cdot 18}{300} = 6\% ;$$

б) мольно-объемная концентрация (молярность) показывает число молей растворенного вещества, содержащихся в 1 л раствора. Масса 1 л раствора 1031 г. Массу кислоты в литре раствора находим из соотношения

$$\frac{300 - 18}{1031 - x} \quad x = \frac{1031 \cdot 18}{300} = 61,86 .$$

Молярность раствора получаем делением числа граммов  $H_3PO_4$  в 1 л раствора на молярную массу  $H_3PO_4$  (97,99 г/моль):

$$C_M = 61,86/97,99 = 0,63 M;$$

в) эквивалентная концентрация (нормальность) показывает число эквивалентов растворенного вещества, содержащихся в 1 л раствора.

Эквивалентная масса  $H_3PO_4 = M/3 = 97,99/3 = 32,66$  г/моль, поэтому  $C_n = 61,86/32,66 = 1,89$  н.;

г) мольно-массовая концентрация (моляльность) показывает число молей растворенного вещества, содержащихся в 1000 г растворителя. Массу  $H_3PO_4$  в 1000 г растворителя находим из соотношения

282 - 18

$$x = \frac{1000 \cdot 18}{282} = 68,83$$

1000 - x

Отсюда  $C_M = 63,83/97,99 = 0,65$  м.

Титром раствора называется число граммов растворенного вещества в 1 см<sup>3</sup> (мл) раствора. Так как в 1 л раствора содержится 61,86 г кислоты, то  $T = 61,86/1000 = 0,06186$  г/см<sup>3</sup>.

Зная нормальность раствора и эквивалентную массу ( $m_{\text{э}}$ ) растворенного вещества, титр легко найти по формуле

$$T = C_n m_{\text{э}} / 1000.$$

**Пример 2.** На нейтрализацию 50 см<sup>3</sup> раствора кислоты израсходовано 25 см<sup>3</sup> 0,5 н. раствора щелочи. Чему равна нормальность кислоты?

*Решение.* Так как вещества взаимодействуют между собой в эквивалентных соотношениях, то растворы равной нормальности реагируют в равных объемах. При разных нормальностях объемы растворов реагирующих веществ обратно пропорциональны их нормальностям, т.е.

$$V_1/V_2 = C_{n2}/C_{n1} \quad \text{или} \quad V_1 C_{n1} = V_2 C_{n2}.$$

$$50 C_{n1} = 25 \cdot 0,5, \quad \text{откуда} \quad C_{n1} = 25 \cdot 0,5 / 50 = 0,25 \text{ н.}$$

**Пример 3.** К 1 л 10% раствора KOH (пл. 1,092 г/см<sup>3</sup>) прибавили 0,5 л 5% раствора KOH (пл. 1,045 г/см<sup>3</sup>). Объем смеси довели до 2 л. Вычислите молярную концентрацию полученного раствора.

*Решение.* Масса одного литра 10% раствора KOH 1092 г. В этом растворе содержится  $1092 \cdot 10/100 = 109,2$  г KOH. Масса 0,5 л 5% раствора  $1045 \cdot 0,5 = 522,5$  г. В этом растворе содержится  $522,5 \cdot 5/100 = 26,125$  г KOH.

В общем объеме полученного раствора (2 л) содержание  $C_M = 135,325/2 \cdot 56,1 = 1,2$  М, где 56,1 г/моль - мольная масса KOH.

**Пример 4.** Какой объем 96% кислоты плотностью 1,84 г/см<sup>3</sup> потребуется для приготовления 3 л 0,4 н. раствора?

*Решение.* Эквивалентная масса  $H_2SO_4 = M/2 = 98,08/2 = 49,04$  г/моль. Для приготовления 3 л 0,4 н. раствора требуется  $49,04 \cdot 0,4 \cdot 3 = 58,848$  г  $H_2SO_4$ . Масса 1 см<sup>3</sup> 96% кислоты 1,84 г. В этом растворе содержится  $1,84 \cdot 96/100 = 1,766$   $H_2SO_4$ .

Следовательно, для приготовления 3 л 0,4 н. раствора надо взять  $58,848:1,766=33,32 \text{ см}^3$  этой кислоты.

### Контрольные вопросы

51. Вычислите молярную и эквивалентную концентрации 20% раствора хлорида кальция плотностью  $1,178 \text{ г/см}^3$ .

52. Чему равна нормальность 30% раствора  $\text{NaOH}$  плотностью  $1,328 \text{ г/см}^3$ ? К 1 л этого раствора прибавили 5 л воды. Вычислите процентную концентрацию полученного раствора.

53. К 3 л 10% раствора  $\text{HNO}_3$  плотность  $1,054 \text{ г/см}^3$  прибавили 5 л 2% раствора той же кислоты плотностью  $1,009 \text{ г/см}^3$ . Вычислите процентную и молярную концентрацию полученного раствора, объем которого равен 8 л.

54. Вычислите эквивалентную и молярную концентрации 20,8% раствора  $\text{HNO}_3$  плотностью  $1,12 \text{ г/см}^3$ . Сколько граммов кислоты содержится в 4 л этого раствора?

55. Вычислите молярную, эквивалентную и моляльную концентрации 16% раствора хлорида алюминия плотностью  $1,149 \text{ г/см}^3$ .

56. Сколько и какого вещества останется в избытке, если к  $75 \text{ см}^3$  0,3 н. раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  прибавить  $125 \text{ см}^3$  0,2 н. раствора  $\text{KOH}$ ?

57. Для осаждения в виде  $\text{AgCl}$  всего серебра, содержащегося в  $100 \text{ см}^3$  раствора  $\text{AgNO}_3$ , потребовалось  $50 \text{ см}^3$  0,2 н. раствора  $\text{HCl}$ . Какова нормальность раствора  $\text{AgNO}_3$ ? Какая масса  $\text{AgCl}$  выпала в осадок?

58. Какой объем 20,01% раствора  $\text{HCl}$  (пл.  $1,100 \text{ г/см}^3$ ) требуется для приготовления 1 л 10,17% раствора (пл.  $1,050 \text{ г/см}^3$ )?

59. Смешали  $10 \text{ см}^3$  10% раствора  $\text{HNO}_3$  (пл.  $1,056 \text{ г/см}^3$ ) и  $100 \text{ см}^3$  30% раствора  $\text{HNO}_3$  (пл.  $1,184 \text{ г/см}^3$ ). Вычислите процентную концентрацию полученного раствора.

60. Какой объем 50% раствора  $\text{KOH}$  (пл.  $1,538 \text{ г/см}^3$ ) требуется для приготовления 3 л 6% раствора (пл.  $1,048 \text{ г/см}^3$ )?

## Свойства растворов

**Пример 1.** Вычислите температуры кристаллизации и кипения 2% водного раствора глюкозы  $C_6H_{12}O_6$ .

*Решение.* По закону Рауля понижение температуры кристаллизации и повышение температуры кипения раствора ( $\Delta t$ ) по сравнению с температурами кристаллизации и кипения растворителя выражаются уравнением

$$\Delta t = K \frac{m \cdot 1000}{M m_1}, \quad (3)$$

где  $K$  - криоскопическая или эбуллиоскопическая константа. Для воды они соответственно равны  $1,86$  и  $0,52^\circ$ ;  $m$ ,  $m_1$  - масса растворителя, а  $M$  - соответственно масса растворенного вещества и его молярная масса.

Понижение температуры кристаллизации 2% раствора  $C_6H_{12}O_6$  находим из формулы (3):

$$\Delta t = 1,86 \frac{2 \cdot 1000}{180 \cdot 98} = 0,21^\circ.$$

Вода кристаллизуется при  $0^\circ C$ , следовательно, температуры кристаллизации раствора  $0 - 0,21 = -0,21^\circ C$ .

Из формулы (3) находим и повышение температуры кипения 2% раствора:

$$\Delta t = 0,52 \frac{2 \cdot 1000}{180 \cdot 98} = 0,06^\circ.$$

Вода кипит при  $100^\circ C$ , следовательно, температура кипения этого раствора  $100 + 0,06 = 100,06^\circ C$ .

**Пример 2.** Раствор, содержащий  $1,22$  г бензойной кислоты  $C_6H_5COOH$  в  $100$  г сероуглерода, кипит при  $46,529^\circ C$ . Температура кипения сероуглерода  $46,3^\circ C$ . Вычислите эбуллиоскопическую константу сероуглерода.

*Решение.* Повышение температуры кипения  $\Delta t = 46,529 - 46,3 = 0,229^\circ$ . Молярная масса бензойной кислоты  $122$  г/моль. Из формулы (3) находим эбуллиоскопическую константу:

$$K_{эб} = \frac{\Delta t M m_1}{m \cdot 1000} = \frac{0,229 \cdot 122 \cdot 100}{1,22 \cdot 1000} = 2,29^\circ.$$

**Пример 3.** Раствор, содержащий 11,04 г глицерина в 800 г воды, кристаллизуется при  $-0,279^{\circ}\text{C}$ . Вычислите мольную массу глицерина.

*Решение.* Температура кристаллизации чистой воды  $0^{\circ}\text{C}$ , следовательно, понижение температуры кристаллизации  $\Delta t = 0 - (-0,279) = 0,279^{\circ}$ . Масса глицерина  $m(z)$ , приходящаяся на 1000 г воды,

$$m = \frac{11,4 \cdot 1000}{800} = 13,8.$$

Подставляя в уравнение

$$M = K \frac{m}{\Delta t} \quad (4)$$

данные, вычисляем мольную массу глицерина

$$M = \frac{1,86 \cdot 13,8}{0,279} = 92 \text{ г/моль}.$$

**Пример 4.** Вычислите процентную концентрацию водного раствора мочевины  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ , зная, что температура кристаллизации этого раствора равна  $-0,465^{\circ}\text{C}$ .

*Решение.* Температура кристаллизации чистой воды  $0^{\circ}\text{C}$ , следовательно,  $\Delta t = 0 - (-0,465) = 0,465^{\circ}$ . Мольная масса мочевины 60 г/моль. Находим массу  $m(z)$  растворенного вещества, приходящуюся на 1000 г воды, из формулы (4):

$$m = \frac{\Delta t M}{K} = \frac{0,465 \cdot 60}{1,86} = 15.$$

Общая масса раствора, содержащего 15 г мочевины, составляет  $1000 + 15 = 1015$  г. Процентное содержание мочевины в данном растворе находим из соотношения:

в 1015 г раствора - 15 г вещества

100

- x

x=1,48%.

### Контрольные вопросы

61. Раствор, содержащий 0,512 г неэлектролита в 100 г бензола, кристаллизуется при  $5,296^{\circ}\text{C}$ . Температура кристалли-

зации бензола  $5,5^{\circ}\text{C}$ . Криоскопическая константа  $5,1^{\circ}$ . Вычислите мольную массу растворенного вещества.

62. Вычислите температуру кристаллизации раствора мочевины  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ , содержащего 5 г мочевины в 150 г воды. Криоскопическая константа воды  $1,86^{\circ}$ .

63. Раствор, содержащий 3,04 г камфоры  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$  в 100 г бензола, кипит при  $80,714^{\circ}\text{C}$ . Температура кипения бензола  $80,2^{\circ}\text{C}$ . Вычислите эбуллиоскопическую константу бензола.

64. Вычислите мольную массу неэлектролита, зная, что раствор, содержащий 2,25 г этого вещества в 250 г воды, кристаллизуется при  $-0,279^{\circ}\text{C}$ . Криоскопическая константа воды  $1,86^{\circ}$ .

