

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Воронежский государственный архитектурно-строительный университет»

ХИМИЯ

Учебное пособие

Под общей редакцией Г.Г. Кривневой

Воронеж 2013

УДК 54.00
ББК 24.00
Х465

Авторский коллектив:
Г.Г. Кривнева, Л.Г. Барсукова, Г.Ю. Вострикова,
О.Б. Кукина, О.В. Слепцова

Х465 **ХИМИЯ** : учебн. пособие для студ. заоч. формы обуч. всех направлений подготовки бакалавров / Г.Г. Кривнева [и др.]; под общ. ред. Г.Г. Кривневой; Воронеж. ГАСУ. – Воронеж, 2013. – 131 с.

Учебное пособие составлено в соответствии с федеральным государственным образовательным стандартом высшего профессионального образования по дисциплине «Химия» и предназначено для студентов заочной формы обучения всех направлений подготовки бакалавров.

Пособие в доступной сжатой форме включает в себя основные теоретические положения, примеры решения типовых задач, задания для самостоятельного решения по наиболее важным разделам химии.

Ил. 4. Табл. 15. Библиогр.: 7 назв.

УДК 54.00
ББК 24.00

Рецензенты:

*кафедра физической и аналитической химии ФГБОУ ВПО
«Воронежский государственный университет инженерных технологий»;
С.Н. Грушевская, канд. хим. наук, доцент кафедры физической химии
ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет»*

*Рекомендовано к изданию научно-методическим советом
Воронежского ГАСУ*

ISBN 978-5-89040-451-0

© Кривнева Г.Г., Барсукова Л.Г.,
Вострикова Г.Ю., Кукина О.Б.,
Слепцова О.В., 2013
© Воронежский ГАСУ, 2013

ВВЕДЕНИЕ

Учебное пособие «Химия» предназначено для студентов заочной формы обучения всех направлений подготовки бакалавров.

Учебное пособие, составленное в соответствии с федеральным государственным образовательным стандартом высшего профессионального образования по дисциплине «Химия», включает основные разделы химии.

Химическая подготовка бакалавра заключается в развитии логического химического мышления, позволяющего решать вопросы качества, надежности и долговечности строительных, конструкционных, инструментальных и других технических материалов. Знание химии необходимо также для успешного освоения общетехнических и специальных дисциплин.

При освоении курса химии студенты должны изучить общие закономерности химических процессов, электрохимические системы и протекающие в них процессы, овладеть техникой химических расчетов, изучить растворы и гетерогенные дисперсные системы, полимеры, познакомиться с основами химической идентификации веществ.

Задача пособия состоит в том, чтобы помочь студентам выработать навыки самостоятельной работы с учебной литературой, научить использовать полученные теоретические знания для решения конкретных задач, связанных с направлением их подготовки.

Контрольные задания выполняются в межсессионный период. Перед выполнением контрольных заданий рекомендуется изучить решение типовых задач соответствующего раздела. *Вариант контрольного задания определяется двумя последними цифрами номера студенческого билета (зачетной книжки).* Например, номер студенческого билета 13-51-213, две последние цифры 13, им соответствует 13 вариант контрольного задания. *Каждый вариант содержит две контрольные работы, которые выполняются в одной тетради с обязательной записью условия задачи и ответа с подробными объяснениями.*

В межсессионный период для помощи студентам в преодолении трудностей при выполнении контрольных заданий на кафедре физики и химии проводятся консультации. *К экзамену допускаются студенты, выполнившие учебный план: имеющие зачетные контрольные работы, прослушавшие курс лекций и выполнившие лабораторные работы.*

Л.Г. Барсуковой написаны главы 1.1, 2.1, 2.2, 2.3, 6.1; Г.Ю. Востриковой – 1.2, 2.1, 2.2, 4.5; Г.Г. Кривневой – 3.1, 3.2, 5.2, 5.3; О.Б. Кукиной – 4.3, 4.4, 7.1; О.В. Слепцовой – 4.1, 4.2, 5.1.

Раздел 1. ОСНОВНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ПОНЯТИЯ И СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЕ ЗАКОНЫ

1.1. ОСНОВНЫЕ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЕ ЗАКОНЫ И РАСЧЕТЫ ПО УРАВНЕНИЯМ РЕАКЦИЙ

Содержание материала для самостоятельного изучения

Химическое вещество, атом, молекула, атомная и молекулярная масса, моль, молярная масса, эквивалент. Законы постоянства состава, сохранения массы вещества, закон эквивалентов, закон Авогадро.

Литература: [1 – §§ 1 – 3]; [2 – гл. I, §§ 4 – 16].

Основные теоретические положения

Вещество – это вид материи, характеризующийся определенными свойствами, состоящий из мельчайших частиц, имеющих массу покоя, называемых *молекулами*. Молекулы состоят из атомов.

Атом – это наименьшая частица химического элемента, которая сохраняет его свойства, определяемые строением.

Вещества, молекулы которых состоят из атомов одного элемента, называются простыми (O_2 , N_2 , Cl_2 , Zn , Sn и др.). Вещества, молекулы которых состоят из атомов разных элементов, называются сложными (H_2O , $NaCl$, H_2SO_4 , и др.).

Следует отметить, что не во всех случаях частицы, образующие вещество, представляют собой молекулы. Многие вещества в твердом и жидком состоянии имеют не молекулярную, а ионную, атомную структуру.

Атомы и молекулы характеризуются определенной массой, которая очень мала. Относительная атомная (A_r) и молекулярная масса (M_r) – это число, которое показывает во сколько раз масса данного атома или молекулы больше $1/12$ массы атома углерода (^{12}C). Эта единица называется атомной единицей массы (*а.е.м.*). A_r любого элемента указывается в периодической системе Д.И. Менделеева. Например, $A_r(Fe) = 56$. Молекулярная масса рассчитывается как сумма атомных масс элементов, входящих в молекулу:

$$M_r(H_2SO_4) = 2 \cdot A_r(H) + 1 \cdot A_r(S) + 4 \cdot A_r(O_2) = 2 \cdot 1 + 1 \cdot 32 + 4 \cdot 16 = 98.$$

В химии за единицу количества вещества принимают *моль*. 1 моль – это количество вещества, которое содержит столько структурных единиц (молекул, атомов, ионов, электронов) сколько их содержится в $12 \text{ г } ^{12}C$ – $6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ (*число Авогадро* N_A).

Молярная масса (M) (масса 1 моля) выражается в г/моль и численно равна относительной атомной или молекулярной массе. Отсюда легко определить абсолютную массу атома или молекулы (m_a , m_m):

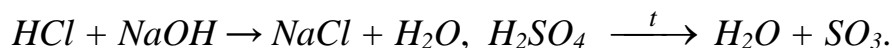
$$m_a = \frac{M_a}{N_A}, \quad m_m = \frac{M_m}{N_A}. \quad (1.1)$$

Масса и количество вещества связаны соотношением

$$\nu = \frac{m}{M}, \quad (1.2)$$

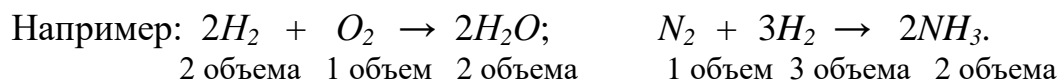
где ν – количество вещества, моль; m – масса вещества, г; M – молярная масса вещества, г/моль.

Закон постоянства состава. Каждое химически чистое соединение всегда имеет один и тот же качественный и количественный состав независимо от способа его получения. Например, H_2O – вода, H_2O_2 – перекись водорода. Молекула воды всегда состоит из двух атомов водорода и одного атома кислорода. Получить воду можно проведя различные реакции:



Закон сохранения массы. Масса веществ, вступивших в реакцию, равна массе веществ, образовавшихся в результате реакции. По этому закону проводятся все количественные расчеты в химических реакциях.

Газовые законы химии. Состояние газа характеризуется температурой (T), давлением (p) и объемом (V). Первые количественные исследования реакций между газами принадлежат Гей-Люссаку, который пришел в результате к открытию *закона объемных отношений*: объемы вступающих в реакцию газов относятся к друг другу и к объемам образующихся газообразных веществ как небольшие целые числа.



Позже итальянский физик Авогадро объяснил эту закономерность тем, что молекулы простых газообразных веществ (H_2 , Cl_2 , O_2 и др.) состоят из двух атомов и установил, что в равных объемах любых газов, взятых при одинаковых условиях (p и T), содержится одно и то же число молекул (*закон Авогадро*). Следовательно, 1 моль любого газа, содержащий одно и то же число молекул – $6,02 \cdot 10^{23}$, занимает один и тот же объем. Этот объем называется молярным объемом газа (V_M), и при нормальных условиях ($p = 1$ атм или 101 кПа, или 760 мм рт. ст.; $T = 0$ °С) он равен 22,4 л/моль.

Чтобы вести расчеты при других условиях, нужно воспользоваться объединенным газовым уравнением и привести параметры газа к нормальным условиям (н.у.):

$$\frac{p_0 \cdot V_0}{T_0} = \frac{p \cdot V}{T}, \quad V_0 = \frac{p \cdot V \cdot T_0}{p_0 \cdot T}, \quad (1.3)$$

где p , V , T – условия опыта; p_0 , V_0 , T_0 – нормальные условия.

Взаимосвязь между количеством газообразного вещества и его параметрами выражается *уравнением Менделеева-Клапейрона*:

$$p \cdot V = \nu \cdot R \cdot T = \frac{m}{M} \cdot R \cdot T, \quad (1.4)$$

где p – давление, Па; V – объем, м³; ν – количество вещества, моль; m – масса, г; M – молярная масса, г/моль; R – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/моль·К.

Молярная масса вещества может быть определена экспериментально с использованием приведенных формул и закономерностей. Например, по уравнению Менделеева – Клапейрона (1.4):

$$M = \frac{m \cdot R \cdot T}{p \cdot V}, \quad (1.5)$$

где m , T , p , V заданные параметры системы. Можно найти M по абсолютной (ρ) или относительной (D) плотности газа. *Абсолютная плотность* – это масса 1 л газа при нормальных условиях, откуда

$$M = \rho \cdot V_M = \rho \cdot 22,4. \quad (1.6)$$

Относительная плотность газа (D) показывает, во сколько раз масса одного газа больше или меньше массы другого газа, взятых в одинаковых объемах и при одинаковых условиях (p и T),

$$D = \frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1}{M_2}. \quad (1.7)$$

Если молярная масса одного из газов известна (например, M_2), тогда

$$M_1 = D \cdot M_2. \quad (1.8)$$

Наиболее часто используют плотность газа по воздуху, среднюю молярную массу которого считают 29 г/моль:

$$D_x^{\text{возд}} = \frac{M_x}{M_{\text{возд}}}; \quad M = D_x^{\text{возд}} \cdot M_{\text{возд}} = D_x^{\text{возд}} \cdot 29.$$

Закон эквивалентов. Массы взаимодействующих веществ пропорциональны молярным массам их эквивалентов: $A + B \rightarrow C + F$

$$\frac{m_A}{m_B} = \frac{M_{\text{э}}(A)}{M_{\text{э}}(B)}. \quad (1.9)$$

Эквивалентом вещества называют такое его количество, которое соединяется с 1 молем атомов водорода или замещает то же количество атомов водорода в химических реакциях. *Эквивалент сложного вещества* – это такое его количество, которое взаимодействует без остатка с одним эквивалентом водорода или вообще с одним эквивалентом любого другого вещества.

Эквивалентной массой или молярной массой эквивалента ($M_{\text{э}}$) называют массу одного моля эквивалентов и выражают в г/моль. *Молярная масса эквивалента элемента* $M_{\text{э}}$ определяется отношением молярной массы атома к его валентности (B), которую он проявляет в данном соединении

$$M_{\text{э}} = \frac{M_a}{B} \quad (1.10)$$

Эквивалент сложного вещества – это такое его количество, которое взаимодействует с одним эквивалентом любого другого вещества.

Молярная масса эквивалента оксида:

$$M_{\text{э}}(\text{оксида}) = \frac{M_{\text{оксида}}}{B \cdot n}, \quad (1.11)$$

где B – валентность атома; n – число атомов в молекуле.