65. Раствор, содержащий 25,65 г некоторого неэлектролита в 300 г воды, кристаллизуется при  $-0,465^{\circ}\text{C}$ . Вычислите мольную массу растворенного вещества. Криоскопическая константа воды  $1,86^{\circ}$ .

66. Вычислите криоскопическую константу уксусной кислоты, зная, что раствор, содержащий 4,25 г антрацена  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$  в 100 г уксусной кислоты, кристаллизуется при  $15,718^{\circ}\text{C}$ . Температура кристаллизации уксусной кислоты  $16,65^{\circ}\text{C}$ .

67. При растворении 4,86 г серы в 60 г бензола температура кипения его повысилась на  $0,81^{\circ}$ . Сколько атомов содержит молекула серы в этом растворе. Эбуллиоскопическая константа бензола  $2,57^{\circ}$ .

68. Температура кристаллизации раствора, содержащего 66,3 г некоторого неэлектролита в 500 г воды, равна  $-0,558^{\circ}\text{C}$ . Вычислите мольную массу растворенного вещества. Криоскопическая константа воды  $1,86^{\circ}$ .

69. Какую массу анилина  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  следует растворить в 50 г этилового эфира, чтобы температура кипения раствора была выше температуры кипения этилового эфира на  $0,53^{\circ}$ . Эбуллиоскопическая константа этилового эфира  $2,12^{\circ}$ .

70. Вычислите температуру кристаллизации 2% раствора этилового спирта  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Криоскопическая константа воды  $1,86^{\circ}$ .



## Ионно-молекулярные (ионные) реакции обмена

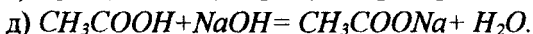
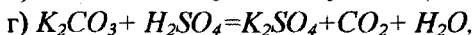
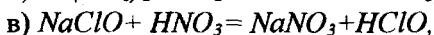
При решении задач этого раздела см.табл.2,3,4 приложения.

Ионно-молекулярные или просто ионные уравнения реакции обмена отражают состояние электролита в растворе. В этих условиях сильные растворимые электролиты, поскольку они полностью диссоциированы, записывают в виде ионов, а слабые электролиты, малорастворимые и газообразные вещества записывают в молекулярной форме.

В ионно-молекулярном уравнении одинаковые ионы из обеих его частей исключаются. При составлении ионно-молекулярных уравнений следует помнить, что сумма электрических зарядов в левой части уравнения должна быть равна сумме электрических зарядов в правой части уравнения.

**Пример 1.** Написать ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия между водными растворами следующих веществ: а)  $HCl$  и  $NaOH$ ; б)  $Pb(NO_3)_2$  и  $Na_2S$ ; в)  $NaClO$  и  $HNO_3$ ; г)  $K_2CO_3$  и  $H_2SO_4$ ; д)  $CH_3COOH$  и  $NaOH$ .

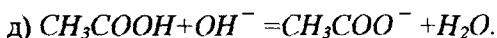
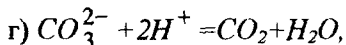
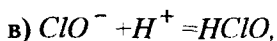
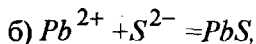
*Решение.* Запишем уравнения взаимодействия указанных веществ в молекулярном виде:



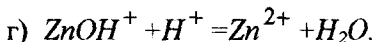
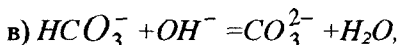
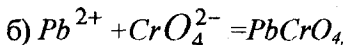
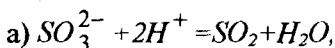
Отметим, что взаимодействие этих веществ возможно, ибо в результате происходит связывание ионов с образованием слабых электролитов ( $H_2O$ ,  $HClO$ ), осадка ( $PbS$ ), газа ( $CO_2$ ).

В реакции (д) два слабых электролита, но так как реакции идут в сторону большего связывания ионов и вода - более слабый электролит, чем уксусная кислота, равновесие реакции смещено в сторону образования воды. Исключив одинаковые ионы из обеих частей равенств а)  $Na^+$  и  $Cl^-$ ; б)  $Na^+$  и  $NO_3^-$ ; в)  $Na^+$  и  $NO_3^-$ ;

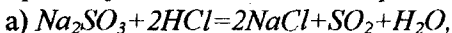
г)  $K^+$  и  $SO_4^{2-}$ ; д)  $Na^+$ , получаем ионно-молекулярные уравнения соответствующих реакций:



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



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

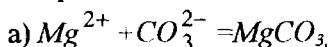


### Контрольные вопросы

71. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между: а)  $NaHCO_3$  и  $NaOH$ ; б)  $K_2SiO_3$  и  $HCl$ ; в)  $BaCl_2$  и  $Na_2SO_4$ .

72. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между: а)  $K_2S$  и  $HCl$ ; б)  $FeSO_4$  и  $(NH_4)_2S$ ; в)  $Cr(OH)_3$  и  $KOH$ .

73. Составьте по три молекулярных уравнений реакций, которые выражаются ионно-молекулярными уравнениями:

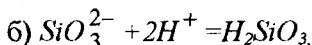
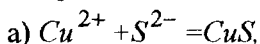


74. Какие из веществ:  $Al(OH)_3$ ;  $H_2SO_4$ ;  $Ba(OH)_2$  - будут взаимодействовать с гидроксидом калия? Выразите эти реакции молекулярными и ионно-молекулярными уравнениями.

75. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакции взаимодействия в растворах между: а)  $KHCO_3$  и  $H_2SO_4$ ; б)  $Zn(OH)_2$  и  $NaOH$ ; в)  $CaCl_2$  и  $AgNO_3$ .

76. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакции взаимодействия в растворах между: а)  $CuSO_4$  и  $H_2S$ ; б)  $BaCO_3$  и  $HNO_3$ ; в)  $FeCl_3$  и  $KOH$ .

77. Составьте по три молекулярных уравнения реакций, которые выражаются ионно-молекулярными уравнениями:



78. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между: а)  $Sn(OH)_2$  и  $HCl$ ; б)  $BeSO_4$  и  $KOH$ ; в)  $NH_4Cl$  и  $Ba(OH)_2$ .

79. Какое из веществ:  $KHCO_3$ ,  $CH_3COOH$ ,  $NiSO_4$ ,  $Na_2S$  - взаимодействует с раствором серной кислоты? Запишите молекулярные и ионно-молекулярные уравнения этих реакций.

80. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия в растворах между: а)  $AgNO_3$  и  $K_2CrO_4$ ; б)  $Pb(NO_3)_2$  и  $KI$ ; в)  $CdSO_4$  и  $Na_2S$ .

### Ионное произведение воды

Вода является очень слабым электролитом, диссоциирующим по уравнению:  $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$  или схематично:  $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$ . Константа диссоциации воды имеет следующее выражение:

$$K_{\text{д}, \text{H}_2\text{O}} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} \text{ и при } 22^\circ\text{C} \text{ равна } 1,86 \cdot 10^{-16}.$$

Поскольку вода очень слабый электролит, концентрация недиссоциированных молекул может быть принята равной общему количеству молей воды в 1 л, т.е.  $[\text{H}_2\text{O}] = 1000 : 18 = 55,56$ . Тогда

$$K_{\text{д}, \text{H}_2\text{O}} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{55,56} = 1,8 \cdot 10^{-16},$$

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 \approx 10^{-14}.$$

Произведение  $[\text{H}^+][\text{OH}^-]$  называется ионным произведением воды  $K_w$ . При температуре  $22^\circ\text{C}$ , оно приблизительно равно  $10^{-14}$  и возрастает с увеличением температуры.

В чистой воде и в любом водном растворе произведение концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов есть величина постоянная. В зависимости от соотношения концентрации  $[\text{H}^+]$  и  $[\text{OH}^-]$  реакция среды может быть нейтральной, кислой или щелочной.

В нейтральной среде  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ ;

В кислой среде  $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$ ;  $[\text{H}^+] > 10^{-7}$ ;

В щелочной среде  $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$ ;  $[\text{H}^+] < 10^{-7}$ .

На практике для характеристики кислотности среды обычно используют величину отрицательного десятичного логарифма концентрации водородных ионов, которую называют водородным показателем  $pH$ .  $pH = -\lg[\text{H}^+]$ . Прологарифмируем ионное произведение воды  $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$ :

$$\lg[\text{H}^+] + \lg[\text{OH}^-] = -14;$$

$$-\lg[\text{H}^+] - \lg[\text{OH}^-] = 14.$$

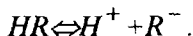
$pH = -\lg[\text{H}^+]$ , а  $-\lg[\text{OH}^-] = pOH$ , поэтому  $pH + pOH = 14$ .

Тогда для нейтральной среды  $pH = -\lg 10^{-7} = 7$ ,

для кислой среды  $[\text{H}^+] > 10^{-7}$ , а  $pH < 7$ ,

для щелочной среды  $[\text{H}^+] < 10^{-7}$ , а  $pH > 7$ .

Индикаторы - вещества, изменяющие окраску среды в зависимости от  $pH$ . Индикаторы обычно представляют собой слабые кислоты или основания. Так, фенолфталеин представляет собой слабую органическую кислоту  $HR$ , диссоциирующую в водном растворе по схеме:



бесцветный                      малиновый

При добавлении щелочи равновесие сильно смещается вправо, что приводит к появлению малиновой окраски раствора. Поэтому фенолфталеин в щелочной среде - малиновый. При добавлении кислоты равновесие смещается влево - раствор обесцвечивается. Более точно  $pH$  среды можно определить с помощью  $pH$ -метра.

### Гидролиз солей

Химическое обменное взаимодействие ионов растворенной соли с водой, приводящее к образованию слабодиссоциирующих продуктов (молекул слабых кислот или оснований, анионов кислых или катионов основных солей) и сопровождающееся изменением  $pH$  среды, называется *гидролизом*.

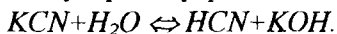
**Пример 1.** составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей: а)  $KCN$ , б)  $Na_2CO_3$ , в)  $ZnSO_4$ . Определите реакцию среды растворов этих солей.

*Решение.* а) Цианид калия  $KCN$  - соль слабой одноосновной кислоты (см.табл.2)  $HCN$  и сильного основания  $KOH$ .

При растворении в воде молекулы  $KCN$  полностью диссоциируют на катионы  $K^+$  и анионы  $CN^-$ . Катионы  $K^+$  не могут связывать ионы  $OH^-$  воды, так как  $KOH$  - сильный электролит. Анионы же  $CN^-$  связывают ионы  $H^+$  воды, образуя молекулы слабого электролита  $HCN$ . Соль гидролизуеться, как говорят, по аниону. Ионно-молекулярное уравнение гидролиза

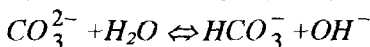


или в молекулярной форме

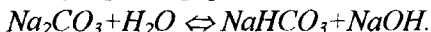


В результате гидролиза в растворе появляется некоторый избыток ионов  $OH^-$ , поэтому раствор  $KCN$  имеет щелочную реакцию ( $pH > 7$ ).

б) карбонат натрия  $Na_2CO_3$  - соль слабой многоосновной кислоты и сильного основания. В этом случае анионы соли  $CO_3^{2-}$ , связывая водородные ионы воды, образуют анионы кислотной соли  $HCO_3^-$ , а не молекулы  $H_2CO_3$ , так как ионы  $HCO_3^-$  диссоциируют гораздо труднее, чем молекулы  $H_2CO_3$ . В обычных условиях гидролиз идет по первой ступени. Соль гидролизуется по аниону. Ионно-молекулярное уравнение гидролиза

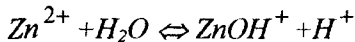


или в молекулярной форме

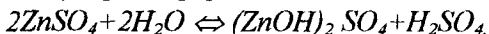


В растворе появляется избыток ионов  $OH^-$ , поэтому раствор  $Na_2CO_3$  имеет щелочную реакцию ( $pH > 7$ ).