Молярная масса эквивалента кислоты:

$$M_{\text{э}}(\text{кислоты}) = \frac{M_{\text{кислоты}}}{\text{Основность кислоты}} = \frac{M_{\text{кислоты}}}{\text{Число ионов } H^+} \quad (1.12)$$

Молярная масса эквивалента основания:

$$M_{\text{э}}(\text{основания}) = \frac{M_{\text{основания}}}{\text{Кислотность основания}} = \frac{M_{\text{основания}}}{\text{Число групп } OH^-} \quad (1.13)$$

Молярная масса эквивалента соли:

$$M_{\text{э}}(\text{соли}) = \frac{M_{\text{соли}}}{B_{\text{Me}} \cdot \text{Число атомов металла}} \quad (1.14)$$

Пример 1. В соединениях $N^{+2}O^{-2}$, $H_2^{+1}S^{-2}$, $H^{+1}I^{-1}$ молярные массы эквивалентов элементов равны:

$$M_{\text{э}}(N) = \frac{14}{2} = 7 \text{ г/моль}; \quad M_{\text{э}}(S) = \frac{32}{2} = 16 \text{ г/моль}; \quad M_{\text{э}}(I) = \frac{127}{1} = 127 \text{ г/моль}.$$

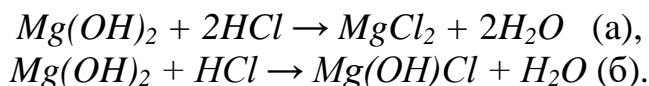
Пример 2. Молярные массы эквивалентов соединений H_2SO_4 , $Fe(OH)_3$ и $Al_2(SO_4)_3$ равны:

$$M_{\text{э}}(H_2SO_4) = \frac{M_{H_2SO_4}}{2} = \frac{98}{2} = 49 \text{ г/моль};$$

$$M_{\text{э}}(Fe(OH)_3) = \frac{M_{Fe(OH)_3}}{3} = \frac{107}{3} = 35,7 \text{ г/моль};$$

$$M_{\text{э}}(Al_2(SO_4)_3) = \frac{M_{Al_2(SO_4)_3}}{2 \cdot 3} = \frac{342}{6} = 57 \text{ г/моль}.$$

Пример 3. Рассчитайте молярные массы эквивалента $Mg(OH)_2$ в следующих реакциях:



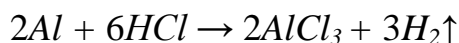
$M_{\text{э}}(HCl) = M(HCl) = 36,5$ г/моль, так как HCl - одноосновная кислота. Все вещества взаимодействуют друг с другом в количествах, пропорциональных их эквивалентам. Отсюда следует, что в реакции (а) на 2 эквивалента HCl приходится 2 эквивалента $Mg(OH)_2$, поэтому

$$M_{\text{э}}(Mg(OH)_2) = \frac{M_{Mg(OH)_2}}{2} = \frac{58}{2} = 29 \text{ г/моль}.$$

В реакции (б) на 1 эквивалент HCl приходится 1 эквивалент $Mg(OH)_2$, отсюда следует что $M_{\text{э}}(Mg(OH)_2) = M(Mg(OH)_2) = 58$ г/моль.

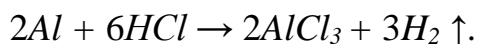
Решение типовых задач

Задача 1. Взаимодействие алюминия с раствором соляной кислоты протекает по следующей реакции:



В реакции участвуют 2,7 кг алюминия. Рассчитайте объем водорода, выделившегося в ходе реакции, протекающей при нормальных условиях, а так же при температуре 28 °С и давлении 102 кПа; абсолютную плотность водорода и плотность водорода по воздуху; массу образовавшегося хлорида алюминия и массовую долю алюминия в нем.

Решение. Реакция протекает по уравнению



В виде таблицы представим молярные массы, количество моль и соответствующие им массы участвующих в реакции веществ.

	<i>Al</i>	<i>AlCl₃</i>	<i>H₂</i>
<i>M</i> , г/моль	27	27 + 3 · 35,5 = 133,5	2
<i>v</i> , моль	2	2	3
<i>m = M · v</i> , г	54	267	6

Чтобы найти объем водорода, выделившегося в реакции при нормальных условиях, составим пропорцию:

54 г *Al* выделяют из кислоты (22,4 · 3) л водорода (по уравнению реакции)

2700 г *Al* выделяют из кислоты V_x л водорода (по условию задачи);

$$V_x = \frac{2700 \cdot 22,4 \cdot 3}{54} = 3360 \text{ л.}$$

Для условий, отличных от нормальных, объем газа рассчитаем по уравнению (1.4):

$$V_x = \frac{v \cdot R \cdot T}{p} = \frac{3360 \cdot 8,31 \cdot (273 + 28)}{22,4 \cdot 102} = 3678,4 \text{ л,}$$

или по формуле (1.3):

$$V_x = \frac{p_0 \cdot V_0 \cdot T}{p} = \frac{101 \cdot 3360 \cdot (273 + 28)}{273 \cdot 102} = 3678,4 \text{ л.}$$

Абсолютную плотность водорода рассчитаем по формуле (1.6):

$$\rho_{H_2} = \frac{M_{(H_2)}}{V_M} = \frac{2}{22,4} = 0,09 \text{ г/л.}$$

Относительную плотность водорода по воздуху рассчитаем по формуле (1.8):

$$D_{(H_2)}^{возд} = \frac{M_{(H_2)}}{M_{(возд)}} = \frac{2}{29} = 0,07.$$

Массу образовавшегося в реакции хлорида железа рассчитаем по уравнению реакции, составив пропорцию:

2700 г Al образуют m_{AlCl_3}

54 г Al образуют 267 г $AlCl_3$;

$$m_{AlCl_3} = \frac{2700 \cdot 267}{54} = 13350 \text{ г.}$$

Массовую долю железа в $AlCl_3$ рассчитаем, исходя соответственно из атомных и молярных масс атомов и молекул:

133,5 г $AlCl_3$ составляют 100 %

27 г Al составляют x %;

$$x = \frac{27 \cdot 100}{133,5} = 20,22 \text{ \%}.$$

Задача 2. Какой объем воздуха необходим для сгорания 1 м³ водяного газа следующего состава: CO – 40 %, H_2 – 50 %, CO_2 – 5 %, N_2 – 5 % (по объему)? Найдите массу эквивалента углерода (II) и (IV) и эквивалентов соответствующих оксидов.

Решение. Газы CO_2 и N_2 не горят, поэтому расчет необходимого объема воздуха будем проводить по реакциям горения H_2 и CO .

Приняв 1 м³ водяного газа за 100 %, найдем объемы входящих в него газов:

1 м³ воздуха – 100 %

$$V_{H_2} \quad - \quad 50 \text{ \%}; \quad V_{H_2} = \frac{1 \cdot 50}{100} = 0,5 \text{ м}^3 = 500 \text{ л.}$$

1 м³ воздуха – 100 %

$$V_{CO} \quad - \quad 40 \text{ \%}; \quad V_{CO} = \frac{1 \cdot 40}{100} = 0,4 \text{ м}^3 = 400 \text{ л.}$$

Напишем уравнения реакций горения водорода и оксида углерода (II):



Из уравнений реакций видно, что на сгорание 2-х молей водорода ($22,4 \cdot 2 = 44,8$ л) расходуется 1 моль кислорода (22,4 л), и на сгорание 2-х молей оксида углерода (II) расходуется также 1 моль кислорода. Составим пропорции:

44,8 л H_2 – 22,4 л O_2

$$500 \text{ л } H_2 \quad - \quad V_x \text{ л } O_2; \quad V_x(O_2) = \frac{500 \cdot 22,4}{44,8} = 250 \text{ л} = 0,25 \text{ м}^3.$$

44,8 л H_2 – 22,4 л O_2

$$400 \text{ л } H_2 \quad - \quad V_y \text{ л } O_2; \quad V_y(O_2) = \frac{400 \cdot 22,4}{44,8} = 200 \text{ л} = 0,20 \text{ м}^3.$$

$$V_{O_2} = V_x + V_y = 0,25 + 0,2 = 0,45 \text{ м}^3.$$

Учитывая, что в воздухе содержится 20,9 % по объему кислорода, найдем необходимый объем воздуха для сгорания 1 м³ водяного газа данного состава:

$$0,45 \text{ м}^3 - 20,9 \%$$

$$V_{\text{возд}} \text{ м}^3 - 100 \%; \quad V_{\text{возд}} = \frac{0,45 \cdot 100}{20,9} = 2,2 \text{ м}^3.$$

Молярные массы эквивалента углерода и его оксидов находим по формулам (1.10) и (1.11):

$$M_{\text{э}}(\text{C}^{+2}) = \frac{M_{\text{C}}}{2} = \frac{12}{2} = 6 \text{ г/моль};$$

$$M_{\text{э}}(\text{C}^{+4}) = \frac{M_{\text{C}}}{4} = \frac{12}{4} = 3 \text{ г/моль};$$

$$M_{\text{э}}(\text{CO}) = \frac{M_{\text{CO}}}{2} = \frac{(12 + 16)}{2} = 14 \text{ г/моль};$$

$$M_{\text{э}}(\text{CO}_2) = \frac{M_{\text{CO}_2}}{4} = \frac{(12 + 32)}{4} = 11 \text{ г/моль}.$$

Задача 3. Какое давление будет в аппарате, где осуществляется обжиг 5 т известняка, содержащего 80% карбоната кальция? Объем аппарата равен 100 м³, а температура обжига – 900 °С.

Решение. Процесс термического разложения карбоната кальция выражается уравнением



Массу содержащегося в известняке карбоната кальция рассчитаем по пропорции:

$$5000 \text{ кг известняка} - 100 \%$$

$$m_{\text{CaCO}_3} \text{ кг} - 80 \%; \quad m_{\text{CaCO}_3} = \frac{5000 \cdot 80}{100} = 4000 \text{ кг}.$$

Из уравнения реакции следует, что из 1 моля CaCO_3 образуется 1 моль CO_2 (1 моль $\text{CaCO}_3 = 100$ г, 1 моль $\text{CO}_2 = 44$ г), массу образовавшегося при разложении известняка газа рассчитаем по пропорции:

$$100 \text{ кг CaCO}_3 - 44 \text{ кг CO}_2$$

$$4000 \text{ кг CaCO}_3 - m \text{ кг CO}_2; \quad m_{\text{CO}_2} = \frac{4000 \cdot 44}{100} = 1760 \text{ кг}.$$

Применив уравнение Менделеева – Клапейрона (1.4), рассчитаем давление CO_2 :

$$p_{\text{CO}_2} = \frac{m \cdot R \cdot T}{M \cdot V},$$

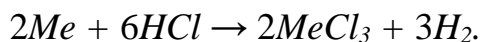
где m_{CO_2} в г, температура (T) в К, молярная масса M_{CO_2} в г/моль, объем (V)

в м³, газовая постоянная $R = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$, p_{CO_2} в Па:

$$p_{CO_2} = \frac{1760000 \cdot 8,31 \cdot 1173}{44 \cdot 100} = 3899051,8 \text{ Па} \approx 3899 \text{ кПа.}$$

Задача 4. Вычислите молярную и молярную массу эквивалента трехвалентного металла, если 5,4 г его вытесняют из кислоты 7,06 л водорода, измеренных при 25 °С и давлении 105 кПа.

Решение. Запишем уравнение реакции взаимодействия *Me* (III) с кислотой:



Из уравнения реакции следует, что 2 моля металла вытесняют из кислоты 3 моля водорода, т.е. $3 \cdot 22,4 = 67,2$ л, измеренных при нормальных условиях. Приведем этот объем к заданным условиям, воспользовавшись формулой (1.3):

$$V = \frac{T \cdot p_0 \cdot V_0}{p \cdot T_0} = \frac{298 \cdot 101 \cdot 67,2}{105 \cdot 273} = 70,6 \text{ л.}$$

По условию задачи водорода выделилось в 10 раз меньше, что соответствует не 3, а 0,3 моля, значит, и металла было не 2, а 0,2 моля. По пропорции найдем M_{Me} :

$$0,2 \text{ моля} - 5,4 \text{ г}$$

$$1 \text{ моль} - M_{Me}; \quad M_{Me} = \frac{5,4}{0,2} = 27 \text{ г/моль.}$$

Эквивалентную массу металла определяем по формуле (1.11):

$$M_{\text{э}} = \frac{M_{Me}}{3} = \frac{27}{3} = 9 \text{ г/моль.}$$

Этот металл – алюминий (*Al*).

Задачи для самостоятельного решения

1. Рассчитайте измеренный при нормальных условиях объем углекислого газа, необходимого для растворения 4 г карбоната кальция по реакции:



Определите массу образовавшегося $Ca(HCO_3)_2$, массу 1 моля и одной молекулы CO_2 .

2. Какой объем кислорода, измеренного при нормальных условиях, будет израсходован при сгорании 1 м³ водяного газа следующего состава: H_2 – 29 %, CO – 44 %, N_2 – 4 %, CO_2 – 3 %, H_2O – 20 %?

Напишите уравнения реакций горения и укажите молярные массы эквивалентов продуктов реакции.

3. Определите массу одного моля и одной молекулы газа, если известно, что 19,02 г его занимают объем при нормальных условиях 6 л. Найдите плотность этого газа по воздуху.

4. В сухом колошниковом газе содержится по объему до 32 % CO , 10 – 18 % CO_2 , до 0,5 % CH_4 , 2 % H_2 , 55 – 59 % N_2 . Какой объем кислорода требуется для сжигания 1 м³ этого газа? Укажите молярные массы эквивалента углерода в его оксидах CO , CO_2 и метане CH_4 .

5. Какой объем воздуха расходуется при полном сгорании 10 л метана (CH_4)? Какой объем углекислого газа при этом образуется? Расчет произведите при 25 °С и давлении 1 атм, считая, что в воздухе содержится 20,9 % (по объему) кислорода.

6. Сколько кубических метров кислорода расходуется при сжигании газовой смеси, содержащей 75 % метана (CH_4), 15 % этана (C_2H_6) и 5 % водорода (H_2) (по объему)?

7. При полном взаимодействии 5,5 г оксида кальция с оксидом серы (VI) образуется сульфат кальция. Напишите уравнение реакции и рассчитайте:

а) измеренный при нормальных условиях объем SO_3 , вступившего в реакцию;

б) массу образовавшегося сульфата кальция;

в) молярные массы эквивалентов всех участников процесса, массовую долю кальция в оксиде кальция.