в) сульфат цинка  $ZnSO_4$  - соль слабого многокислотного основания  $Zn(OH)_2$  и сильной кислоты  $H_2SO_4$ . В этом случае катионы  $Zn^{2+}$  связывают гидроксильные группы  $ZnOH^+$ . Образование молекул  $Zn(OH)_2$  не происходит, так как ионы  $ZnOH^+$  диссоциируют гораздо труднее, чем молекулы  $Zn(OH)_2$ . В обычных условиях гидролиз идет по первой ступени. Соль гидролизуется по катиону. Ионно-молекулярное уравнение гидролиза



или в молекулярной форме



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

81. Какие из солей  $Al_2(SO_4)_3$ ,  $K_2S$ ,  $Pb(NO_3)_2$ ,  $KCl$  подвергаются гидролизу? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза соответствующих солей. Какое значение  $pH$  ( $>7$   $<$ ) имеют растворы этих солей?

82. Какое значение  $pH$  ( $>7$ ) имеют растворы солей  $Na_2S$ ,  $AlCl_3$ ,  $NiSO_4$ ? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза этих солей.

83. Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей  $Pb(NO_3)_2$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $Fe_2(SO_4)_3$ . Какое значение  $pH$  ( $>7$ ) имеют растворы этих солей?

84. Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей  $CH_3COOK$ ,  $ZnSO_4$ ,  $Al(NO_3)_3$ . Какое значение  $pH$  ( $>7$ ) имеют растворы этих солей?

85. Какое значение  $pH$  ( $>7$ ) имеют растворы солей  $Na_3PO_4$ ,  $K_2S$ ,  $CuSO_4$ ? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза этих солей.

86. Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей  $CuCl_2$ ,  $Cs_2CO_3$ ,  $Cr(NO_3)_3$ . Какое значение  $pH$  ( $>7$ ) имеют растворы этих солей?

87. Какие из солей  $RbCl$ ,  $Cr_2(SO_4)_3$ ,  $Ni(NO_3)_2$ ,  $Na_2SO_3$  подвергаются гидролизу? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза соответствующих солей. Какое значение  $pH$  ( $>7$ ) имеют растворы этих солей?

88. Какая из двух солей при равных условиях в большей степени подвергается гидролизу:  $Na_2CO_3$  или  $Na_2SO_3$ ;  $FeCl_3$  или  $FeCl_2$ ? Почему? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза этих солей.

89. Какое значение  $pH$  ( $>7$ ) имеют растворы следующих солей:  $K_3PO_4$ ,  $Pb(NO_3)_2$ ,  $Na_2S$ ? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза этих солей.

90. Какие из солей  $K_2CO_3$ ,  $FeCl_3$ ,  $K_2SO_4$ ,  $ZnCl_2$  подвергаются гидролизу? Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза соответствующих солей. Какое значение  $pH$  ( $>7$ ) имеют растворы этих солей?

## Строение атома

**Пример 1.** Что такое квантовые числа? Какие значения они могут принимать?

*Решение.* Движение электрона в атоме носит вероятностный характер. Околоядерное пространство, в котором с наибольшей вероятностью (0,9-0,95) может находиться электрон, называется атомной орбиталью (АО). Атомная орбиталь, как любая геометрическая фигура, характеризуется тремя параметрами (координатами), получившими название квантовых чисел ( $n$ ,  $l$ ,  $m_l$ ). Квантовые числа принимают не любые, а определенные, дискретные (прерывные) значения. Соседние значения квантовых чисел различаются на единицу. Квантовые числа определяют размер ( $n$ ), форму ( $l$ ) и ориентацию ( $m_l$ ) атомной орбитали в пространстве. Занимая ту или иную атомную орбиталь, электрон образует электронное облако, которое у электронов одного и того же атома может иметь различную форму (рис. 1).

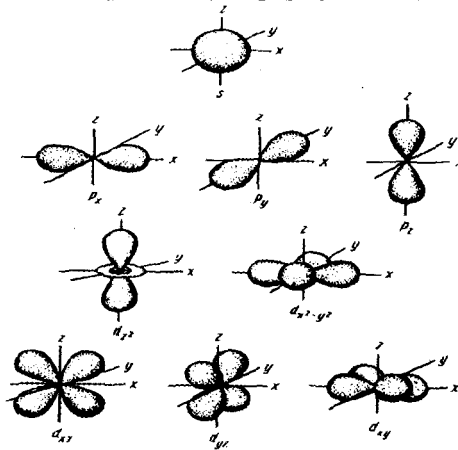


Рис. 1. Формы  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -электронных облаков (орбиталей)

Формы электронных облаков аналогичны АО. Их также называют электронными или атомными орбитальями. Электронное состояние характеризуется четырьмя квантовыми числами ( $n$ ,  $l$ ,  $m_l$  и  $m_s$ ). Эти квантовые числа связаны с физическими свойствами электрона: число  $n$  (главное квантовое число) характеризует энер-



гетический (квантовый) уровень электрона; число  $l$  (орбитальное) - момент количества движения (энергетический подуровень), число  $m_l$  (магнитное) - магнитный момент,  $m_s$  - спин. Спин электрона возникает за счет вращения его вокруг собственной оси. Электроны в атоме должны отличаться хотя бы одним квантовым числом (принцип Паули), поэтому в АО могут находиться не более двух электронов, отличающихся своими спинами ( $m_s = \pm 1/2$ ). В табл. 1 приведены значения и обозначения квантовых чисел, а также число электронов на соответствующем энергетическом уровне и подуровне.

Значения квантовых чисел и максимальное число электронов на квантовых уровнях и подуровнях

Таблица 3

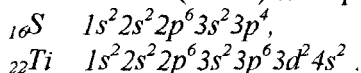
Квантовый				Магнитное квантовое число $m_l$		Число квантовых состояний (орбиталей)		Максимальное число электронов	
уровень		подуровень				в подуровне $(2l+1)$	в уровне $n^2$	в подуровне $2(2l+1)$	в уровне $2n^2$
обозначение	главное квантовое число $n$	обозначение	орбитальное квантовое число $l$						
<i>K</i>	1	<i>s</i>	0	0		1	1	2	2
<i>L</i>	2	<i>s</i>	0	0		1	4	2	8
		<i>p</i>	1	-1	0 +1	3		6	
<i>M</i>	3	<i>s</i>	0	0		1		2	
		<i>p</i>	1	-1	0 +1 +2	3	9	6	18
		<i>d</i>	2	-2 -1	0 +1	5		10	
<i>N</i>	4	<i>s</i>	0	0		1		2	
		<i>p</i>	1	-1	0 +1 +2	3		6	
		<i>d</i>	2	-2 -1	0 +1	5	16	10	32
		<i>f</i>	3	-3 -2 -1	0 +1	7		14	
				+2 +3					

**Пример 2.** Составьте электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 16 и 22. Покажите распределение электронов этих атомов по квантовым (энергетическим) ячейкам.

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

$1s \rightarrow 2s \rightarrow 2p \rightarrow 3s \rightarrow 3p \rightarrow 4s \rightarrow 3d \rightarrow 4p \rightarrow 5s \rightarrow 4d \rightarrow 5p \rightarrow 6s \rightarrow (5d^1) \rightarrow 4f \rightarrow 5d \rightarrow 6p \rightarrow 7s \rightarrow (6d^{1-2}) \rightarrow 5f \rightarrow 6d \rightarrow 7p.$

Так как число электронов в атоме того или иного элемента равно его порядковому номеру в таблице Менделеева, то для элементов №16 и 22 (титан) электронные формулы имеют вид:




Электронная структура атома может быть изображена также в виде схем

размещения электронов в квантовых (энергетических) ячейках,

которые являются схематическим изображением атомных орбиталей (АО).

Квантовую ячейку обозначают в виде прямоугольника

, кружка или линейки

, а электроны в этих ячейках обозначают  орбиталями. В каждой квантовой ячейке может

быть не более двух электронов с противоположными спинами

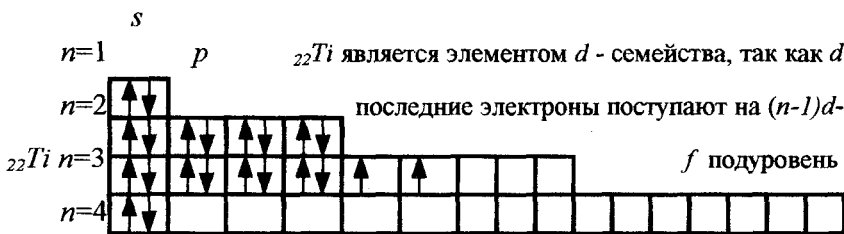
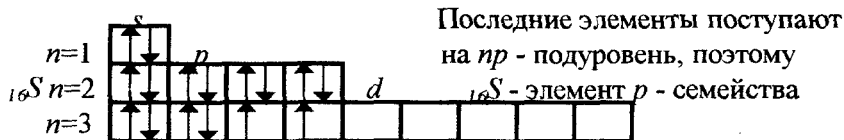


. В данном пособии применяют прямоугольники.

Орбитали данного подуровня заполняются сначала

по одному

электрону с одинаковыми спинами, а затем двумя электронами с противоположными спинами (правило Хунда):



### Контрольные вопросы

91. Напишите электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 9 и 28. Покажите распределение электронов этих атомов по квантовым ячейкам. К какому электронному семейству относится каждый из этих элементов?

92. Напишите электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 16 и 26. Распределите электроны этих атомов по квантовым ячейкам. К какому электронному семейству относится каждый из этих элементов?

93. Какое максимальное число электронов могут занимать  $s$ -,  $p$ -,  $d$ - и  $f$ -орбитали данного энергетического уровня? Почему? Напишите электронную формулу атома элемента с порядковым номером 31.

94. Напишите электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 25 и 34. К какому электронному семейству относится каждый из этих элементов?

95. Какие орбитали атомов заполняются электронами раньше:  $4s$  или  $3d$ ;  $5s$  или  $4p$ ? Почему? Напишите электронную формулу атома элемента с порядковым номером 21.

96. Какие орбитали атома заполняются электронами раньше:  $4d$  или  $5s$ ;  $6s$  или  $5p$ ? Почему? Напишите электронную формулу атома элемента с порядковым номером 43.

97. Напишите электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 14 и 40. Сколько свободных  $d$ -орбиталей у атомов последнего элемента?

98. Напишите электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 15 и 28. Чему равен максимальный спин  $p$ -электронов у атомов первого и  $d$ -электронов у атомов второго элемента?

99. Напишите электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 21 и 23. Сколько свободных  $d$ -орбиталей в атомах этих элементов?

100. Сколько и какие значения может принимать магнитное квантовое число  $m_l$  при орбитальном числе  $l=0, 1, 2$  и  $3$ ? Какие элементы в периодической системе называют  $s$ -,  $p$ -,  $d$ - и  $f$ -элементами? Приведите примеры.

## Периодическая система элементов Д.И.Менделеева

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

*Решение.* Высшую степень окисления элемента определяет номер группы периодической системы Д.И.Менделеева, в которой он находится. Низшая степень окисления определяется тем условным зарядом, который приобретает атом при присоединении того количества электронов, которое необходимо для образования устойчивой 8 электронной оболочки ( $ns^2np^6$ ).