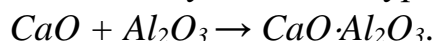
8. Напишите уравнение реакции растворения 13 г цинка в соляной кислоте и определите массу HCl , которая потребуется для растворения Zn ; объем водорода, измеренный при нормальных условиях, который при этом выделится; массу одного моля и одной молекулы $ZnCl_2$.

9. Один из сортов стекла имеет состав: SiO_2 – 75 %, CaO – 9 %, Na_2O – 16 %. Сколько молей оксида натрия и оксида кремния в этом сорте стекла приходится на один моль CaO ? Напишите формулу стекла и определите процентное содержание в нем натрия.

10. При прокаливании 30 г известняка ($CaCO_3$) получено 16 г оксида кальция. Напишите уравнение реакции термического разложения $CaCO_3$, определите массовую долю кальция в известняке. Рассчитайте объем выделившегося углекислого газа при нормальных условиях, а также при температуре 25 °С и давлении $1,4 \cdot 10^5$ Па.

11. Важнейшими соединениями портландского цемента являются силикаты кальция состава: CaO – 73,7 %, SiO_2 – 26,3 % и CaO – 65,1 %, SiO_2 – 34,9 %. Рассчитайте, сколько молей оксида кальция приходится на один моль оксида кремния в каждом из этих соединений, молярные массы эквивалентов кальция, кремния и их оксидов.

12. Главным веществом глиноземистого цемента является монокальциевый алюминат – $CaO \cdot Al_2O_3$, получаемый по уравнению:



Рассчитайте, сколько тонн монокальциевого алюмината можно получить из 112 т извести (CaO) и 110 т глинозема (Al_2O_3). Укажите, какой из продуктов в этой реакции окажется в избытке. Определите массовую долю алюминия в монокальциевом алюминате.

13. Рассчитайте, сколько килограммов должно получиться негашеной извести (CaO), кубических метров углекислого газа, измеренного при 50 °С и давлении 1 атм, при разложении 100 т известняка ($CaCO_3$)?

14. Для получения известкового теста обычно берется 2,5 л воды на каждый килограмм негашеной извести (CaO). Во сколько раз это превышает массу воды, которая соответствует уравнению реакции ($CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$)?

Рассчитайте процентный состав получаемого известкового теста (массовую долю $Ca(OH)_2$ и H_2O) и молярные массы эквивалентов гашеной ($Ca(OH)_2$) и негашеной извести.

15. При очистке сточных вод от органических примесей методом брожения выделяется горючий газ, имеющий относительную плотность по кислороду 0,5. Что это за газ? Определите его молярную массу, молярную массу его эквивалента и массовую долю в нем углерода.

16. При 17 °С и давлении $1,040 \cdot 10^5$ Па масса газа равна $1,56 \cdot 10^{-3}$ кг, а занимаемый им объем – $0,624 \cdot 10^{-3}$ м³. Определите молекулярную массу газа, его абсолютную и относительную плотность по воздуху.

17. Какую массу природного доломита, содержащего 70 % основного вещества ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$), нужно взять, чтобы получить при его прокаливании $25 \cdot 10^{-3}$ м³ углекислого газа при 20 °С и давлении $1,040 \cdot 10^5$ Па?

18. При действии на 5,1 г известняка ($CaCO_3$) избытка соляной кислоты выделилось 1,12 л CO_2 , приведенного к нормальным условиям. Сколько процентов карбоната кальция содержится в данном известняке?

19. Вычислите молярную и эквивалентную массу двухвалентного металла, если 2,2 г его вытесняют из кислоты 0,81 л водорода при 22 °С и 102,9 кПа. Назовите металл.

20. При сжигании 3 кг каменного угля получили 5,3 м³ углекислого газа, приведенного к нормальным условиям. Какова массовая доля углерода в данном образце каменного угля? Рассчитайте молярную массу эквивалентов углерода и углекислого газа.

1.2. ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Содержание материала для самостоятельного изучения

Основные классы неорганических соединений. Оксиды солеобразующие и несолеобразующие; основные, кислотные, амфотерные; их получение и свойства. Гидроксиды, способы их получения и свойства. Соли средние, кислые и основные; способы получения и свойства.

Литература: [2 – гл. I, § 15].

Основные теоретические положения

Неорганические вещества по составу делят на простые и сложные. Простые вещества состоят из атомов одного химического элемента и подразделяются на металлы, неметаллы, благородные газы. Сложные вещества состоят из атомов разных элементов, химически связанных друг с другом.

Сложные кислородсодержащие неорганические вещества по составу и свойствам образуют три класса соединений: оксиды, гидроксиды, соли.

Оксиды – это соединения, состоящие из двух элементов, один из которых кислород, имеющий в оксидах валентность II и степень окисления –2. Общая формула оксидов: $\text{Э}_y\text{O}_x$, где y – число атомов элемента Э, а x – число

атомов кислорода. Оксиды, в свою очередь, классифицируют на солеобразующие и несолеобразующие (SiO , CO , N_2O , NO). Солеобразующие оксиды делятся на основные, кислотные и амфотерные.

Основные оксиды образуют металлы в низкой степени окисления (+1, +2), кроме ZnO , SnO и BeO , которые являются амфотерными оксидами. Основные оксиды взаимодействуют с кислотами и кислотными оксидами. Им соответствуют основания.

Кислотные оксиды образуют неметаллы, а также металлы в высшей степени окисления (+5, +6, +7). Присоединяя прямо или косвенно воду, они образуют кислоту. С водой взаимодействуют водорастворимые оксиды. Кислотные оксиды могут взаимодействовать с основными оксидами и основаниями, то есть в реакцию вступают *вещества противоположной природы*.

Амфотерные оксиды образуют металлы в промежуточной степени окисления (+3, +4) – это Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 и др., в степени окисления +2 – это ZnO , SnO и BeO . Амфотерные оксиды проявляют свойства как основные, так и кислотные. Соответствующие им гидроксиды можно записать в форме и кислот, и оснований.

Гидроксиды – продукты прямого или косвенного взаимодействия оксидов с водой. В зависимости от свойств оксидов гидроксиды могут быть *основными* – основания, *кислотными* – кислоты, *амфотерными*. *Основания* – это сложные вещества, молекулы которых состоят из атомов металла и одной или нескольких групп OH ; общая формула – $Me(OH)_x$. *Кислоты* – сложные вещества, содержащие атомы водорода, которые могут замещаться атомами металла, и кислотный остаток; общая формула кислородосодержащих кислот – $H_yЭO_x$. *Амфотерные гидроксиды* могут проявлять свойства кислот или оснований. Например, формулу гидроксида цинка можно записать $Zn(OH)_2$, подчеркивая основной его характер, или H_2ZnO_2 – кислотный.

Соли – это сложные вещества, которые являются продуктами замещения атомов водорода в кислотах атомами металла или продуктами замещения гидроксильных групп в молекулах оснований кислотными остатками. Соли бывают средние, кислые и основные.

Средняя соль – продукт полного замещения атомов водорода в молекуле кислоты атомами металла ($H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4$) или продукт полного замещения гидроксильных групп в молекулах оснований кислотными остатками ($Fe(OH)_2 \rightarrow Fe(NO_3)_2$).

Кислые соли (гидросоли) – это продукты неполного замещения атомов водорода в молекулах многоосновных кислот атомами металла. Например, $H_3PO_4 \rightarrow NaH_2PO_4 \rightarrow Na_2HPO_4$.

Основные соли (гидроксосоли) – это продукты неполного замещения гидроксогрупп в многокислотных основаниях кислотными остатками. Например, $Mg(OH)_2 \rightarrow MgOHCl$, $Fe(OH)_3 \rightarrow Fe(OH)_2NO_3 \rightarrow FeOH(NO_3)_2$.

Согласно *принципу кислотно-основного взаимодействия* химическая реакция возможна в том случае, если одно вещество проявляет кислотные свойства, а другое – основные. В результате реакции всегда *образуется соль*. Формулы солей записываются в соответствии с валентностью кислотных и

основных остатков. При этом необходимо помнить, что их суммарные валентности должны быть равны.

Например: $CaCl_2$, Na_2SO_4 , $Al_2(SO_4)_3$.

Название средней соли формируется от названия кислотного остатка и металла, стоящего на первом месте в соединении. Например: $CaCl_2$ – хлорид кальция, Na_2SO_4 – сульфат натрия.

Названия кислой и основной солей формируется аналогично, однако начинают запись с приставки *гидро-* или *гидроксо-* соответственно, которые указывают на неполное замещение атомов водорода в молекулах многоосновных кислот атомами металла или неполное замещение гидроксогрупп в многокислотных основаниях кислотными остатками. Например: Na_2HPO_4 – гидрофосфат натрия, NaH_2PO_4 – дигидрофосфат натрия, $CuOHNO_3$ – гидроксонитрат меди (II).

Характер взаимодействия и генетическая связь между основными классами кислородсодержащих неорганических соединений представлены на рис. 1.1.

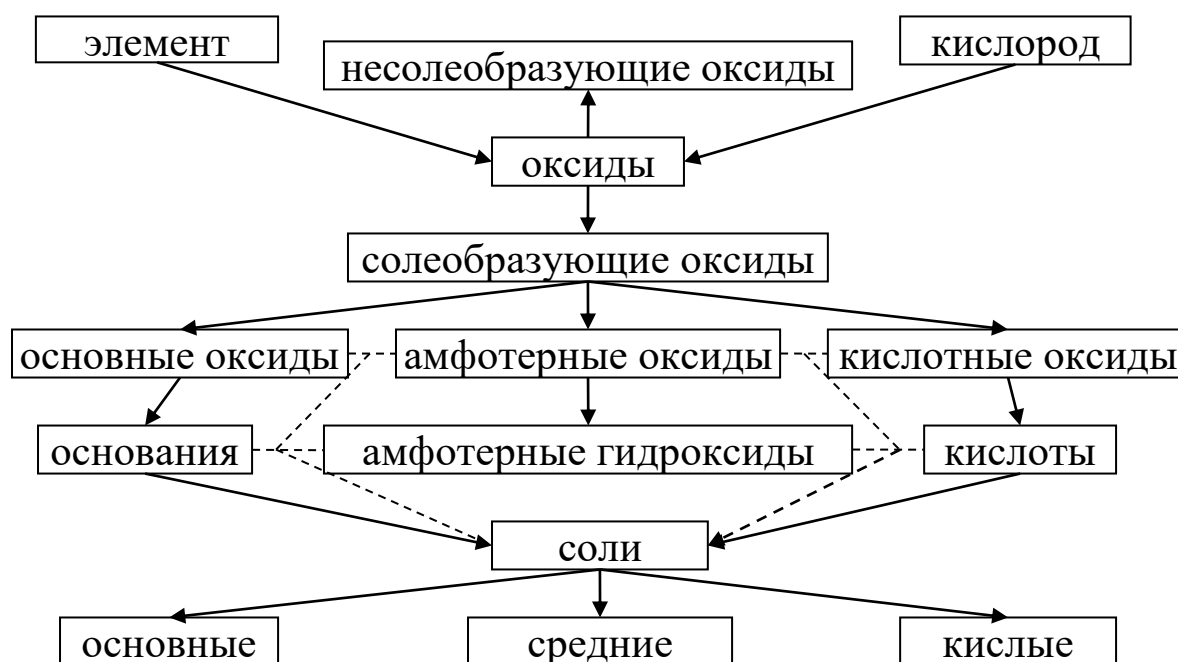
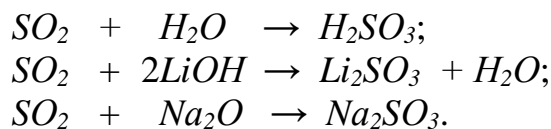


Рис.1.1. Генетическая связь между основными классами кислородсодержащих неорганических соединений

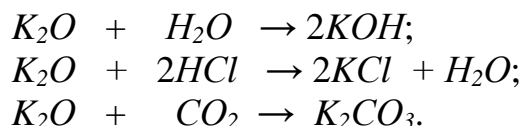
Решение типовых задач

Задача 1. Какие из перечисленных ниже веществ являются оксидами: H_2CO_3 , BeO , K_2O , SO_2 , $Mg(NO_3)_2$? Укажите их свойства (основные, кислотные, амфотерные). Напишите уравнения реакций, доказывающих характер оксидов.

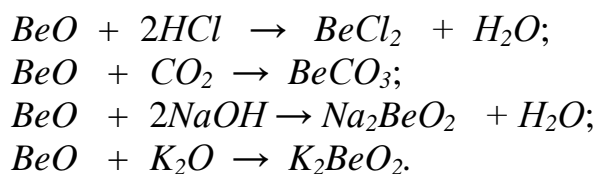
Решение. В нашем примере кислотным оксидом является оксид SO_2 . При взаимодействии с водой он образует сернистую кислоту H_2SO_3 , с основаниями и основными оксидами – ее соли:



Оксид K_2O проявляет основные свойства, растворяется в воде с образованием основания. Взаимодействует с кислотами и кислотными оксидами с образованием солей в соответствии со следующими реакциями:

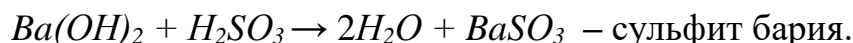


BeO – амфотерный оксид, нерастворимый в воде. Ему соответствует гидроксид, проявляющий кислотные свойства (H_2BeO_2 – кислота) и основные свойства ($Be(OH)_2$ – основание). Амфотерные оксиды взаимодействуют с кислотами и щелочами, а также с кислотными и основными оксидами с образованием солей:



Задача 2. Составьте уравнения реакций получения всех возможных солей при взаимодействии гидроксида бария и сернистой кислоты. Назовите полученные соли.

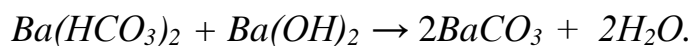
Решение.



При недостаточном для образования средней соли количестве основания получается кислая соль:



Для превращения кислой соли в среднюю необходимо добавить основание:



При недостаточном для образования средней соли количестве кислоты получается основная соль:

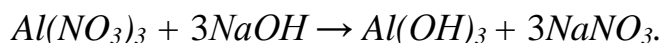


Необходимо помнить, что правильность составления химической формулы проверяется по равенству валентности (степени окисления) основного и кислотного остатков. Валентность основного остатка определяется *числом замещенных гидроксогрупп* в молекуле основания на кислотный остаток; ва-

лентность (степень окисления) кислотного остатка – числом замещенных атомов водорода в молекуле кислоты на основной остаток.

Задача 3. Приведите уравнение реакции получения гидроксида алюминия. Определите его свойства (природу). Напишите уравнения реакций, доказывающие их.

Решение. Гидроксид алюминия нельзя получить непосредственным взаимодействием оксида алюминия с водой, т.к. оксид не растворим в воде, поэтому его можно получить следующим путем:

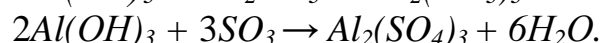
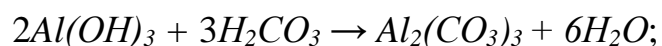


Гидроксид алюминия обладает амфотерными свойствами, т.е. двойственной природой, следовательно, может взаимодействовать как с кислотными, так и с основными оксидами, гидроксидами.

Реакции, подтверждающие кислотные свойства гидроксида:



Реакции, подтверждающие основные свойства гидроксида:



Задачи для самостоятельного решения

21. Напишите уравнения реакций образования Li_3PO_4 в результате взаимодействия:

- основного и кислотного оксидов;
- основания и кислотного оксида;
- основного оксида и кислоты;
- основания и кислоты.

Дайте название исходным веществам и продуктам реакции.

22. С какими из перечисленных ниже веществ будет реагировать соляная кислота: MgO , $Be(OH)_2$, H_2SO_3 , K_2CO_3 ? Составьте уравнения реакций. Дайте название исходным веществам и продуктам реакции.

23. Какие из указанных веществ будут реагировать с гидроксидом калия: H_2CO_3 , CaO , SiO_2 , $CuSO_4$, $Fe(OH)_3$? Напишите уравнения реакций.

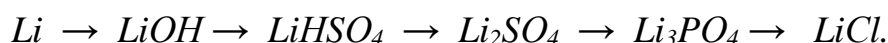
24. Напишите уравнения реакций, свидетельствующих об основных свойствах NiO , кислотных свойствах SO_3 , амфотерных свойствах ZnO .

25. Составьте уравнения реакций получения средней и кислой соли из гидроксида бария и кремниевой кислоты, превращения кислой соли в среднюю. Назовите соли.

26. Каким из следующих оксидов соответствуют кислоты: MgO , Mn_2O_7 , CO , P_2O_5 , N_2O , SO_2 , Na_2O ? Напишите формулы и название этих кислот.

27. Составьте уравнения реакций получения средней и кислой соли при взаимодействии гидроксида кальция и угольной кислоты. Назовите соли.

28. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



Дайте названия солям.

29. Подтвердите амфотерный характер гидроксида железа (III) реакциями химического взаимодействия с растворами соляной кислоты и гидроксида калия.

30. Составьте уравнения реакций получения оксида магния двумя путями:

- а) реакцией разложения карбоната магния;
- б) реакцией окисления металла.

31. Напишите уравнения реакций образования $PbCO_3$ в результате взаимодействия:

- а) основного и кислотного оксидов;
- б) основания и кислотного оксида;
- в) основного оксида и кислоты;
- г) основания и кислоты.

32. Напишите уравнения реакций между кислотами и основаниями, приводящих к образованию следующих солей: $CaSO_4$, $NaHCO_3$, $CaCO_3$, $FeCl_3$. Назовите соли.

33. Какие из перечисленных оксидов – CaO , SiO_2 , SO_3 , CuO , N_2O_5 – реагируют с водой? Напишите уравнения реакций и назовите все соединения.

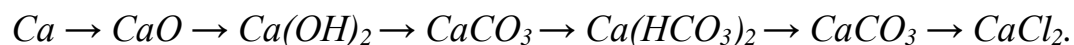
34. Составьте уравнения реакций получения хлорида магния:

- а) действием кислоты на металл;
- б) действием кислоты на основание;
- в) действием кислоты на оксид.

35. Составьте уравнения реакций получения всех возможных солей при взаимодействии гидроксида аммония с серной кислотой и назовите их.

36. Напишите уравнения реакций между кислотами и основаниями, приводящих к образованию следующих солей: $Ca_3(PO_4)_2$, $Mg(HCO_3)_2$, Na_2S , $Cu(NO_3)_2$.

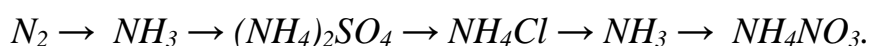
37. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



Дайте названия солям.

38. Какие из указанных веществ реагируют с гидроксидом калия: HNO_3 , $Al(OH)_3$, CuO , CO_2 , $CuSO_4$? Напишите уравнения реакций взаимодействия.

39. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



Дайте названия солям.

40. Укажите, к какому типу (основному, кислотному или амфотерному) относятся оксиды MgO и SO_3 . Ответ подтвердите уравнениями реакций.

Раздел 2. СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

2.1. СТРОЕНИЕ АТОМА. ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

Содержание материала для самостоятельного изучения

Основные сведения о строении атома, электронное облако, атомная орбиталь. Квантовые числа: главное, орбитальное, магнитное, спиновое; их физический смысл и связь между ними, типы орбиталей. Порядок заполнения электронных уровней и орбиталей: принципы энергетической выгодности (наименьшей энергии) и Паули, правила Хунда и Клечковского. Электронные формулы и энергетические ячейки.

Периодический закон и периодическая система элементов Д.И. Менделеева. Структура периодической системы и ее связь с электронным строением атомов. Периодическое изменение свойств химических элементов. Энергия ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность. Зависимость окислительно-восстановительных свойств элементов от их положения в периодической системе.

Литература: [1 – гл. 1, §§ 1.1–1.5]; [2 – гл. II, §§ 17–19, гл. III, §§ 20–35]; [3 – гл. I, §§ 1.1–1.4].

Основные теоретические положения

Атомы являются мельчайшими частицами элементов, из которых построены все химические индивиды. Отсюда для химии первостепенное значение имеет внутреннее строение атома, структура его электронной оболочки.

Атом – система, состоящая из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов, движущихся вокруг ядра. Заряд ядра и соответственно количество электронов атома равно порядковому номеру элемента в периодической системе Д.И. Менделеева. Состояние электрона в атоме описывается набором четырех квантовых чисел: главного (n), орбитального (l), магнитного (m_l) и спинового (m_s).

Набор трех квантовых чисел (n, l, m_l) описывает состояние электрона, называемое атомной орбиталью (АО).

Главное квантовое число n определяет энергию АО и номер энергетического уровня, на котором находится электрон, оно может принимать целочисленные значения от единицы до бесконечности.

Орбитальное квантовое число l определяет форму атомной орбитали и энергетический подуровень, оно принимает целочисленные значения от 0 до $(n - 1)$, всего n значений. АО со значением $l = 0$ обозначается буквой s и имеет форму сферы. АО со значением $l = 1, 2, 3$ обозначаются соответственно буквами p, d, f и имеют формы объемной восьмерки, двух скрещивающихся восьмерок и более сложные.

Магнитное квантовое число m_l определяет пространственную ориентацию АО относительно внешнего магнитного поля, оно может принимать значения от $-l$ через 0 до $+l$, всего $(2l + 1)$ значений и определяет число АО определенной энергии и формы.

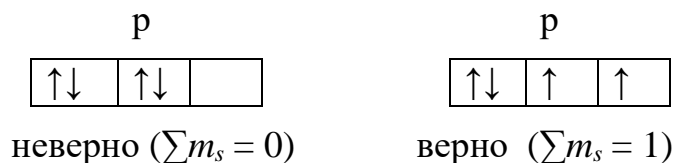
Спиновое квантовое число m_s характеризует собственный механический момент движения электрона вокруг своей оси и принимает значения $+1/2$ и $-1/2$ для каждого значения m_l .

Последовательность распределения электронов в атоме выражается электронными и электронно-графическими (с помощью квантовых ячеек) формулами.

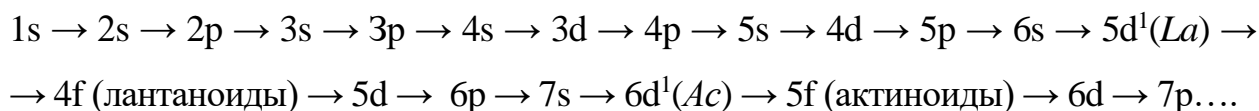
При заполнении АО электронами действует *принцип Паули*: в атоме не может быть даже двух электронов с одинаковым набором значений четырех квантовых чисел. Отсюда следует, что каждая АО может соответствовать максимально двум электронам, отличающимся значением спинового квантового числа, это $m_s = +1/2$ и $m_s = -1/2$. В электронно-графических формулах электрон обозначается стрелкой \uparrow или \downarrow , АО будет выглядеть как

$\boxed{\uparrow\downarrow}$ или $\boxed{\uparrow}$, т.е. занята полностью или частично.

Заполнение энергетических подуровней происходит по *правилу Хунда*, согласно которому электроны в основном состоянии в атоме располагаются так, чтобы модуль суммы спиновых чисел всех электронов подуровня был максимальным. Например:



Последовательность заполнения всех энергетических уровней и подуровней в атомах выражается *правилом Клечковского*, по которому порядок заполнения АО происходит по возрастанию суммы $(n + l)$, а если она одинакова, то первым заполняется подуровень с меньшим значением n :



В зависимости от того, какая АО заполняется последней, все элементы делятся на четыре электронных семейства: s, p, d, f.

Все приведенные принципы заполнения АО подчиняются одному общему *принципу энергетической выгодности* (принципу наименьшей энергии).

Число электронов, расположенных на последнем энергетическом уровне для элементов главных подгрупп и на последнем энергетическом уровне плюс число электронов на незавершенном подуровне предыдущего уровня для элементов побочных подгрупп, совпадает с номером группы периодической системы, в которой находится данный элемент. Эти электроны

называются *валентными*, т.к. участвуют в образовании химических связей и определяют валентность атома.

При получении атомом порции энергии (возбуждение атома) возможно разъединение спаренных электронов последнего энергетического уровня в пределах того же уровня, если в нем есть незаполненные АО. Таким образом, возбуждение меняет электронное состояние атома, т.е. увеличивает число неспаренных электронов в нем, а вместе с этим меняется и валентность атома.

Поскольку свойства элементов определяются строением электронной оболочки их атомов, у которых внешний уровень повторяется периодически, то и свойства элементов должны повторяться периодически при переходе от одного периода элементов к другому. Наблюдается постепенное изменение свойств элементов в пределах периода от типичного металла к типичному неметаллу и сходство свойств элементов, расположенных в одной подгруппе.

Важнейшими свойствами химических элементов, непосредственно связанными со структурой электронной оболочки, являются энергия ионизации, сродство к электрону. *Энергия ионизации* ($E_{ион}$) – это энергия, необходимая для отрыва электрона от атома с превращением его в положительно заряженный ион. Энергия ионизации характеризует восстановительную способность элемента, чем она ниже, тем металличнее элемент. Энергия, выделяющаяся при присоединении электрона к атому, называется *сродством к электрону* ($E_{ср}$). Сродство атомов металла к электрону близко к нулю. Сродство к электрону атомов неметаллов тем больше, чем ближе они располагаются к инертному газу.

Для характеристики способности атомов в соединениях притягивать к себе электроны введено понятие электроотрицательности (\mathcal{EO}). Электроотрицательность элементов определяется как полусумма энергии ионизации и сродства к электрону:

$$\mathcal{EO} = \frac{E_{ион} + E_{ср}}{2}.$$

Электроотрицательность элементов возрастает в периоде с увеличением порядкового номера элементов и убывает у элементов главных подгрупп с увеличением номера периода.

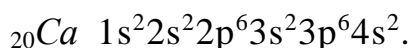
Решение типовых задач

Задача 1. Составьте электронные формулы атомов элементов с порядковым номером 20 и 35, изобразите распределение электронов в квантовых ячейках. Определите положение элементов в периодической системе, связав его со значением соответствующих квантовых чисел и количеством валентных электронов. Определите валентность элементов в нормальном и возбужденном состояниях.