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

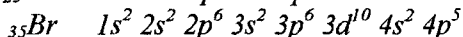
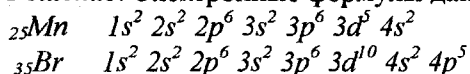
Степени окисления мышьяка, селена, брома

Таблица 4

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

**Пример2.** У каждого из элементов четвертого периода - марганца или брома - сильнее выражены металлические свойства?

*Решение.* Электронные формулы данных элементов



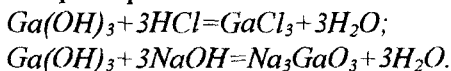
Марганец - *d*-элемент VIII-группы, а бром - *p*-элемент VIIA-группы. На внешнем энергетическом уровне у атома марганца два электрона, а у атома брома - семь. Атомы типичных металлов характеризуются наличием небольшого числа электронов на внешнем энергетическом уровне, а следовательно, тенденцией терять эти электроны. Они обладают только *восстановительными* свойствами и не образуют элементарных отрицательных ионов. Элементы, атомы которых на внешнем энергетическом уровне содержат более трех электронов, обладают определенным сродством к электрону, а следовательно, приобретают отрицательную степень окисления и даже образуют элементарные отрицательные ионы. Таким образом, марганец, как и все металлы, обладает только *восстановительными* свойствами, тогда как для брома, проявляющего слабые *восстановительные* свойства, более свойственны *окислительные* функции. Общей закономерностью для всех групп, содержащих *p*- и *d*-элементы, является преобладание металлических свойств у *d*-элементов. Следовательно, металлические свойства у марганца сильнее выражены, чем у брома.

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

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



Полярность связей, в свою очередь, определяется разностью электроотрицательностей компонентов, размерами и эффективными зарядами атомов. Диссоциация по кислотному типу (II) протекает, если  $E_{\text{O}-\text{H}} < E_{\text{Э}-\text{O}}$  (высокая степень окисления), а по основному типу, если  $E_{\text{O}-\text{H}} >> E_{\text{Э}-\text{O}}$  (низкая степень окисления). Если прочность связей О — Н и Э — О близки или равны, диссоциация гидроксида может одновременно протекать и по (I), и по (II) типам. В этом случае речь идет об амфотерных электролитах (амфолитах):  $\text{Э}^{n+} + n\text{ОН}^- \rightleftharpoons \text{Э}(\text{ОН})_n = \text{H}_n\text{ЭO}_n \rightleftharpoons n\text{H}^+ + \text{ЭO}_n^{n-}$ , Э - элемент,  $n$  - его положительная степень окисления. В кислой среде амфолит проявляет основной характер, а в щелочной среде - кислый характер:



### Контрольные вопросы

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

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

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

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

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

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

107. Какую низшую степень окисления проявляет хлор, сера и углерод? Почему? Составьте формулы соединений алюминия с данными элементами в этой степени окисления. Как называются соответствующие соединения?

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

109. Исходя из положения металла в периодической системе, дайте мотивированный ответ на вопрос: какой из двух гидроксидов более сильное основание:  $Ba(OH)_2$  или  $Mg(OH)_2$ ;  $Ca(OH)_2$  или  $Fe(OH)_2$ ;  $Cd(OH)_2$  или  $Sr(OH)_2$ ?

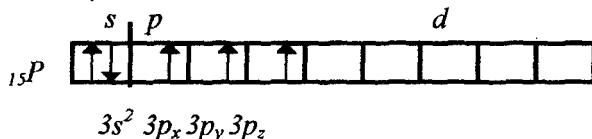
110. Исходя из степени окисления атомов соответствующих элементов, дайте мотивированный ответ на вопрос: какой из

двух гидроксидов является более сильным основанием:  $CuOH$  или  $Cu(OH)_2$ ;  $Fe(OH)_2$  или  $Fe(OH)_3$ ;  $Sn(OH)_2$  или  $Sn(OH)_4$ ? Напишите уравнения реакций, доказывающих амфотерность гидроксида олова (II).

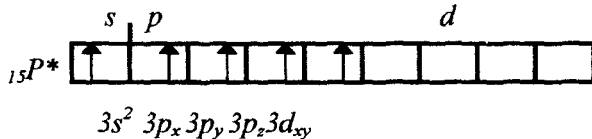
### Химическая связь и строение молекул Конденсированное состояние вещества

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

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



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



Отсюда валентность (спинвалентность) фосфора в нормальном состоянии равна 3, а в возбужденном - 5.

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

*Решение.* Теория валентных связей (ВС) предполагает участие в образовании ковалентных связей не только "чистых" АО, но и "смешанных", так называемых гибридных, АО. При гибридизации первоначальная форма и энергия орбиталей (электронных облаков) взаимно изменяются и образуются орбитали (облака) новой одинаковой формы и одинаковой энергии.



Число гибридных орбиталей ( $q$ ) равно числу исходных. Ответ на поставленный вопрос отражен в табл.5.

### Гибридизация орбиталей

Таблица 5

Тип молекулы	Исходные орбитали атома А	Тип гибридизации	Число гибридных орбиталей атома А	Пространственная конфигурация молекулы
AB <sub>2</sub>	$s+p$	$sp$	2	Линейная Треугольная Тетраэдрическая
AB <sub>3</sub>	$s+p+p$	$sp^2$	3	
AB <sub>4</sub>	$s+p+p+p$	$sp^3$	4	

**Пример 3.** Как метод молекулярных орбиталей (МО) описывает строение 2-атомных гомоядерных молекул элементов второго периода?

*Решение.* Метод валентных связей (ВС) не может объяснить целый ряд свойств и строение некоторых молекул (парамагнетизм молекулы  $O_2$ ; большую прочность связей в молекулярных ионах  $F_2^+$  и  $O_2^+$ , чем, соответственно, в молекулах  $F_2$  и  $O_2$ ; наоборот, меньшую прочность связи в ионе  $N_2^+$ , чем в молекуле  $N_2$ ; существование молекулярного иона  $He_2^+$  и неустойчивость молекулы  $He_2$  и т.п.). Более плодотворный оказался другой подход к объяснению ковалентной связи - метод молекулярных орбиталей (МО). В методе МО состояние молекулы описывается как совокупность электронных молекулярных орбиталей. При этом число молекулярных орбиталей равно сумме атомных орбиталей. Молекулярной орбитали, возникающей от сложения атомных орбиталей (АО), соответствует более низкая энергия, чем исходным орбиталям. Такая МО имеет повышенную электронную плотность в пространстве между ядрами, способствует образованию химической связи и называется *связывающей*. Молекулярной орбитали, образовавшейся от вычитания атомных, соот-

ветствует более высокая энергия, чем атомным орбиталям. Электронная плотность в этом случае сконцентрирована за ядрами атомов, а между ними равна нулю. Подобные МО энергетически менее выгодны, чем исходные АО, они приводят к ослаблению химической связи и называются *разрыхляющими*. Электроны, занимающие связывающие и разрыхляющие орбитали, называют соответственно связывающими (св) и разрыхляющими (разр) электронами. Заполнение молекулярных орбиталей происходит при соблюдении принципа Паули и правила Хунда по мере увеличения их энергии в такой последовательности:

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

На рис.2 изображена энергетическая схема образования молекулярных орбиталей из атомных для 2-атомных гомоядерных (одного и того же элемента) молекул элементов второго периода. Число связывающих и разрыхляющих электронов зависит от их числа в атомах исходных элементов.

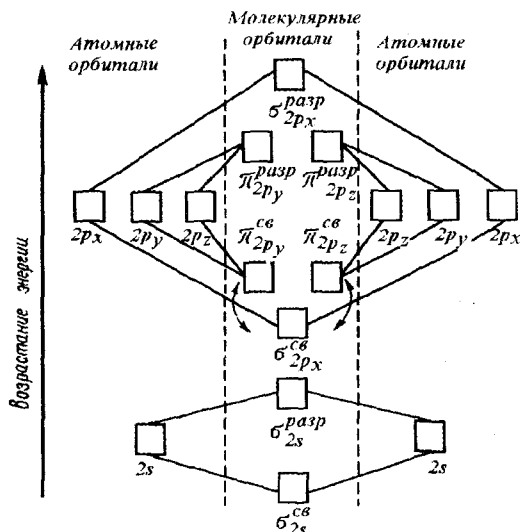
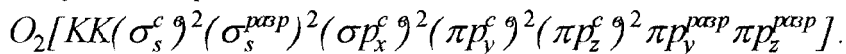


Рис.2. Энергетическая схема образования молекулярных орбиталей из атомных для гомоядерных молекул второго периода

Следует отметить, что при образовании молекул  $B_2$ ,  $C_2$  и  $N_2$  энергия связывающей  $\sigma 2p_x$ -орбитали больше энергии связывающих  $\pi 2p_y$ - и  $\pi 2p_z$ -орбиталей, тогда как в молекулах  $O_2$  и  $F_2$ , наоборот, энергия связывающих  $\pi 2p_y$ - и  $\pi 2p_z$ -орбиталей больше энергии связывающей  $\sigma 2p_x$ -орбитали. Это нужно учитывать при изображении энергетических схем (рис.2) соответствующих молекул.

*Порядок связи* в молекуле определяется разностью между числом связывающих и разрыхляющих орбиталей, деленной на 2. Порядок связи может быть равен 0 (молекула не существует), целому или дробному положительному числу.

Подобно электронным формулам, показывающим распределение электронов в атоме по атомным орбиталям, в методе МО составляются формулы молекул, отражающие их электронную конфигурацию. По аналогии с атомными  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -,  $f$ -орбиталями молекулярные орбитали обозначаются греческими буквами  $\sigma$ ,  $\pi$ ,  $\delta$ ,  $\varphi$ . Так, электронная конфигурация молекул  $O_2$  описывается следующим образом:



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

### Контрольные вопросы

111. Какую химическую связь называют ковалентной? Чем можно объяснить направленность ковалентной связи? Как метод валентных связей (ВС) объясняет строение молекулы воды?

112. Какую ковалентную связь называют полярной? Что служит количественной мерой полярности ковалентной связи? Исходя из значений электроотрицательности атомов соответствующих элементов, определите, какая из связей:  $HI$ ,  $HCl$ ,  $HF$  - наиболее полярна.

113. Какой способ образования ковалентной связи называют донорно-акцепторным? Какие химические связи имеются в ионах  $NH_4^+$  и  $BF_4^-$ ? Укажите донор и акцептор.

114. Как метод валентных связей (ВС) объясняет линейное строение молекулы  $BeCl_2$  и тетраэдрическое  $CH_4$ ?

115. Какую ковалентную связь называют  $\sigma$ -связью и какую  $\pi$ -связью? Разберите на примере строения молекулы азота.

116. Сколько неспаренных электронов имеет атом хлора в нормальном и возбужденном состояниях? Распределите эти электроны по квантовым ячейкам. Чему равна валентность хлора, обусловленная неспаренными электронами?

117. Распределите электроны атома серы по квантовым ячейкам. Сколько неспаренных электронов имеют ее атомы в нормальном и возбужденном состояниях? Чему равна валентность серы, обусловленная неспаренными электронами?

118. Что называют электрическим моментом диполя? Какая из молекул  $HCl$ ,  $HBr$ ,  $HI$  имеет наибольший момент диполя? Почему?

119. Какие кристаллические структуры называют ионными, атомными, молекулярными и металлическими? Кристаллы каких веществ: алмаз, хлорид натрия, диоксид углерода, цинк - имеют указанные структуры?

120. Как метод валентных связей (ВС) объясняет угловое строение молекул  $H_2S$  и линейное молекулы  $CO_2$ ?