Какие свойства проявляют атомы этих элементов (восстановительные или окислительные), для какого из них выше электроотрицательность?

Решение. По таблице Д.И. Менделеева находим символы элементов, записываем их, внизу слева от символа ставим порядковый номер, который указывает заряд ядра атома и количество электронов в атоме.

Далее записываем электронную формулу атома, распределяя электроны по уровням и подуровням, руководствуясь принципами энергетической выгоды и Паули. Энергетический уровень обозначается цифрой и совпадает со значением главного квантового числа n ; подуровень обозначается буквами s, p, d, f, которые соответствуют орбитальным квантовым числам l , сверху справа над которыми записывается число электронов, расположенных на них (на s-орбитали – максимально два, на трех эквивалентных p-орбиталях – максимально шесть, на пяти эквивалентных d-орбиталях – максимально десять).



Максимальное значение главного квантового числа, т.е. количество заполняемых энергетических уровней, совпадает с номером периода, в котором находится данный элемент: $n_{max} = 4$, период 4.

Номер группы данного элемента II, т.е. он совпадает с количеством валентных электронов. Кальций относится к элементам s-семейства и соответственно находится в главной подгруппе.

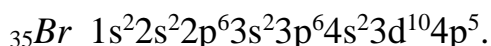
Распределение электронов по ячейкам будет иметь вид:

	s	p			d					f				
4	↑↓													
3	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓										
2	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓										
1	↑↓													

В нормальном состоянии у атома кальция нет неспаренных электронов, поэтому его валентность будет равна нулю. При возбуждении атома, т.е. сообщении ему некоторой энергии, электроны последнего энергетического уровня распариваются, и у кальция появляется два свободных электрона: один в состоянии 4s, другой – 4p, а вместе с этим валентные возможности кальция увеличиваются с нуля до двух.

Кальций – *типичный металл*, который при отдаче двух электронов с последнего энергетического уровня превращается в ион – Ca^{2+} , обладающий устойчивым электронным строением предшествующего ему инертного газа аргона с восьмиэлектронной внешней оболочкой.

Рассмотрим в таком же порядке элемент, стоящий в таблице под номером 35. Это бром:



По формуле можно видеть, что это элемент 4-го периода ($n_{max} = 4$), VII группы (на последнем энергетическом уровне семь электронов), p-семейства главной подгруппы.

Электронно-графическое изображение атома брома будет иметь вид:

	s				p				d					f				
4	↑↓	↑↓	↑↓	↑														
3	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓									
2	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓														
1	↑↓																	

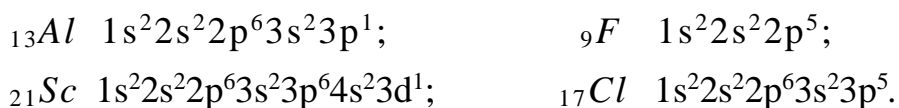
В нормальном состоянии у брома один неспаренный электрон, поэтому его валентность будет равна 1. При поглощении энергии сначала распариваются р-электроны, а затем s-электроны на свободные d-орбитали этого же энергетического уровня и у брома образуются три, пять, семь одиночных, распаренных электронов, и соответственно он может проявлять валентность в возбужденном состоянии III, V, VII.

Бром – *типичный неметалл*, его атом гораздо легче принимает один электрон, превращается в отрицательно заряженный ион Br^- с конфигурацией электронов ближайшего инертного газа Kr , чем отдает семь электронов, превращаясь в Br^{+7} с конфигурацией Ar . Бром обладает значительно более высокой электроотрицательностью, чем кальций.

Задача 2. Напишите электронные формулы атомов алюминия, скандия, фтора и хлора. Почему алюминий и скандий, находясь в одной группе, не являются элементами-аналогами в отличие от фтора и хлора?

В чем заключается различие электронного строения атомов фтора и хлора, какой из этих элементов имеет большее сродство к электрону и большую электроотрицательность?

Решение. Электронные формулы атомов:



Валентные электроны алюминия – $3s^2 3p^1$, скандия – $4s^2 3d^1$. Эти элементы имеют одинаковое число валентных электронов – 3 и располагаются в III группе периодической системы, но алюминий – элемент p-семейства, а скандий – элемент d-семейства, т.е. они не аналоги и располагаются в разных подгруппах, главной и побочной соответственно.

Фтор и хлор – это элементы-аналоги, они имеют одинаковое число электронов на внешнем уровне и в одном состоянии – $ns^2 np^5$. Однако при возбуждении атома фтора не может измениться его электронная конфигурация, так как на втором энергетическом уровне нет свободных орбиталей. При возбуждении хлора его валентные электроны $3s^2 3p^5$ могут последовательно распариваться, переходя на свободные 3d-орбитали, и хлор в отличие от фтора может иметь не один, а три, пять и семь неспаренных электронов, т.е. иметь значительно больше валентных состояний.

У фтора выше сродство к электрону и электроотрицательность, чем у хлора, так как у фтора валентные электроны находятся на втором энергетическом уровне, а у хлора на третьем, т.е. у первого они притягиваются к ядру

сильнее, чем у второго. Фтор проявляет более выраженные неметаллические свойства, чем хлор.

Задачи для самостоятельного решения

41. Какими квантовыми числами описывается состояние электрона в атоме? Что характеризует каждое квантовое число, какие значения оно может принимать и какая связь между ними? Какие значения принимают квантовые числа n , l , m_l , m_s для валентных электронов атома магния?

42. Как изменяются свойства элементов в периодах и главных подгруппах периодической системы с увеличением порядкового номера? Разберитесь на примере 3-го периода II и VI групп главных подгрупп. Как можно объяснить эти изменения на основании электронного строения атома?

43. Определите максимально возможное число электронов на четвертом энергетическом уровне. Ответ поясните. Напишите электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 23 и 30, укажите валентные электроны и объясните, как повлияет возбуждение атомов на валентность элементов.

44. Напишите электронную формулу элемента, у атома которого последний электрон находится на $6s$ -орбитали. Покажите распределение электронов по квантовым ячейкам. В каком периоде, группе, подгруппе находится этот элемент, и как он называется? К металлам или неметаллам он относится?

45. По какому признаку элементы группы подразделяются на главную и побочную подгруппы? Какие элементы называются электронными аналогами? Приведите пример и напишите электронные формулы выбранных элементов. Как меняются свойства (сродство к электрону, электроотрицательность) элементов-аналогов с увеличением их порядкового номера?

46. На основании расположения валентных электронов – $\dots 3s^1$, $\dots 3s^2 3p^6$, $\dots 3d^0 4s^2$, $\dots 4d^2 5s^2$ – определите место соответствующих элементов в периодической системе (семейство, группу, подгруппу, период), напишите их полные электронные формулы и назовите элементы.

47. У какого элемента – кальция или магния – сильнее выражены металлические свойства? Объяснение дайте в соответствии с положением элементов в периодической системе Д.И. Менделеева и электронным строением их атомов. Напишите электронные формулы кальция и цинка и распределите электроны по квантовым ячейкам.

48. Какое максимальное число электронов может находиться на s -, p -, d -орбиталях? В чем заключается принцип Паули? Укажите, к какому семейству относятся элементы Ar , Se , Cd , напишите их электронные формулы и, исходя из электронного строения, определите их окислительно-восстановительные свойства.

49. Какие орбитали и почему заполняются первыми: $4s$ или $3d$; $5s$ или $4p$; $6s$ или $5p$? Составьте электронные формулы атомов элементов с порядко-

выми номерами 21 и 39, укажите их положение в периодической системе, связав с электронным строением.

50. Чем отличается последовательность в заполнении атомных орбиталей у элементов d-семейства от последовательности заполнения их у атомов s- и p-семейств? Приведите примеры и покажите распределение электронов по квантовым ячейкам в атомах выбранных элементов и укажите их валентные электроны.

51. Напишите электронные формулы атомов кислорода и серы. Почему валентность серы совпадает с номером группы, а кислорода нет? Какова валентность серы и кислорода в нормальном и возбужденном состояниях?

52. Напишите электронные формулы атомов фосфора, ванадия, хлора, марганца. На каком основании хлор и марганец, фосфор и ванадий расположены в одной группе периодической системы, но в разных подгруппах? Как отличаются их свойства (энергия ионизации, сродство к электрону, электроотрицательность, металличность)? Ответ мотивируйте положением элементов в периодической системе.

53. Составьте электронные и электронно-графические формулы заполнения электронами валентных орбиталей ионов Se^{2-} и Se^{4+} . Электронные структуры атомов каких инертных газов при этом воспроизводятся?

54. Составьте электронные формулы ионов и графические схемы заполнения электронами валентных орбиталей Ba^{2+} , I^- . Электронные структуры атомов каких инертных газов при этом воспроизводятся?

55. Составьте электронные формулы ионов и графические схемы заполнения электронами валентных орбиталей Ti^{4+} , Mn^{2+} . Электронные структуры атомов каких инертных газов при этом воспроизводятся?

56. Исходя из состояния валентных электронов, составьте полные электронные формулы элементов: $\dots 5s^1 4d^5$; $\dots 6s^2 5d^1 4f^7$. Определите положение элементов в периодической системе Д.И. Менделеева. Назовите элементы-аналоги каждого из них.

57. Исходя из состояния валентных электронов, составьте полные электронные формулы элементов: $\dots 4s^2 3d^8$; $\dots 5s^2 4d^{10} 5p^2$. Определите положение элементов в периодической системе Д.И. Менделеева, к какому электронному семейству они относятся и какую валентность имеют в невозбужденном состоянии.

58. В каком ряду элементы расположены в порядке уменьшения величины их электроотрицательности: Cl, I, Br ; S, Se, O ; B, C, N ? Ответ поясните, опираясь на электронные структуры атомов и положение элементов в периодической системе.

59. Напишите электронную формулу бериллия и укажите его элементы-аналоги. Как изменяются свойства элементов аналогов с увеличением номера периода элемента и почему?

60. Укажите основные различия в свойствах азота и фосфора, хрома и селена. Ответ обоснуйте с позиций положения элементов в периодической системе и электронного строения их атомов.

2.2. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ ПРОСТЫХ МОЛЕКУЛ

Содержание материала для самостоятельного изучения

Химическая связь и валентность элементов. Основные типы химической связи: ковалентная (полярная, неполярная), ионная, металлическая, водородная. Механизмы и способы образования ковалентной связи (обменный и донорно-акцепторный механизмы, σ - и π -связь). Характеристики связи: энергия, длина, направленность, насыщаемость, полярность и поляризуемость.

Литература: [1 – гл. 2, §§ 2.1 – 2.3]; [2 – гл. IV, §§ 38 – 42, 46, 47]; [3 – гл. 2, §§ 2.1 – 2.3].

Основные теоретические положения

Химической связью называются различные виды взаимодействия, обуславливающие устойчивое существование двух- и многоатомных соединений: молекул, ионов, кристаллических и иных соединений.

Химическая связь образуется за счет валентных электронов (расположенных на последних энергетических уровнях) атомов, находящихся в разных энергетических состояниях.

Различают следующие типы химических связей: ковалентную, ионную, металлическую, водородную.

Ковалентная связь с позиций метода валентных связей (МВС) возникает за счет образования общей электронной пары, то есть перекрывания электронных облаков неспаренных электронов с антипараллельными спинами, принадлежащих атомам, между которыми образуется химическая связь. Непременным условием возникновения химической связи является выделение энергии. Чем больше выделяется энергия, тем прочнее связь, тем устойчивее образовавшаяся система. Если электронная пара или, точнее, область перекрывания электронных облаков расположена симметрично относительно ядер связываемых атомов и принадлежит им в равной степени, то такая связь называется *ковалентной неполярной*. Этот вид связи характерен для атомов с одинаковой электроотрицательностью, например, H_2 , Cl_2 , F_2 , N_2 , O_2 и др. Если связь образуется между атомами с разными свойствами, то электронное облако смещается к атому с большей электроотрицательностью и возникающая при этом связь называется *ковалентной полярной*.

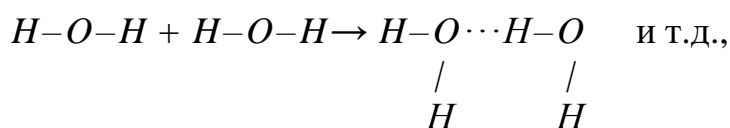
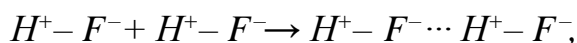
Рассмотренный механизм образования связи называется *обменным*. Возможно образование ковалентной связи и *по донорно-акцепторному механизму*, когда один из атомов в возбужденном состоянии имеет неподеленную электронную пару (донор), а другой – свободную орбиталь (акцептор).

Ионная связь – результат электростатического взаимодействия противоположно заряженных ионов. Она возникает за счет перехода валентного электрона с атомной орбитали типичного металла (I, II группы главной подгруппы) на атомную орбиталь типичного неметалла (VI, VII группы главной подгруппы). При этом атом типичного металла превращается в положительно

заряженный ион, а атом неметалла приобретает отрицательный заряд. Между противоположно заряженными ионами возникает сила электростатического притяжения (ионная связь). Перешедший электрон металла спаривается с одиночным электроном неметалла, и оба атома образуют при этом устойчивую восьмиэлектронную оболочку ближайшего инертного газа. Ионную связь можно рассматривать как частный случай предельно полярной ковалентной связи. Чем более полярная связь, тем большей долей ионности она характеризуется.

Металлическая связь – многоцентровая химическая связь, основанная на обобществлении внешних электронов атомов металла. В кристалле или расплаве металла валентные электроны делокализованы и обслуживают весь металлический образец, обеспечивая его тепло-, электропроводность и пластичность.

Водородная связь (внутри- или межмолекулярная) возникает за счет положительно поляризованного атома водорода, связанного с сильно электроотрицательным атомом, например, фтором, кислородом, серой, азотом. В первом приближении образование этой связи можно объяснить электростатическим взаимодействием, а в окончательном варианте эта связь ближе всего к донорно-акцепторному взаимодействию. Например:



где (\cdots) – водородная связь.

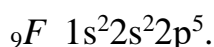
Водородная связь значительно слабее ковалентной связи, но ее образование объясняет особые свойства веществ, имеющих такую связь, например, аномально высокие температуры кипения, плавления и др.

Химическая связь имеет энергетические и геометрические характеристики: *энергию, длину, дипольный момент, полярность, направленность, насыщенность, поляризуемость*. Характеристики связи атомов в молекуле определяют строение и свойства веществ, поэтому знание механизмов и способов образования химической связи является важнейшей задачей химии.

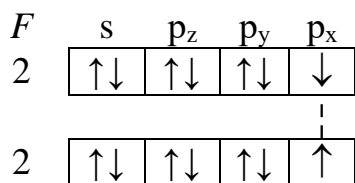
Решение типовых задач

Задача 1. Укажите тип химической связи в молекулах F_2 , HF , KF .

Решение. В каждую из представленных молекул входит атом фтора, электронная формула которого имеет следующий вид:

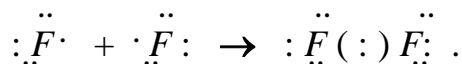


В молекуле F_2 таких атомов два и образование связи между ними можно показать графической формулой:

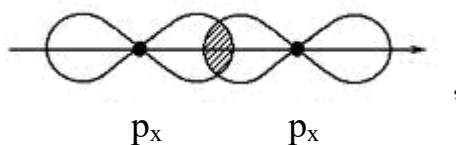


На последнем уровне у каждого атома фтора имеется один неспаренный электрон. Неспаренные электроны образуют общую электронную пару, т.е. между атомами фтора возникает одна ковалентная связь по обменному механизму.

Процесс также можно представить схемой Льюиса:

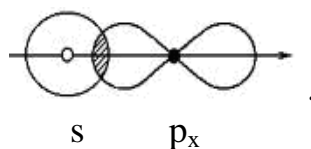
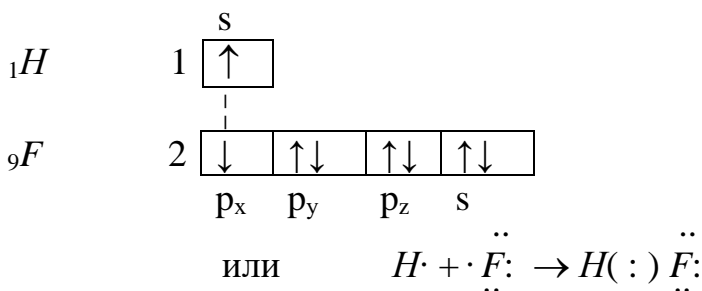


При образовании связи происходит перекрывание электронных облаков р-типа



при этом возникает область повышенной электронной плотности на линии связи, т.е. образуется σ -связь. Поскольку атомы фтора одинаковы, то общая электронная пара или область перекрывания электронных облаков расположена симметрично относительно ядер взаимодействующих атомов. Таким образом, в молекуле F_2 возникает одинарная неполярная ковалентная σ -связь.

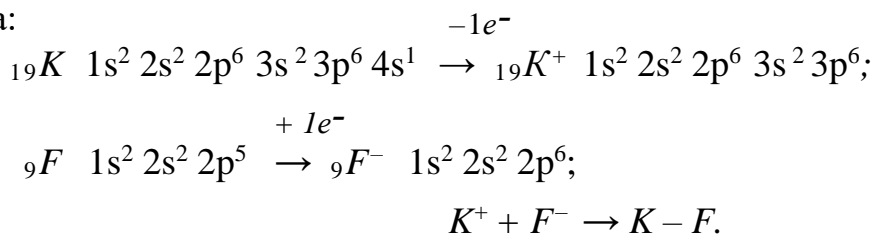
Образование связи в молекуле HF может быть представлено как:



В этом случае общая электронная пара или область перекрывания электронных облаков сильно смещена к атому с большей электроотрицательностью – фтору, т.е. между водородом и фтором образуется одинарная полярная ковалентная σ -связь. При этом следует заметить, что на атоме водорода возникает частично положительный, а на атоме фтора частично отрицательный заряд, к тому же электронная орбиталь водорода почти свободна. В связи с последним возникает возможность образования межмолекулярной водо-

родной связи $H^+ - F^- \cdots H^+ - F^- \cdots H^+ - F^- \cdots$ и т.д. за счет свободных электронных пар фтора на последнем электронном уровне.

Связь в молекуле KF типично ионная, так как калий – щелочной металл, а фтор неметалл седьмой группы периодической системы, что обуславливает предельно большую разницу в электроотрицательностях этих элементов. Образующаяся электронная пара из неспаренных электронов калия и фтора фактически полностью принадлежит фтору. На атоме калия появляется положительный заряд, на атоме фтора отрицательный, противоположно заряженные ионы притягиваются друг к другу, образуя прочную ионную связь. Каждый из взаимодействующих атомов приобретает устойчивую восьмиэлектронную оболочку ближайшего инертного газа: калий – аргона, а фтор – неона:

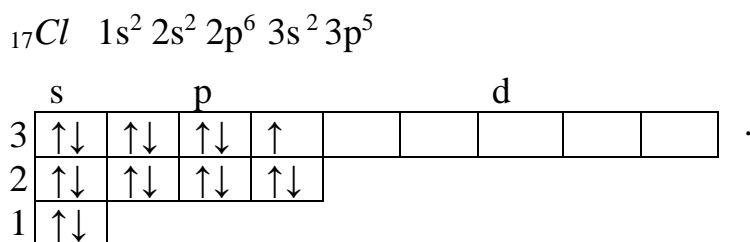


Задача 2. Определите валентность и степень окисления хлора в молекулах Cl_2 , HCl , $HOCl$.

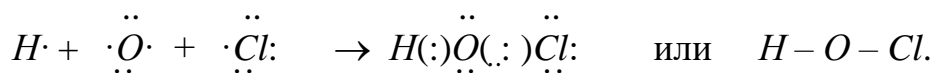
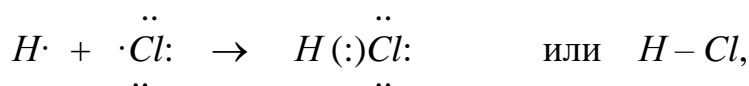
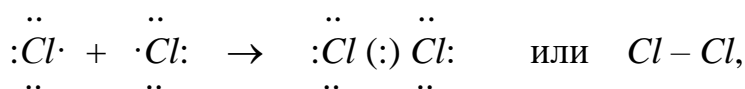
Решение. Валентность определяется числом химических связей, которыми атом одного элемента удерживает атомы других элементов в молекуле.

Под степенью окисления понимают воображаемый заряд атома элемента в соединении, который определяется из предположения ионного строения вещества.

Атом хлора на последнем электронном уровне имеет один неспаренный электрон:



В невозбужденном состоянии он имеет возможность образовывать одну связь, т.е. быть одновалентным:

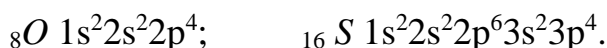


В молекуле Cl_2 общая электронная пара расположена симметрично, поэтому степень окисления хлора равна нулю (0); в молекуле HCl общая электронная пара смещена к хлору как более электроотрицательному элементу.

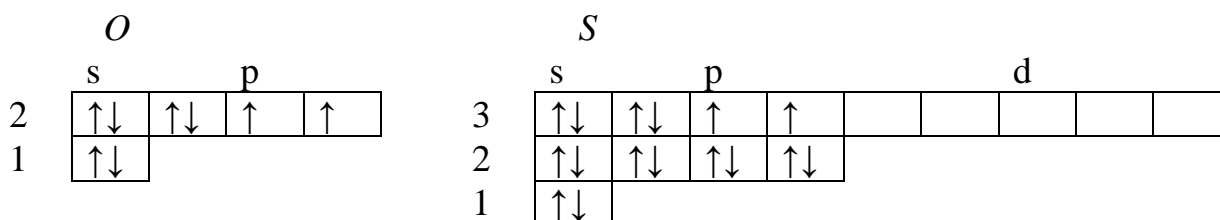
ту, поэтому степень окисления хлора равна (-1). В молекуле $HOCl$ наиболее электроотрицательным элементом является кислород (по шкале Полинга $\text{Э}O = 3,5$) и общая электронная пара от водорода ($\text{Э}H = 2,1$) и от хлора ($\text{Э}Cl = 3,0$) смещена к кислороду, на котором возникает степень окисления (-2), а на водороде и хлоре соответственно (+1).

Задача 3. Определите для атомов кислорода и серы валентность в нормальном и в возбужденном состояниях. Объясните, почему атом кислорода, находящийся в одной группе с серой, не может проявить валентность, равную номеру группы, а сера может?

Решение. Электронные формулы атомов кислорода и серы:



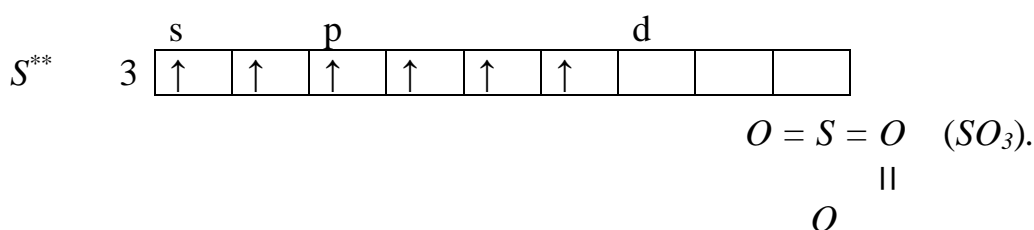
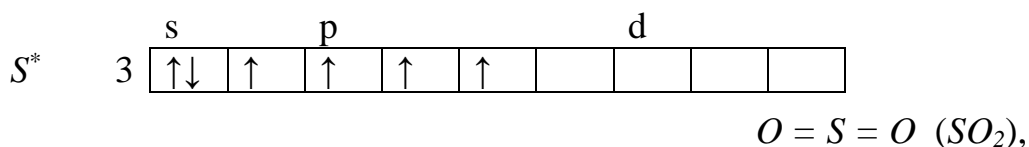
O и S элементы-аналоги, т.е. они имеют одинаковую конфигурацию внешнего электронного уровня



В нормальном состоянии и кислород, и сера имеют на последнем электронном уровне два неспаренных электрона, которые принимают участие в образовании двух ковалентных связей по обменному механизму:



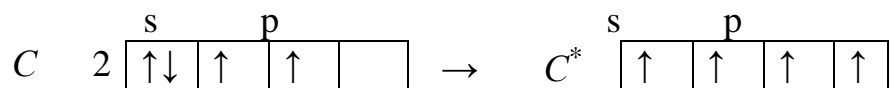
При возбуждении атома электронная конфигурация кислорода сохраняется, так как у него нет на последнем уровне свободных орбиталей. У атома серы на третьем электронном уровне есть свободные d-орбитали, на которые могут перейти распаренные электроны при возбуждении, и у серы разной степени возбуждения могут появиться четыре и шесть неспаренных электронов, которые будут способны участвовать в образовании четырех или шести ковалентных связей по обменному механизму:



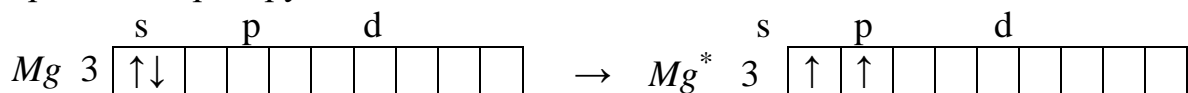
Задача 4. Укажите соединение, которое не может участвовать в образовании донорно-акцепторной связи: CH_4 , MgH_2 , NH_3 , BH_3 .

Решение. Донорно-акцепторные связи образуются в соединениях, молекулы которых в возбужденном состоянии имеют в своем составе атомы с неподеленными электронными парами (доноры) и незанятыми орбиталями (акцепторы).

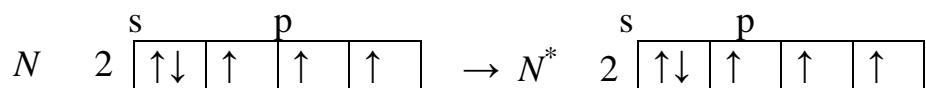
Молекула CH_4 содержит углерод, у которого в возбужденном состоянии нет ни свободных орбиталей, ни неподеленных электронных пар; четыре неспаренных электрона он использует для образования четырех ковалентных связей по обменному механизму.