121. Нарисуйте энергетическую схему образования молекулы  $He_2$  и молекулярного иона  $He_2^+$  по методу молекулярных орбиталей. Как метод МО объясняет устойчивость иона  $He_2^+$  и невозможность существования молекулы  $He_2$ ?

122. Какую химическую связь называют водородной? Между молекулами каких веществ она образуется? Почему  $H_2O$  и  $HF$ , имея меньшую молекулярную массу, плавятся и кипят при более высоких температурах, чем их аналоги?

123. Какую химическую связь называют ионной? Каков механизм ее образования? Какие свойства ионной связи отличают ее от ковалентной? Приведите два примера типичных ионных

соединений. Напишите уравнения превращения соответствующих ионов в нейтральные атомы.

124. Что следует понимать под степенью окисления атома? Определите степень окисления атома углерода и его валентность, обусловленную числом неспаренных электронов, в соединениях  $CH_4$ ,  $CH_3OH$ ,  $HCOOH$ ,  $CO_2$ .

125. Какие силы молекулярного взаимодействия называют ориентационными, индукционными и дисперсионными? Когда возникают эти силы и какова их природа?

126. Нарисуйте энергетическую схему образования молекулярного иона  $H_2^-$  и молекулы  $H_2$  по методу молекулярных орбиталей. Где энергия связи больше? Почему?

127. Какие электроны атома бора участвуют в образовании ковалентных связей? Как метод валентных связей (ВС) объясняет симметричную треугольную форму молекулы  $BF_3$ ?

128. Нарисуйте энергетическую схему образования молекулы  $O_2$  по методу молекулярных орбиталей (МО). Как метод МО объясняет парамагнитные свойства молекулы кислорода?

129. Нарисуйте энергетическую схему образования молекул  $F_2$  по методу молекулярных орбиталей (МО). Сколько электронов находится на связывающих и разрыхляющих орбиталях? Чему равен порядок связи в этой молекуле?

130. Нарисуйте энергетическую схему образования молекулы  $N_2$  по методу молекулярных орбиталей (МО). Сколько электронов находится на связывающих и разрыхляющих орбиталях? Чему равен порядок связи в этой молекуле?

### Окислительно-восстановительные реакции

Окислительно-восстановительными называются реакции, сопровождающиеся изменением степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ. *Под степенью окисления (n) понимают тот условный заряд атома, который вычисляется исходя из предположения, что молекула состоит только из ионов.* Иными словами: степень окисления - это тот условный

заряд, который приобрел бы атом элемента, если предположить, что он принял или отдал то или иное число электронов.

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

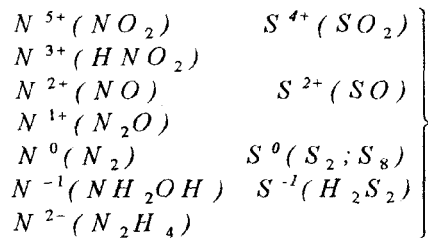
Повышение или понижение степени окисления атомов отражается в электронных уравнениях; окислитель принимает электроны, а восстановитель их отдает. При этом не имеет значения, переходят ли электроны от одного атома к другому полностью и образуются ионные связи или электроны только оттягиваются к более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

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

### Например

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

- окислительные и восстановительные свойства:



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

При окислительно-восстановительных реакциях валентность атомов может и не меняться. Например, в окислительно-восстановительной реакции  $H_2^0 + Cl_2^0 = 2H^+ Cl^-$  валентность атомов водорода и хлора до и после реакции равна единице. Изменилась их степень окисления. Валентность определяет число связей, образованных данным атомом, и поэтому знака не имеет. Степень же окисления имеет знак плюс или минус.

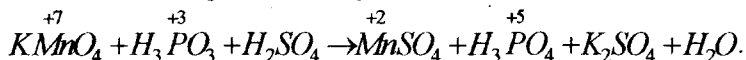
**Пример 1.** Исходя из степени окисления ( $n$ ) азота, серы и марганца в соединениях  $NH_3$ ,  $HNO_2$ ,  $HNO_3$ ,  $H_2S$ ,  $H_2SO_3$ ,  $H_2SO_4$ ,  $MnO_2$ ,  $KMnO_4$ , определите, какие из них могут быть только восстановителями, только окислителями и какие проявляют как окислительные, так и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

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

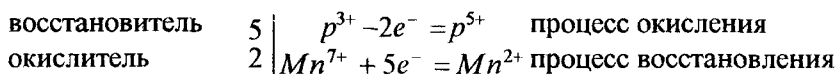
**Пример 2.** Могут ли происходить окислительно-восстановительные реакции между следующими веществами: а)  $H_2S$  и  $HI$ ; б)  $H_2S$  и  $H_2SO_3$ ; в)  $H_2SO_3$  и  $HClO_4$ ?

*Решение.* а) степень окисления в  $H_2S$   $n(S)=-2$ ; в  $HI$   $n(I)=-1$ . Если и сера и иод находятся в своей низшей степени окисления, то оба взятые вещества проявляют только восстановительные свойства и взаимодействовать друг с другом не могут; б) в  $H_2S$   $n(S)=-2$  (низшая); в  $H_2SO_3$   $n(S)=+4$  (промежуточная). Следовательно, взаимодействия этих веществ возможны, причем  $H_2SO_3$  является окислителем; в) в  $H_2SO_3$   $n(S)=+4$  (промежуточная); в  $HClO_4$   $n(Cl)=+7$  (высшая). Взятые вещества могут взаимодействовать.  $H_2SO_3$  в этом случае будет проявлять восстановительные свойства.

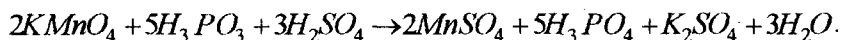
**Пример 3.** Составьте уравнения окислительно-восстановительной реакции, идущей по схеме



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

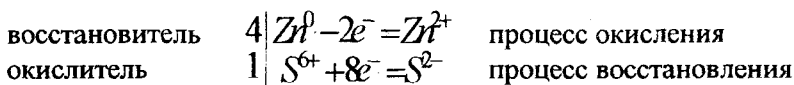


Общее число электронов, отданных восстановителем, должно быть равно числу электронов, которое присоединяет окислитель. Общее наименьшее кратное для отданных и принятых электронов десять. Разделив это число на 5, получаем коэффициент 2 для окислителя и продукта его восстановления, а при делении 10 на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



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

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





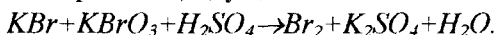
Составляем уравнение реакции



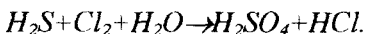
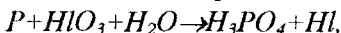
Перед  $H_2SO_4$  стоит коэффициент 5, а не 1, ибо 4 молекулы  $H_2SO_4$  идут на связывание 4 ионов  $Zn^{2-}$ .

### Контрольные вопросы

131. Исходя из степени окисления хлора в соединениях  $HCl$ ,  $HClO_3$ ,  $HClO_4$ , определите, какое из них является только окислителем, только восстановителем и какое может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства. Почему? На основании электронных уравнений расставьте коэффициенты в уравнении реакции, идущей по схеме

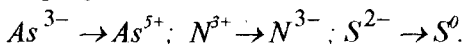


132. Реакции выражаются схемами:

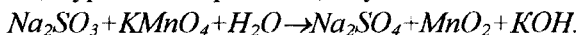


Составьте электронные уравнения. Расставьте коэффициенты в уравнениях реакций. Для каждой реакции укажите, какое вещество является окислителем, какое - восстановителем; какое вещество окисляется, какое - восстанавливается.

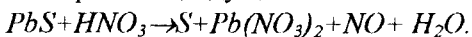
133. Составьте электронные уравнения и укажите, какой процесс - окисление или восстановление - происходит при следующих превращениях:



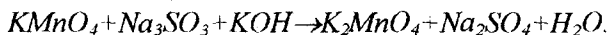
На основании электронных уравнений расставьте коэффициенты в уравнении реакции, идущей по схеме



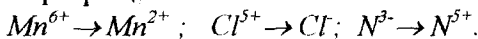
134. Исходя из степени окисления фосфора в соединениях  $PH_3$ ,  $H_3PO_4$ ,  $H_3PO_3$ , определите, какое из них является только окислителем, только восстановителем и какое может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства. Почему? На основании электронных уравнений расставьте коэффициенты в уравнении реакции, идущей по схеме



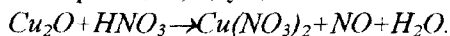
135. См. Условие задачи 132.



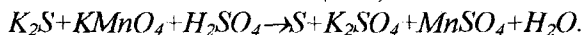
136. Составьте электронные уравнения и укажите, какой процесс - окисление или восстановление - происходит при следующих превращениях:



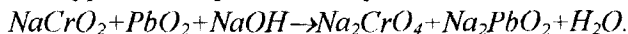
На основании электронных уравнений расставьте коэффициенты в уравнении реакции, идущей по схеме



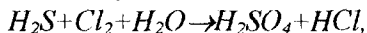
137. См. условие задачи 132.



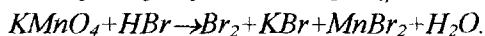
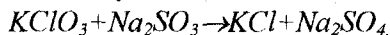
138. Исходя из степени окисления хрома, иода и серы в соединениях  $K_2Cr_2O_7$ ,  $KI$  и  $H_2SO_3$ , определите, какое из них является только окислителем, только восстановителем и какое может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства. Почему? На основании электронных уравнений расставьте коэффициенты в уравнении реакции, идущей по схеме



139. См. условие задачи 132.



140. См. условие задачи 132.

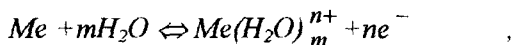


### Электродные потенциалы и электродвижущие силы

При решении задач этого раздела см. табл. 5 приложения.

Если металлическую пластинку опустить в воду, то катионы металла на ее поверхности гидратируются полярными молекулами воды и переходят в жидкость. При этом электроны, в избытке остающиеся в металле, заряжают его поверхностный слой отрицательно. Возникает электростатическое притяжение

между перешедшими в жидкость гидратированными катионами и поверхностью металла. В результате этого в системе устанавливается подвижное равновесие:



в растворе на металле

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

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

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

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

**Пример 1.** Стандартный электродный потенциал никеля больше, чем кобальта (табл. 5 приложения). Изменится ли это соотношение, если измерить потенциал никеля в растворе его ионов с концентрацией 0,001 моль/л, а потенциалы кобальта - в растворе с концентрацией 0,1 моль/л?

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

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

где  $E^{\circ}$  - стандартный электродный потенциал;  $n$  - число электронов, принимающих участие в процессе;  $C$  - концентрация (при точных вычислениях - активность) гидратированных ионов металла в растворе, моль/л;  $E^{\circ}$  для никеля и кобальта соответственно равны -0,25 и -0,227 В. Определим электродные потенциалы этих металлов при данных в условии концентрациях:

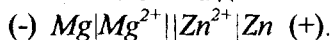
$$E_{Ni^{2+}/Ni} = -0,25 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-3} = -0,339 \text{ В},$$

$$E_{Co^{2+}/Co} = -0,25 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-1} = -0,307 \text{ В}.$$

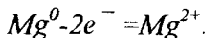
Таким образом, при изменившейся концентрации потенциал кобальта стал больше потенциала никеля.

**Пример 2.** Составьте схему гальванического элемента, в котором электродами являются магниевая и цинковая пластинки, опущенные в растворы их ионов с активной концентрацией 1 моль/л. Какой металл является анодом, какой катодом? Напишите уравнение окислительно-восстановительной реакции, протекающей в этом гальваническом элементе и вычислите его ЭДС.