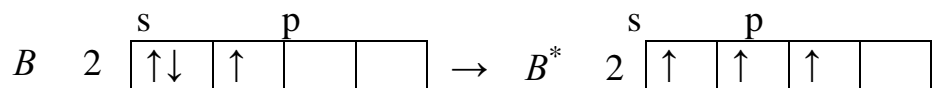
Молекула MgH_2 содержит магний, который в возбужденном состоянии на последнем уровне имеет 2 неспаренных электрона и 7 свободных орбиталей. За счет неспаренных электронов он образует две ковалентные связи по обменному механизму, а за счет свободных орбиталей может образовывать донорно-акцепторные связи, выступая в роли акцептора, т.е. принимая электронные пары других атомов:



Молекула NH_3 содержит азот, который и в нормальном, и в возбужденном состоянии имеет одинаковое электронное строение, которое позволяет ему образовывать три ковалентные связи по обменному механизму, а оставшуюся электронную пару использовать для образования донорно-акцепторной связи (донор):



Молекула BH_3 содержит атом бора, который может за счет своего электронного строения в возбужденном состоянии образовывать три ковалентные связи по обменному механизму, а незанятую орбиталь предоставить для образования донорно-акцепторной связи (акцептор):



Так как валентность элемента определяется общим числом связей, то свободные орбитали или нераспаренные электроны последнего электронного уровня в возбужденном состоянии способствуют увеличению валентности, например, у C , N и B до четырёх.

Задачи для самостоятельного решения

61. Определите валентность и степень окисления углерода в соединениях CH_4 , CO_2 , CO , опираясь на электронное строение атомов и их положение в периодической системе.

62. Определите валентность и степень окисления элементов в молекулах Na_2SiO_3 , $CaSO_4$, $MgCO_3$, опираясь на электронное строение атомов и их положение в периодической системе.

63. Укажите тип химической связи в молекулах $NaCl$, N_2 , Cl_2 , H_2S . Ответ поясните, исходя из электронной структуры атомов и их свойств.

64. Охарактеризуйте свойства ковалентной связи: насыщенность, длину, полярность.

65. Какая химическая связь называется ковалентной? Какие типы ковалентной связи вы знаете? Как будет изменяться характер химической связи в ряду: $NaCl \rightarrow MgCl_2 \rightarrow AlCl_3 \rightarrow SiCl_4 \rightarrow PCl_5 \rightarrow SCl_2 \rightarrow Cl_2$?

66. Какая связь называется ионной? Каковы ее особенности по сравнению с ковалентной? При взаимодействии атомов каких элементов может образоваться ионное соединение? Как будет изменяться характер химической связи в ряду: $KCl \rightarrow CaCl_2 \rightarrow FeCl_2 \rightarrow GeCl_4 \rightarrow Cl_2$?

67. Укажите, в какой молекуле – HCl , HBr , HI – связь более полярная и почему. Ответ иллюстрируйте электронными формулами и положением элементов в периодической системе.

68. Что является количественной мерой полярности ковалентной связи? Какая из молекул – H_2O , H_2S , H_2Se – и почему имеет более полярные связи?

69. Какую валентность, обусловленную неспаренными электронами, может проявить фосфор в нормальном и в возбужденном состояниях? Ответ мотивируйте распределением валентных электронов атома фосфора по квантовым ячейкам. Почему атом азота, стоящий в одной группе с фосфором, не может проявить валентность, равную номеру группы?

70. Каковую валентность, обусловленную неспаренными электронами, может проявить хлор в нормальном и в возбужденном состояниях? Ответ мотивируйте распределением валентных электронов атома хлора по квантовым ячейкам. Почему атом фтора, стоящий в одной группе с хлором, не может проявить валентность, равную номеру группы?

71. Каковую ковалентную связь называют σ -связью и какую π -связью? Укажите, сколько и каких связей осуществляется в молекуле азота. Как можно объяснить высокую устойчивость молекулы N_2 ?

72. Какая связь называется металлической, в каких случаях она возникает? Чем отличается структура кристаллов натрия от структуры кристаллов хлорида натрия? Какой вид связи осуществляется в этих кристаллах?

73. Какая химическая связь называется водородной? Каковы особенности соединений с водородной связью? Почему H_2O и HF , имея меньшую молярную массу, плавятся и кипят при более высокой температуре, чем их аналоги H_2S и HCl ?

74. В чем состоит донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи? Разберите на примере образования соединения NH_4Cl .

75. Пользуясь значениями электроотрицательностей атомов K (0,91); Ca (1,04); Al (1,6); Cl (3,0), вычислите их разность для связей $K - Cl$, $Ca - Cl$, $Al - Cl$. Какая из связей характеризуется наибольшей степенью ионности? Объясните ответ с позиций электронного строения атомов и их положения в периодической системе.

76. Что называется дипольным моментом молекулы? Как с помощью величины электроотрицательности атомов объяснить последовательность в изменении электрического момента диполя связи в соединениях: H_2 , HCl , HBr , HI ? О чем говорят дипольные моменты молекул: $\mu(H_2O) = 1,86$ D, $\mu(CO_2) = 0,29$ D.

77. Сколько и каких связей могут образовывать атомы фтора, кислорода, азота? Ответ объясните с помощью электронных формул и механизма образования ковалентной связи.

78. В каких соединениях связь характеризуется наибольшей степенью полярности (ионности): KCl , $CaCl_2$, $FeCl_2$, $ZnCl_2$? Почему? Ответ мотивируйте электронным строением и свойствами взаимодействующих атомов.

79. В чем сущность обменного механизма образования ковалентной связи? Разберите на примере молекулы кислорода. Укажите, сколько и каких связей (σ или π) осуществляется в молекуле кислорода.

80. Укажите соединение, в котором реализуется связь по донорно-акцепторному механизму: аммиак, хлорид аммония, хлороводород, азот. Ответ демонстрируйте электронно-графическими схемами образования связей в молекулах

2.3. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Содержание материала для самостоятельного изучения

Понятие о степени окисления элементов в соединении. Окислительно-восстановительные реакции. Окислительные и восстановительные свойства простых веществ и химических соединений, их зависимость от реакции среды. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций методом электронного баланса.

Литература: [1 – гл.10, § 9.1]; [2 – гл. IX, §§ 93 – 97].

Основные теоретические положения

Окислительно-восстановительными называются химические реакции, сопровождающиеся изменением степени окисления атомов элементов.

Степень окисления (С.О.) – это условная величина, под которой понимают заряд атома в соединении при допущении, что все связи ионные, образуемые при полной отдаче или присоединении электронов. Степень окисления элемента в простом веществе, где связи неполярные, равна нулю. Мак-

симальная положительная степень окисления атома в соединении совпадает с номером группы элемента в периодической системе (исключая фтор и кислород). Минимальная отрицательная степень окисления неметаллов определяется как разность между номером группы, в которой находится элемент, и 8. Минимальная степень окисления металлов равна нулю, так как они способны только отдавать электроны, приобретая положительную степень окисления.

Многие элементы проявляют переменную степень окисления и рассчитать её можно, исходя из того, что сумма степеней окисления всех атомов в соединении равна нулю. Например:

H_2SO_4 . Степень окисления водорода равна +1, кислорода равна -2, серы равна x .

С.О. молекулы = $(+1) \cdot 2 + x + (-2) \cdot 4 = 0$; $2 + x - 8 = 0$; $x = +6$

$Fe_2(SO_4)_3$. Степень окисления группы (SO_4) равна -2, Fe равна x .

С.О. молекулы = $x \cdot 2 + (-2) \cdot 3 = 0$; $x = +3$.

Окисление – процесс отдачи электронов, который сопровождается повышением степени окисления элемента. Вещество, атомы которого отдают электроны, в процессе реакции окисляется и является восстановителем.

Восстановление – процесс присоединения электронов, который сопровождается понижением степени окисления элемента. Вещество, атомы которого принимают электроны в процессе реакции, восстанавливается и является окислителем.

Окисление и восстановление неразрывно связаны между собой и представляют две стороны одного окислительно-восстановительного процесса. Число электронов, отданных восстановителем, должно быть равно числу электронов, принятых окислителем, на этом и основан метод составления уравнений окислительно-восстановительных реакций – метод электронного баланса.

Элементы в своей высшей степени окисления проявляют только окислительные свойства, и содержащие их вещества являются окислителями:

$+6$ $+5$ $+7$ $+6$
 $H_2SO_4, HNO_3, KMnO_4, K_2Cr_2O_7$. Кислород и галогены (простые вещества) чаще всего также оказываются окислителями.

Элементы в низшей степени окисления проявляют только восстановительные свойства, и содержащие их вещества являются восстановителями:

-2 -3 0 0
 H_2S, HN_3, Me, H_2 .

Элементы, имеющие промежуточную степень окисления, могут проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства, и содержащие их вещества проявляют двойственные свойства:

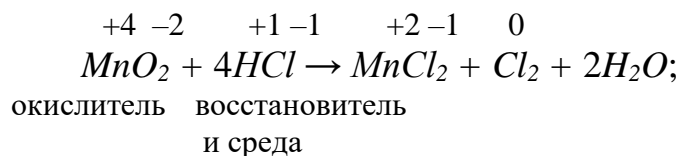
0 $+4$ $+2$ $+3$
 S, H_2SO_3, NO, HNO_2 .

Основными компонентами окислительно-восстановительных реакций являются окислитель, восстановитель и среда. Среда не участвует в перерас-

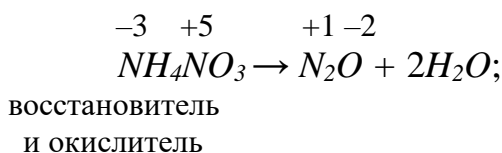
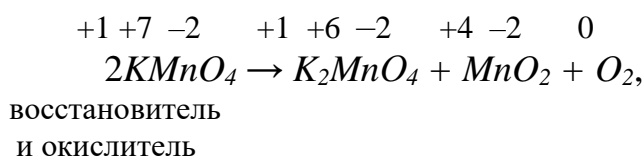
пределении электронов, но влияет на силу окислителя и восстановителя и связывает фрагменты участников окислительно-восстановительного процесса.

Все окислительно-восстановительные реакции классифицируются следующим образом:

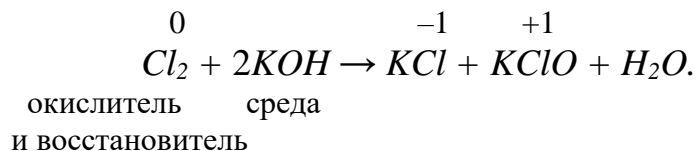
- *межмолекулярные реакции*, в которых окислитель и восстановитель являются различными веществами:



- *реакции внутримолекулярного окисления-восстановления*, которые протекают с изменением степени окисления атомов элементов, входящих в состав одного и того же вещества:

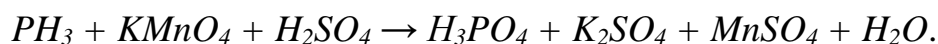


- *реакции диспропорционирования*, в которых и окислителем и восстановителем является элемент, находящийся в промежуточной степени окисления и в составе одного и того же вещества:

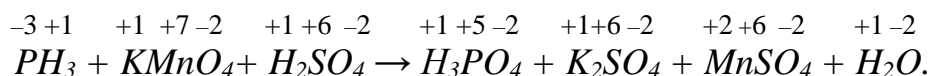


Решение типовых задач

Задача 1. Составьте электронные уравнения, расставьте коэффициенты в схеме приведенной ниже реакции, укажите окислитель и восстановитель, процессы окисления и восстановления:

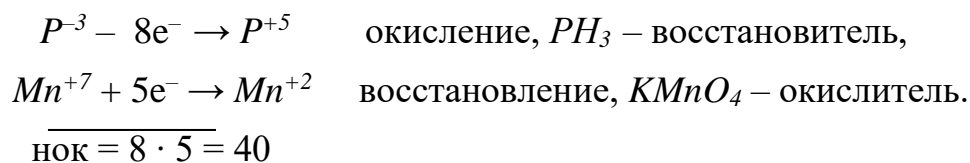


Решение. Определяем степень окисления всех элементов исходных веществ и продуктов реакции:



В H_2SO_4 элементы не меняют свою степень окисления, и это соединение является средой данной реакции.

Находим элементы, которые меняют свою степень окисления в процессе реакции, и записываем электронные уравнения реакций окисления и восстановления.



Так как число отданных восстановителем электронов должно равняться числу принятых электронов окислителем, то общее количество электронов переходящих от P^{-3} к Mn^{+7} равно $8 \cdot 5 = 40$. Исходя из этого расчета, определяем коэффициенты у окислителя и восстановителя ($40 : 8 = 5$ и $40 : 5 = 8$). Выставляем полученные коэффициенты в исходных и конечных веществах у восстановителя и окислителя и продуктов их окисления и восстановления.

Коэффициенты перед остальными участниками реакции рассчитываются, исходя из материального баланса процесса в следующей последовательности: атомы металлов – слева направо, кислотные остатки – справа налево, затем водород. В данной реакции атомов калия в левой части уравнения 8, в правой 2, значит перед K_2SO_4 ставим коэффициент 4. Кислотных остатков SO_4^{-2} в правой части уравнения 12, а в левой 1, значит перед H_2SO_4 ставим коэффициент 12; атомов водорода в левой части уравнения $5 \cdot 3 + 12 \cdot 2 = 39$, а в правой $5 \cdot 3 + 2 = 17$. Уравнивание водорода производим за счёт молекул воды и ставим перед ней коэффициент 12.