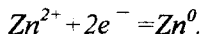
*Решение:* Схема данного гальванического элемента



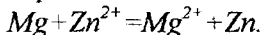
Вертикальная линейка обозначает поверхность раздела между металлом и раствором, а две линейки - границу раздела двух жидких фаз - пористую перегородку (или соединительную трубку, заполненную раствором электролита). Магний имеет меньший потенциал (-2,37 в) и является анодом, на котором протекает окислительный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



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



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



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

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

### Контрольные вопросы

141. В два сосуда с голубым раствором медного купороса поместили в первый цинковую пластинку, а во второй серебряную. В каком сосуде цвет раствора постепенно пропадает? Почему? Составьте электронные и молекулярные уравнения соответствующей реакции.

142. Увеличится, уменьшится или останется без изменений масса цинковой пластинки при взаимодействии ее с растворами: а)  $CuSO_4$ , б)  $MgSO_4$ , в)  $Pb(NO_3)_2$ ? Почему? Составьте электронные и молекулярные уравнения соответствующих реакций.

143. Составьте схему, напишите электронные уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС медно-кадмиевого гальванического элемента, в котором  $[Cd^{2+}] = 0,8$  моль/л, а  $[Cu^{2+}] = 0,01$  моль/л.

144. Составьте схемы двух гальванических элементов, в одном из которых медь была бы катодом, а в другом - анодом. Напишите для каждого из этих элементов электронные уравнения реакций, протекающих на катоде и на аноде.

145. Какой гальванический элемент называется концентрационным? Составьте схему, напишите электронные уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС гальванического элемента, состоящего из серебряных электродов, опущенных: первый - в 0,01 н., а второй - в 0,1 н. растворы  $AgNO_3$ .

146. При каком условии будет работать гальванический элемент, электроды которого сделаны из одного и того же металла? Составьте схему, напишите электронные уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС гальванического элемента, в котором один никелевый электрод находится в 0,001 М растворе, а другой такой же электрод - в 0,01 М растворе сульфата никеля.

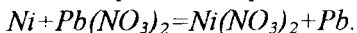
147. Составьте схему, напишите электронные уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС гальванического элемента, состоящего из свинцовой и магниевой пластины, опущенных в растворы своих солей с концентрацией  $[Pb^{2+}] = [Mg^{2+}] = 0,01$  моль/л. Изменится ли ЭДС этого элемента, если концентрацию каждого из ионов увеличить в одинаковое число раз?

148. Составьте схемы двух гальванических элементов, в одном из которых никель является катодом, а в другом - анодом. Напишите для каждого из этих элементов электронные уравнения реакций, протекающих на катоде и на аноде.

149. Составьте схему, напишите электронные уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС гальванического элемента, состоящего из пластин кадмия и магния, опущенных в растворы своих солей с концентрацией  $[Mg^{2+}] = [Cd^{2+}] = 1$  моль/л. Изменится ли значение ЭДС, если концентрацию каждого из ионов понизить до 0,01 моль/л?

150. Составьте схему гальванического элемента, состоящего из пластин цинка и железа, погруженных в растворы их солей. Напишите электронные уравнения процессов, протекающих на аноде и на катоде. Определить ЭДС элемента, если  $[Zn^{2+}] = [Fe^{2+}] = 0,001$  моль/л?

151. Составьте схему гальванического элемента, в основе которого лежит реакция, протекающая по уравнению



Напишите электронные уравнения анодного и катодного процессов. Вычислите ЭДС этого элемента, если  $[Ni^{2+}] = 0,01$  моль/л,  $[Pb^{2+}] = 0,0001$  моль/л.

## Электролиз

Электролиз - это окислительно-восстановительные процессы, протекающие на электродах при пропускании постоянного электрического тока через раствор или расплав электролита (электрическая энергия преобразуется в химическую).

Электролиз проводится в электролизере, который состоит из сосуда с раствором или расплавом электролита и погруженных в электролит электродов, соединенных с полюсами источника постоянного тока, электрод, присоединенный к отрицательному полюсу источника тока, называется катодом, к положительному - анодом.

### *Катодные процессы*

На катоде всегда происходит восстановление катионов. При электролизе расплава солей на катоде восстанавливаются (разряжаются) ионы металла. При электролизе водных растворов электролитов на катоде могут протекать разряд катионов металлов, ионов водорода и молекул воды. При электролизе водных растворов солей металлов, стоящих в ряду напряжения правее водорода, на катоде разряжаются только катионы металла. Катионы активных металлов, электродный потенциал которых  $E_{Me^{2+}/Me} < -1,18$  В (стоящие в ряду напряжений левее марганца), на катоде не разряжаются; в этом случае происходит разряд молекул воды (нейтральная и щелочная среда) или ионов водорода (кислая среда). При электролизе водных растворов солей металлов, стоящих в ряду напряжений между водородом и марганцем (включительно), на катоде происходит разряд катионов этих металлов, часто сопровождающийся разрядом ионов водорода или молекул воды.

### Анодные процессы

На аноде в водных растворах электролитов могут разряжаться анионы и молекулы воды (электролиз с нерастворимыми анодами, изготовленными из угля, платины, особых сплавов). В ряду  $S^{2-}, I^-, Br^-, Cl^-$  процесс разряда анионов затрудняется.

Анионы  $OH^-$  разряжаются на аноде только при электролизе щелочных растворов. Кислород-содержащие анионы, у которых атом имеет максимальную степень окисления  $P O_4^{3-}, CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, NO_3^-$  и др. В водных растворах на аноде не разряжаются; в этом случае разряжаются молекулы воды (нейтральная и кислая среда) или анионы  $OH^-$  (щелочная среда).

При электролизе с растворимым анодом происходит окисление материала. Обычно растворимый анод изготовлен из металла, соль которого находится в растворе или из металла, который имеет более отрицательный потенциал, чем потенциал разряда присутствующих в растворе анионов и молекул воды.

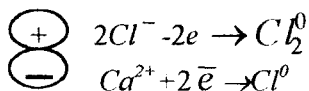
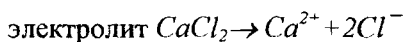
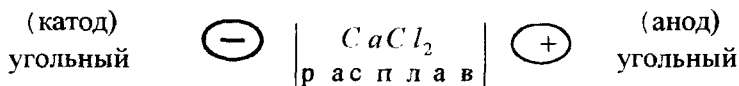
Законы Фарадея устанавливают связь между количеством вещества  $m$ , прореагировавшим на катоде и аноде, и количеством электричества  $Q$ , протекшим через раствор или расплав электролита

$$m = \frac{\mathcal{E}}{F} Q = \frac{\mathcal{E}}{F} I \cdot t,$$

где  $\mathcal{E}$  - химический эквивалент вещества;  $F$  - число фарадея, равное 96494 Кл;  $I$  - сила тока, А;  $t$  - время электролиза, с.

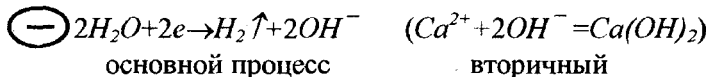
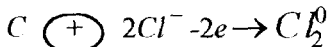
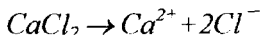
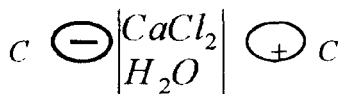
**Пример 1.** Составить уравнения электродных реакций, протекающих при электролизе с нерастворимым анодом расплава и водного раствора  $CaCl_2$ .

*Решение 1.* Представим процесс электролиза в виде схемы:





Решение 2.



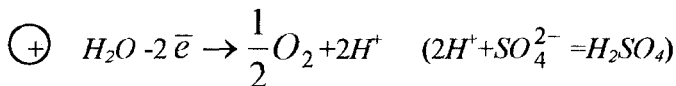
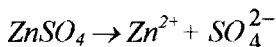
основной процесс

вторичный

Обратите внимание на то, что в катодном пространстве происходит подщелачивание раствора.

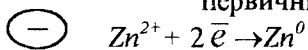
**Пример 2.** Составьте уравнения реакций, протекающих при электролизе раствора  $ZnSO_4$  с нерастворимым анодом (из угля) и растворимым (из цинка).

Решение 1.

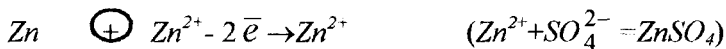
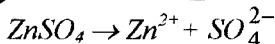
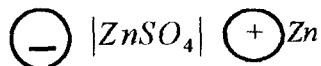


первичный

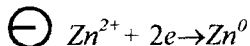
подкисление



Решение 2.



вторичный



При электролизе с растворимым анодом поддерживается практически неизменная концентрация соли в растворе.

Электролиз находит широкое применение в металлургии. Электролизом расплавов получают  $Li$ ,  $Na$ ,  $Ca$ ,  $Mg$ ,  $Al$  и т.п.; электролизом водных растворов -  $Cu$ ,  $Zn$ ,  $Cd$ ,  $In$ ,  $Mn$  и др.

Электролиз широко применяется при очистке металлов - электрорафинирование *Cu, Ag, Au, Ni, Co, Sn*, нанесении гальванических покрытий, при изготовлении деталей электрохимической обработкой и т.д.

**Пример 3.** Какая масса меди выделится на катоде при электролизе раствора  $CuSO_4$  в течение 1 ч при силе тока 4А?

*Решение.* Согласно законам Фарадея

$$m = \frac{\Delta t}{96500},$$

где  $m$  - масса вещества, окисленного или восстановленного на электроде;  $\Delta$  - эквивалентная масса вещества;  $I$  - сила тока, А;  $t$  - продолжительность электролиза, с. Эквивалентная масса меди в  $CuSO_4$  равна  $63,54:2=31,77$  г/моль. Подставив в формулу значения  $\Delta=31,77$ ,  $I=4$  А,  $t=60\cdot60=3600$  с, получим

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

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

*Решение.* Эквивалентный объем кислорода (н.у.)  $22,4/4=5,6$  л. Следовательно, 11,2 л содержат две эквивалентные массы кислорода. Столько же эквивалентных масс  $KOH$  образовалось у катода -  $56,11\cdot2=112,22$  г (56,11 г/моль - мольная и эквивалентная масса  $KOH$ ).

### Контрольные вопросы

151. Электролиз раствора  $K_2SO_4$  проводили при силе тока 5 А в течение 3 ч. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на электродах. Какая масса воды при этом разложилась, и чему равен объем газов (н.у.), выделившихся на катоде и аноде?

152. При электролизе раствора  $CuSO_4$  на аноде выделилось  $168 \text{ см}^3$  газа (н.у.) . Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на электродах, и вычислите, какая масса меди выделилась на катоде.

153. Электролиз раствора  $Na_2SO_4$  проводили в течение 5 ч при силе тока 7 А. Составьте электронные уравнения процессов,

происходящих на электродах. Какая масса воды при этом разложилась, и чему равен объем газов (н.у.), выделившихся на катоде и аноде?

154. Электролиз раствора нитрата серебра проводили при силе тока 2 А в течение 4 ч. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на электродах. Какая масса серебра выделилась на катоде и каков объем газа (н.у.), выделившегося на угольном аноде?

155. Насколько уменьшится масса серебряного анода, если электролиз раствора  $AgNO_3$  проводить при силе тока 2 А в течение 38 мин 20 с? Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на графитовых электродах.

156. Электролиз раствора сульфата цинка проводили в течение 5 ч, в результате чего выделилось 6 л кислорода (н.у.). Составьте уравнения электродных процессов и вычислите силу тока.

157. Электролиз раствора  $CuSO_4$  проводили с медным анодом в течение 4 ч при силе тока 50 А. При этом выделилось 224 г меди. Вычислите выход по току (отношение массы выделившегося вещества к теоретически возможной). Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на электродах в случае медного и угольного анодов.

158. Электролиз раствора  $NaI$  проводили при силе тока 6 А в течение 2,5 ч. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на угольных электродах, и вычислите массу вещества, выделившегося на катоде и аноде?

159. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на угольных электродах при электролизе раствора  $AgNO_3$ . Если электролиз проводить с серебряным анодом, то его масса уменьшается на 5,4 г. Определите расход электричества при этом.

160. Электролиз раствора  $CuSO_4$  проводили в течение 15 мин при силе тока 2,5 А. Выделилось 0,72 г меди. Составьте электронные уравнения процессов, происходящих на электродах в случае медного и угольного анодов. Вычислите выход по току (отношение массы выделившегося вещества к теоретически возможной).

## Коррозия металлов

При решении задач этого раздела см. табл. 5 приложения.

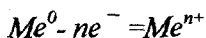
*Коррозия* - это самопроизвольно протекающий процесс разрушения металлов в результате химического или электрохимического взаимодействия их с окружающей средой.

Химическая коррозия протекает в среде окислительного газа или в жидких неэлектролитах. Скорость газовой коррозии зависит от природы металла, состава сплава, среды, температуры. Важным фактором при этом является сплошность образующихся пленок. При отношении  $\frac{V_{\text{оксида}}}{V_{\text{металла}}} < 1$  пленки несплошные, а при  $\frac{V_{\text{оксида}}}{V_{\text{металла}}} > 1$  пленки могут быть сплошными и

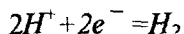
тормозить процесс коррозии. Защита от газовой коррозии осуществляется легированием элементами, способствующими образованию пленок с высокими защитными свойствами, созданием защитной атмосферы, эмалевыми покрытиями и т.д.

При электрохимической коррозии на поверхности металла одновременно протекают два процесса:

анодный - окисление металла



и катодный - восстановление ионов водорода



или молекул кислорода, растворенного в воде,



Ионы или молекулы, которые восстанавливаются на катоде, называются деполаризаторами. При атмосферной коррозии - коррозии во влажном воздухе при комнатной температуре - деполаризатором является кислород.

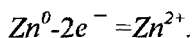
В зависимости от катодного процесса различают коррозию с водородной и кислородной деполаризацией. Электрохимическая коррозия может протекать только в том случае, когда равновесный электродный потенциал катодной реакции больше равновесного электродного потенциала анодной реакции.

На технических сплавах катодный и анодный процессы могут протекать раздельно на разных участках поверхности. Участки с более отрицательным потенциалом называют анодными, на них протекает анодный процесс, а участки с более положительным потенциалом - катодными, на них протекают катодные процессы. Так, например, в углеродистых сталях роль катодных участков выполняет карбид железа - цементит  $Fe_3C$ , а роль анодных участков - остальная поверхность стали. В результате образуются коррозионные гальванические элементы, работа которых во многих случаях определяет коррозию. Коррозионные элементы образуются также при контакте металлов с различными потенциалами. В этих случаях металл с более отрицательным потенциалом разрушается (работает анодом), а на металле с более положительным потенциалом протекает катодный процесс.

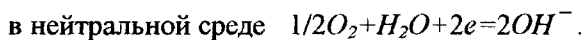
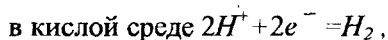
**Пример 1.** Как происходит коррозия цинка, находящегося в контакте с кадмием, в нейтральном и кислом растворах. Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов. Каков состав продуктов коррозии?

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

Анодный процесс



Катодный процесс



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

Следует иметь в виду, что образующиеся при коррозии с кислородной деполяризацией трудно растворимые гидроксиды металлов уменьшают скорость коррозии. Изменение  $pH$  среды может приводить к растворению пленок гидроксидов, в результате чего скорость коррозии увеличивается. Так, например, при коррозии цинка образуется  $Zn(OH)_2$ , который обладает амфотерными свойствами - растворяется в кислой и щелочной средах.

Поэтому скорость коррозии цинка увеличивается как при уменьшении, так и при увеличении  $pH$ .

При введении в коррозионную среду ряда веществ скорость коррозии металлов уменьшается. Такие вещества называются ингибиторами. Действие ингибиторов связано с их адсорбцией на поверхности металлов и торможением катодного или анодного процесса, или изоляцией металла от коррозионной среды.

Для защиты от электрохимической коррозии применяются металлические и неметаллические покрытия, протекторная и катодная защита внешним током.

Металлические покрытия в зависимости от соотношения электродных потенциалов покрытия и основного металла разделяются на анодные, когда потенциал покрытия более отрицательный, чем основного металла, и катодные, электродный потенциал которых более положительный. При нарушении анодного покрытия, например цинкового на стали, образуется пара Fe-Zn, в которой цинк является анодом, а железо катодом и не разрушается. При нарушении катодного покрытия, например, медного покрытия на стали, образуется пара Fe-Cu, в которой железо является анодом и разрушается. Протекторная защита состоит в том, что к защищаемой детали, работающей в воде или почве, присоединяется металл (протектор), в результате чего в паре железо-протектор железо является катодом и не корродирует. При катодной защите внешним током защищенная деталь присоединяется к катоду внешнего источника тока, а к аноду - дополнительный электрод. При этом защищаемая деталь является катодом и не корродирует.

### Контрольные вопросы

161. В воздушных линиях связи применяются стальные провода, покрытые медью или цинком. Как происходит атмосферная коррозия медненного и оцинкованного железа при нарушении покрытия? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов.

162. Медь не вытесняет водород из разбавленных кислот. Почему? Однако если к медной пластинке, опущенной в кислоту, прикоснуться цинковой, то на меди начинается бурное выделение водорода. Дайте этому объяснение, составив электронные уравнения анодного и катодного процессов. Напишите уравнение протекающей химической реакции.

163. Как происходит атмосферная коррозия луженого железа и луженой меди при нарушении покрытия? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов.

164. Если пластинку из чистого цинка опустить в разбавленную кислоту, то начинающееся выделение водорода вскоре почти прекращается. Однако при прикосновении к цинку медной палочкой на последней начинается бурное выделение водорода. Дайте этому объяснение, составив электронные уравнения анодного и катодного процессов. Напишите уравнение протекающей химической реакции.

165. В чем сущность протекторной защиты металлов от коррозии? Приведите пример протекторной защиты железа в электролите, содержащем растворенный кислород. Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов.

166. Железное изделие покрыли никелем. Какое это покрытие - анодное или катодное? Почему? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов коррозии этого изделия при нарушении покрытия во влажном воздухе и в хлороводородной (соляной) кислоте. Какие продукты коррозии образуются в первом и во втором случаях?

167. Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов с кислородной и водородной деполяризацией при коррозии пары магний - никель. Какие продукты коррозии образуются в первом и во втором случаях?

168. В раствор хлороводородной (соляной) кислоты поместили цинковую пластинку и цинковую пластинку, частично покрытую медью. В каком случае процесс коррозии цинка происходит интенсивнее? Ответ мотивируйте, составив электронные уравнения соответствующих процессов.

169. Почему химически чистое железо более стойко против коррозии, чем техническое железо? Составьте электронные

уравнения анодного и катодного процессов, происходящих при коррозии технического железа во влажном воздухе и в кислой среде.

170. Какой металл целесообразней выбрать для протекторной защиты от коррозии свинцовой оболочки кабеля: цинк, магний или хром? Почему? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов атмосферной коррозии. Какой состав продуктов коррозии?



## ПРИЛОЖЕНИЕ

Стандартные энтальпии образования  $\Delta H_{f298}^{\circ}$ , энтропии  $S_{f298}^{\circ}$   
и энергии Гиббса образования  $\Delta G_{f298}^{\circ}$  некоторых веществ

Таблица 1

Вещество	$\Delta H_{f298}^{\circ}$ кДж/моль	$S_{f298}^{\circ}$ Дж/моль	$\Delta G_{f298}^{\circ}$ кДж/моль
<i>Br<sub>2</sub> ж</i>	0	152,21	0
<i>B<sub>2</sub> г</i>	30,91	245,37	3,14
<i>C алмаз</i>	1,83	237	2,83
<i>C графит</i>	0	5,74	0
<i>Cl<sub>2</sub> г</i>	0	222,98	0
<i>Fe<sub>2</sub></i>	0	27,15	0
<i>H<sub>2</sub> г</i>	0	130,52	0
<i>N<sub>2</sub> г</i>	0	191,50	0
<i>O<sub>2</sub> г</i>	0	205,04	0
<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> к</i>	-1675,69	50,92	-1582,27
<i>BaCO<sub>3</sub> к</i>	-1210,85	112,18	-1132,77
<i>BaO к</i>	-553,54	70,29	-525,84
<i>BeO к</i>	-598,73	14,14	-569,54
<i>BeCO<sub>3</sub> к</i>	-	-	-944,75
<i>CO г</i>	-110,53	197,55	-137,15
<i>CO<sub>2</sub> г</i>	-393,51	213,66	-394,37
<i>CH<sub>4</sub> г</i>	-74,85	186,27	-50,85
<i>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> г</i>	226,75	200,82	209,21
<i>C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> ж</i>	49,03	173,26	124,38
<i>C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> г</i>	82,93	269,20	129,68
<i>CH<sub>3</sub>OH ж</i>	-238,57	126,78	-166,27
<i>CH<sub>3</sub>OH г</i>	-201,00	239,76	-162,38
<i>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH ж</i>	-276,98	160,67	-174,15
<i>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH г</i>	-234,80	281,38	-167,96
<i>Ca(OH)<sub>2</sub> к</i>	-985,12	83,39	-897,52
<i>FeO к</i>	-264,85	60,75	-244,30

## Окончание таблицы 1

Вещество	$\Delta H_{f298}^{\circ}$ кДж/моль	$S_{f298}^{\circ}$ Дж/моль	$\Delta G_{f298}^{\circ}$ кДж/моль
$Fe_2O_3$ к	-822,16	87,45	-740,34
$H_2O$ ж	-285,83	69,95	-237,23
$H_2O$ г	-241,81	188,72	-228,61
$H_2S$ г	-20,60	205,70	-33,50
$NH_4Cl$ к	-314,22	95,81	-203,22
$NH_3$ г	-45,94	192,66	-16,48
$NO$ г	91,26	210,64	87,58
$NO_2$ г	34,19	240,06	52,29
$PCl_3$ г	-287,02	311,71	-267,98
$PCl_5$ г	-374,89	364,47	-305,10
$PbO_2$ к	-276,56	71,92	-217,55
$TeO_2$ к			
(рутил)	-944,75	50,33	-889,49
$ZnO$ к	-348,11	43,51	-318,10
$NaF$ к	-573,63	51,30	-543,46
$NaCl$ к	-411,12	72,13	-384,13
$HCl$ г	-92,31	186,79	-95,30

Константы диссоциации слабых электролитов при 25°C

Таблица 2

Уравнение процесса электролитической диссоциации	$K_d$ I стадия	$K_d$ 2 стадия	$K_d$ 3 стадия
$HBO_2 \Leftrightarrow H^+ + BO_2^-$	$8,0 \cdot 10^{-10}$		
$H_3BO_3 \Leftrightarrow H_2BO_3^- + H^+$	$5,8 \cdot 10^{-10}$		
$H_2BO_3 \Leftrightarrow H^+ + HBO_3^{2-}$		$2,0 \cdot 10^{-13}$	
$HBO_3^{2-} \Leftrightarrow H^+ + BO_3^{3-}$			$2,0 \cdot 10^{-14}$
$HCN \Leftrightarrow H^+ + CN^-$	$7,9 \cdot 10^{-10}$		
$H_2CO_3 \Leftrightarrow H^+ + HCO_3^-$	$4,5 \cdot 10^{-7}$		
$HCO_3^- \Leftrightarrow H^+ + CO_3^{2-}$		$4,7 \cdot 10^{-11}$	
$HClO \Leftrightarrow H^+ + ClO^-$	$5,0 \cdot 10^{-8}$		
$HClO_2 \Leftrightarrow H^+ + ClO_2^-$	$5,5 \cdot 10^{-3}$		
$CH_3COOH \Leftrightarrow$ $H^+ + CH_3COOH^-$	$1,8 \cdot 10^{-5}$		
$HF \Leftrightarrow H^+ + F^-$	$6,6 \cdot 10^{-4}$		
$HNO_2 \Leftrightarrow H^+ + NO_2^-$	$4,6 \cdot 10^{-4}$		
$H_2O_2 \Leftrightarrow H^+ + HO_2^-$	$2,6 \cdot 10^{-12}$		
$HO_2^- \Leftrightarrow H^+ + O_2^{2-}$		$1,5 \cdot 10^{-25}$	
$H_3PO_4 \Leftrightarrow H^+ + H_2PO_4^-$	$7,5 \cdot 10^{-3}$		
$H_2PO_4^- \Leftrightarrow H^+ + HPO_4^{2-}$		$6,3 \cdot 10^{-8}$	
$HPO_4^{2-} \Leftrightarrow H^+ + PO_4^{3-}$			$1,3 \cdot 10^{-12}$
$H_2S \Leftrightarrow H^+ + HS^-$	$6,0 \cdot 10^{-8}$		
$HS^- \Leftrightarrow H^+ + S^{2-}$		$1,0 \cdot 10^{-14}$	
$H_2SO_3 \Leftrightarrow H^+ + HSO_3^-$	$1,6 \cdot 10^{-2}$		

Уравнение процесса электролитической диссоциации	$K_0$ 1 стадия	$K_0$ 2 стадия	$K_0$ 3 стадия
$HSO_3^- \Leftrightarrow H^+ + SO_3^{2-}$		$6,3 \cdot 10^{-8}$	
$H_2SiO_3 \Leftrightarrow H^+ + HSiO_3^-$	$2,5 \cdot 10^{-10}$		
$HSiO_3 \Leftrightarrow H^+ + SiO_3^{2-}$		$1,8 \cdot 10^{-10}$	
$C_6H_5OH \Leftrightarrow$	$1,0 \cdot 10^{-10}$		
$H^+ + C_6H_5O^-$	$6,6 \cdot 10^{-5}$		
$C_6H_5COOH \Leftrightarrow$	$1,8 \cdot 10^{-5}$		
$H^+ + C_6H_5COO^-$	$9,3 \cdot 10^{-9}$		
$NH_4OH \Leftrightarrow OH^- + NH_4^+$	$2,3 \cdot 10^{-12}$		
$NH_2OH \Leftrightarrow OH^- + NH_2^+$	$10^{-10}$		
$NH_2CH_2COOH \Leftrightarrow$	$1,8 \cdot 10^{-16}$		
$OH^- + NH_2CH_2CO^+$			
$NH_2C_6H_4OH \Leftrightarrow$			
$OH^- + NH_2C_6H_4^+$			
$H_2O \Leftrightarrow OH^- + H^+$			

РАСТВОРИМОСТЬ НЕКОТОРЫХ ОСНОВАНИЙ И СОЛЕЙ В ВОДЕ

Таблица 3

АНИОНЫ	КАТИОНЫ												
	$K^+$	$Na^+$	$NH_4^+$	$Ba^{2+}$	$Sr^{2+}$	$Ca^{2+}$	$Mg^{2+}$	$Al^{3+}$	$Cr^{3+}$	$Fe^{3+}$	$Fe^{2+}$	$Mn^{2+}$	
$OH^-$	Р	Р	Р	Р	Р	Т	Н	Н	Н	Н	Н	Н	
$F^-$	Р	Р	Р	Т	Н	Н	Н	Т	Н	Т	Т	Р	
$Cl^-$	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	
$Br^-$	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	
$J^-$	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	
$S^{2-}$	Р	Р	Р	Р	Р	Т	Т	-	-	-	Н	Н	
$SO_3^{2-}$	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Р	-	-	-	Н	Н	
$SO_4^{2-}$	Р	Р	Р	Н	Н	Т	Р	Р	Р	Р	Р	Р	
$PO_4^{3-}$	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	
$CrO_4^{2-}$	Р	Р	Р	Н	Т	Т	Р	-	-	-	-	Р	
$CO_3^{2-}$	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	-	-	-	Н	Н	
$SiO_3^{2-}$	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	-	-	-	-	Н	
$NO_3^-$	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	
$ClO_3^-$	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	
$CN^-$	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	-	-	-	-	Н	
$CH_3COO^-$	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	

АНИОНЫ	КАТИОНЫ										
	Zn <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Hg <sup>+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Bi <sup>3+</sup>	Sn <sup>2+</sup>
OH <sup>-</sup>	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
F <sup>-</sup>	Р	Р	Р	Р	-	-	Т	Р	Н	Н	Р
Cl <sup>-</sup>	Р	Р	Р	Н	Н	Р	Р	Р	Т	-	Р
Br <sup>-</sup>	Р	Р	Р	Н	Н	Т	Р	Р	Т	-	Р
J <sup>-</sup>	Р	Р	Р	Н	Н	Н	-	Р	Н	Н	Р
S <sup>2-</sup>	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Т	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Т	Н	-	-
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Р	Р	Р	Т	Т	-	Р	Р	Н	-	Р
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Т	Н	Н	Н	Н	Т	Н	Н	Н	Н	-
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	-	-
SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Н	Н	Н	Н	-	-	Н	Н	Н	-	-
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	-
ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	-	-
CN <sup>-</sup>	Н	Н	Н	Н	-	Р	Н	Р	Н	-	-
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	Р	Р	Р	Т	Т	Р	Р	Р	Р	-	-

Примечание. Р - соединения растворимо; Н - нерастворимо; Т - труднорастворимо.

Процекр показывает, что соответствующее соединение в водных растворах не существует

Произведения растворимости нерастворимых в воде веществ

Таблица 4

Формула	°С	ПР	Формула	°С	ПР
	Гидроксиды			Сульфиды	
Al(OH) <sub>3</sub>	25	1,9·10 <sup>-33</sup>	Ag <sub>2</sub> S	25	1,6·10 <sup>-49</sup>
Co(OH) <sub>2</sub>	18	1,6·10 <sup>-18</sup>	Ag <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	18	4,0·10 <sup>-29</sup>
Cr(OH) <sub>3</sub>	17	5,4·10 <sup>-31</sup>	CdS	18	3,6·10 <sup>-29</sup>
Fe(OH) <sub>3</sub>	18	3,8·10 <sup>-38</sup>	CoS(β)	18	2,0·10 <sup>-27</sup>
Fe(OH) <sub>2</sub>	18	4,8·10 <sup>-16</sup>	CuS	25	8,5·10 <sup>-45</sup>
Mg(OH) <sub>2</sub>	25	5,0·10 <sup>-12</sup>	FeS	25	3,7·10 <sup>-19</sup>
Mn(OH) <sub>2</sub>	18	4,0·10 <sup>-14</sup>	HgS	18	4,0·10 <sup>-53</sup>
Ni(OH) <sub>2</sub>	25	1,6·10 <sup>-14</sup>	MnS	18	1,4·10 <sup>-15</sup>
Sb(OH) <sub>3</sub>	-	4,0·10 <sup>-12</sup>	NiS(γ)	18	2,0·10 <sup>-28</sup>
Zn(OH) <sub>2</sub>	20	1,0·10 <sup>-17</sup>	PbS	18	1,1·10 <sup>-29</sup>
Cu(OH) <sub>2</sub>	20	2,2·10 <sup>-20</sup>	SnS	-	1,0·10 <sup>-28</sup>
	Галогениды		Sb <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	-	4,0·10 <sup>-29</sup>
AgCl	25	1,6·10 <sup>-10</sup>	ZnS	25	1,1·10 <sup>-23</sup>
AgBr	25	7,7·10 <sup>-13</sup>			
AgI	25	1,5·10 <sup>-16</sup>		Сульфаты	7,7·10 <sup>-5</sup>
PbCl <sub>2</sub>	25	2,4·10 <sup>-5</sup>	Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	25	1,1·10 <sup>-10</sup>
PbJ <sub>2</sub>	25	8,7·10 <sup>-9</sup>	BaSO <sub>4</sub>	25	6,1·10 <sup>-5</sup>
CaF <sub>2</sub>		4,0·10 <sup>-11</sup>	CaSO <sub>4</sub>	10	2,2·10 <sup>-8</sup>
	Карбонаты		PbSO <sub>4</sub>	25	2,8·10 <sup>-7</sup>
Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	25	6,2·10 <sup>-12</sup>	SrSO <sub>4</sub>	25	
BaCO <sub>3</sub>	25	8,1·10 <sup>-9</sup>		Хроматы	4·10 <sup>-12</sup>
CaCO <sub>3</sub>	20	9,3·10 <sup>-9</sup>	Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>		5·10 <sup>-9</sup>
MgCO <sub>3</sub>	25	1,0·10 <sup>-5</sup>	BaCrO <sub>4</sub>		1,8·10 <sup>-14</sup>
SrCO <sub>3</sub>	25	1,6·10 <sup>-9</sup>	PbCrO <sub>4</sub>		7,1·10 <sup>-4</sup>
PbCO <sub>3</sub>	25	7,5·10 <sup>-14</sup>	CaCrO <sub>4</sub>		

Стандартные электродные потенциалы ( $E^\circ$ )  
некоторых металлов (ряд напряжений)

Таблица 5

Электрод	$E^\circ$ , В	Электрод	$E^\circ$ , В
$Li^+/Li$	-3,045	$Cd^{2+}/Cd$	-0,403
$Rb^+/Rb$	-2,925	$Co^{2+}/Co$	-0,277
$K^+/K$	-2,924	$Ni^{2+}/Ni$	-0,25
$Cs^+/Cs$	-2,923	$Sn^{2+}/Sn$	-0,136
$Ba^{2+}/Ba$	-2,90	$Pb^{2+}/Pb$	-0,127
$Ca^{2+}/Ca$	-2,87	$Fe^{3+}/Fe$	-0,037
$Na^+/Na$	-2,714	$2H^+/H_2$	-0,000
$Mg^{2+}/Mg$	-2,37	$Sb^{3+}/Sb$	+0,20
$Al^{3+}/Al$	-1,70	$Bi^{3+}/Bi$	+0,215
$Ti^{2+}/Ti$	-1,603	$Cu^{2+}/Cu$	+0,34
$Zr^{4+}/Zr$	-1,58	$Cu^+/Cu$	+0,52
$Mn^{2+}/Mn$	-1,18	$Hg^{2+}/2Hg$	+0,79
$V^{2+}/V$	-1,18	$Ag^{2+}/Ag$	+0,80
$Cr^{2+}/Cr$	-0,913	$Hg^{2+}/Hg$	+0,85
$Zn^{2+}/Zn$	-0,763	$Pt^{2+}/Pt$	+1,19
$Cr^{3+}/Cr$	-0,74	$Au^{3+}/Au$	+1,50
$Fe^{2+}/Fe$	-0,44	$Au^+/Au$	+1,70