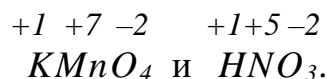


Правильность расчета коэффициентов определяем по кислороду: если его количество в левой части уравнения совпадает с количеством в правой части уравнения, то уравнение составлено правильно.

$$8 \cdot 4 + 12 \cdot 4 = 80 \text{ (слева), } 5 \cdot 4 + 4 \cdot 4 + 8 \cdot 4 + 12 = 80 \text{ (справа).}$$

Задача 2. Могут ли происходить окислительно-восстановительные реакции между веществами: $KMnO_4$ и HNO_3 ; H_2S и H_2SO_3 ?

Решение. Определяем степени окисления элементов первой пары веществ:



Между этими веществами невозможна окислительно-восстановительная реакция, так как и марганец, и азот имеют высшую степень окисления, а, следовательно, и $KMnO_4$, и HNO_3 могут только восстанавливаться, т.е. принимать электроны.



В паре H_2S и H_2SO_3 реакция возможна, так как H_2S содержит серу в минимальной степени окисления и может выступать только в качестве восстановителя, а H_2SO_3 содержит серу в промежуточной степени окисления и может выступать как в роли окислителя, так и восстановителя. В паре H_2S и H_2SO_3 сероводород будет выполнять функцию восстановителя ($S^{-2} - 2e^{-} \rightarrow S^0$), а сернистая кислота будет выполнять функцию окислителя ($S^{+4} + 4e^{-} \rightarrow S^0$).

Задача 3. Какую функцию могут выполнять Pb , PbO и PbO_2 в окислительно-восстановительных реакциях?

Решение. Находим степень окисления Pb в названных веществах:

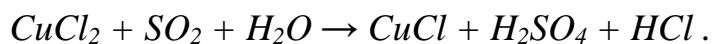
Pb^0 . 0 – это минимальная степень окисления и Pb (металл) может быть только восстановителем.

$Pb^{+2}O^{-2}$. +2 – это промежуточная степень окисления свинца и PbO может быть окислителем ($Pb^{+2} + 2e^- \rightarrow Pb^0$) и восстановителем ($Pb^{+2} - 2e^- \rightarrow Pb^{+4}$).

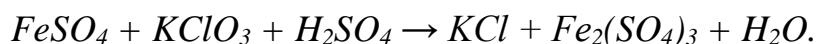
$Pb^{+4}O_2^{-2}$. +4 – это максимальная степень окисления свинца и PbO_2 может быть только окислителем ($Pb^{+4} + 2e^- \rightarrow Pb^{+2}$ или $Pb^{+4} + 4e^- \rightarrow Pb^0$).

Задачи для самостоятельного решения

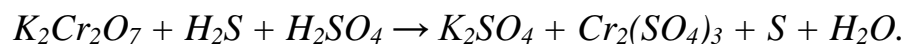
81. Составьте электронные уравнения, расставьте коэффициенты в схеме реакции, укажите окислитель и восстановитель, процессы окисления и восстановления:



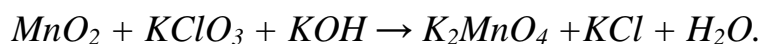
82. Составьте электронные уравнения, расставьте коэффициенты в схеме реакции, укажите окислитель и восстановитель, процессы окисления и восстановления:



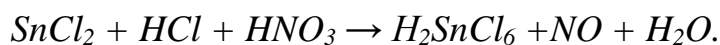
83. Составьте электронные уравнения, расставьте коэффициенты в схеме реакции, укажите окислитель и восстановитель, процессы окисления и восстановления:



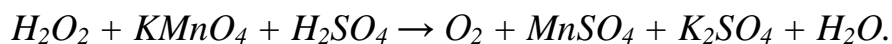
84. Составьте электронные уравнения, расставьте коэффициенты в схеме реакции, укажите окислитель и восстановитель, процессы окисления и восстановления:



85. Составьте электронные уравнения, расставьте коэффициенты в схеме реакции, укажите окислитель и восстановитель, процессы окисления и восстановления:



86. Составьте электронные уравнения, расставьте коэффициенты в схеме реакции, укажите окислитель и восстановитель, процессы окисления и восстановления:



87. Могут ли происходить окислительно-восстановительные реакции между веществами: $KClO_3$ и Na_2SO_3 ; H_2S и $NaCl$; O_2 и H_2S ? Ответ поясните.

88. Могут ли происходить окислительно-восстановительные реакции между веществами: $K_2Cr_2O_7$ и H_3PO_4 ; $Na_2Cr_2O_7$ и Br_2 ; S и H_2SO_4 ? Ответ поясните.

89. Могут ли происходить окислительно-восстановительные реакции между веществами: H_2O_2 и $KMnO_4$; KI и Cl_2 ; NH_3 и HI ? Ответ поясните.

90. Могут ли происходить окислительно-восстановительные реакции между веществами: HNO_3 и H_2S ; NH_3 и H_2O_2 ; H_2SO_4 и $KClO_4$? Ответ поясните.

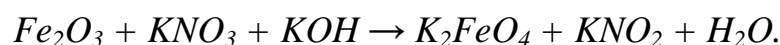
91. Укажите, какую функцию может выполнять каждое из перечисленных веществ: $FeSO_4$, Fe , $FeCl_3$, K_2FeO_4 в окислительно-восстановительных реакциях. Ответ объясните.

92. Укажите, какую функцию может выполнять каждое из перечисленных веществ: S , K_2SO_3 , H_2SO_4 , Na_2S в окислительно-восстановительных реакциях. Ответ объясните.

93. Укажите, какую функцию может выполнять каждое из перечисленных веществ: $NaClO$, $NaCl$, Cl_2 , $HClO_4$ в окислительно-восстановительных реакциях. Ответ объясните.

94. Укажите, какую функцию может выполнять каждое из перечисленных веществ: NO , NH_3 , HNO_2 , HNO_3 в окислительно-восстановительных реакциях. Ответ объясните.

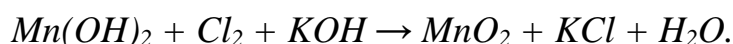
95. Составьте электронные уравнения, расставьте коэффициенты в схеме реакции, укажите окислитель и восстановитель, процесс окисления и восстановления. Укажите тип окислительно-восстановительной реакции:



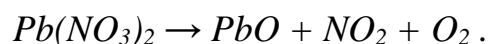
96. Составьте электронные уравнения, расставьте коэффициенты в схеме реакции, укажите окислитель и восстановитель, процесс окисления и восстановления. Укажите тип окислительно-восстановительной реакции:



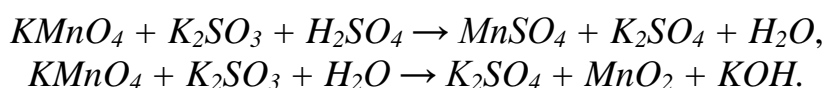
97. Составьте электронные уравнения, расставьте коэффициенты в схеме реакции, укажите окислитель и восстановитель, процесс окисления и восстановления. Укажите тип окислительно-восстановительной реакции:



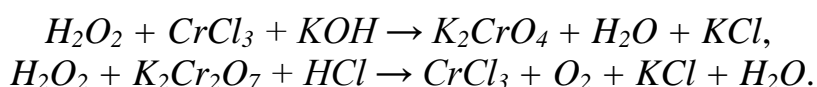
98. Составьте электронные уравнения, расставьте коэффициенты в схеме реакции, укажите окислитель и восстановитель, процесс окисления и восстановления. Укажите тип окислительно-восстановительной реакции:



99. Составьте уравнения окислительно-восстановительных реакций, укажите функцию каждого из исходных веществ и поясните роль среды:



100. Составьте уравнения окислительно-восстановительных реакций, укажите функцию каждого из исходных веществ и поясните роль среды:



Раздел 3. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

3.1. ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Содержание материала для самостоятельного изучения

Химическая термодинамика – основные понятия. Термодинамические параметры состояния системы и процесса. Внутренняя энергия, энтальпия. Термохимия. Закон Г.И. Гесса и его следствия. Энтропия, энергия Гиббса, изменение при химических процессах. Энтропия и энергия Гиббса как критерий самопроизвольного протекания процессов. Химическое сродство.

Литература: [1 – гл. 5, §§ 5.1 – 5.4]; [2 – гл. VI, §§ 54 – 56, 65 – 68]; [3 – гл. 5, §§ 5.1 – 5.3].

Основные теоретические положения

Термодинамика изучает энергетические эффекты химических реакций, направление их самопроизвольного протекания. Объекты, с которыми имеют дело в химической термодинамике, обычно называют *термодинамическими системами* – это совокупность тел, находящихся во взаимодействии, мысленно или реально отделенных от окружающей среды. *Изолированными* называются системы, которые с окружающей средой не обмениваются ни энергией, ни веществом. Системы, обменивающиеся с окружающей средой только веществом, называются *закрытыми*. Если система обменивается со средой энергией и веществом, то её называют *открытой*. Термодинамические свойства системы выражаются функциями состояния: *внутренняя энергия U , энтальпия H , энтропия S и энергия Гиббса G* . Как правило, при химических реакциях энергия выделяется или поглощается в виде теплоты. Тепловым эффектом химической реакции (Q) называется изменение энергии системы при протекании в ней химической реакции при условии, что система не совершает никакой другой работы, кроме работы расширения. При постоянном давлении тепловой эффект реакции равен изменению энтальпии (ΔH). Реакция, в ходе которой *теплота поглощается*, называется *эндотермической* ($\Delta H > 0$). Если в результате реакции *теплота выделяется*, то реакция называется *экзотермической* ($\Delta H < 0$). Основной закон термохимии – *закон Г.И. Гесса*: тепловой эффект реакции не зависит от пути реакции, а зависит от природы и состояния исходных веществ и продуктов реакции. Закон Гесса строго соблюдается для процессов, протекающих в изобарно-изотермических условиях ($p = \text{const}$, $T = \text{const}$), он позволяет проводить термохимические расчеты химических процессов. *Следствие закона Гесса*: тепловой эффект (изменение энтальпии) реакции равен сумме энтальпий образования продуктов реакции за вычетом суммы энтальпий образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов.

Тепловой эффект реакции $aA + bB \rightarrow cC + dD$, протекающей в стандартных условиях ($p = 101 \text{ кПа}$, $T = 298 \text{ К}$), рассчитывается по уравнению:

$$\Delta H^0 = (c \cdot \Delta_f H^0 C + d \cdot \Delta_f H^0 D) - (a \cdot \Delta_f H^0 A + b \cdot \Delta_f H^0 B), \quad (3.1)$$

где ΔH^0 – тепловой эффект реакции при стандартных условиях;

$\Delta_f H^0$ – стандартные энтальпии образования веществ, участвующих в реакции;

a, b, c, d – стехиометрические коэффициенты.

Стандартной энтальпией образования ($\Delta_f H^0$) называют тепловой эффект образования 1 моля сложного вещества из соответствующих простых, устойчивых при температуре 298 К и давлении 101 кПа. Стандартные энтальпии образования приведены в табл. 3.1.

Таблица 3.1

Термодинамические характеристики некоторых веществ при температуре 298 К и давлении 101 кПа

Вещество	$\Delta_f H^0$, кДж/моль	S^0 , Дж/моль·К	$\Delta_f G^0$, кДж/моль
Al ₂ O ₃ (кр)	-1675,0	50,9	-1582,6
BaSO ₄ (кр)	-1195,0	90,0	-1358,3
CO _(г)	-110,5	197,4	-137,8
CO ₂ (г)	-393,5	213,6	-394,4
CaO (кр)	-635,1	39,7	-604,2
Ca(OH) ₂ (кр)	-986,2	83,4	-896,8
CaCl ₂ (кр)	-785,8	113,8	-753,1
CaSO ₄ (кр)	-1432,7	106,7	-1320,3
CaSiO ₃ (кр)	-1584,1	82,0	-1501,1
CaCO ₃ (кр)	-1206,0	92,9	-1128,8
CaSO ₄ ·0,5H ₂ O (кр)	-1575,2	130,1	-1435,2
CaSO ₄ ·2H ₂ O (кр)	-2021,1	183,5	-1795,7
CaCO ₃ ·MgCO ₃ (кр)	-2326,3	–	-2152,7
2CaO·SiO ₂ (кр)	-2312,6	–	–
3CaO·Al ₂ O ₃ (кр)	-3592,9	–	–
Fe (кр)	0,0	27,2	0,0
FeO (кр)	-264,7	58,8	-245,3
Fe ₂ O ₃ (кр)	-821,3	89,9	-743,8
Fe ₃ O ₄ (кр)	-1117,7	151,6	-1016,4
H ₂ (г)	0	130,6	0
H ₂ O _(ж)	-285,8	69,9	-237,4
H ₂ O _(г)	-241,8	188,7	-228,8
MgO (кр)	-601,2	26,9	-569,5
Mg(OH) ₂ (кр)	-924,7	63,1	-837,1
MgCl ₂ (кр)	-641,8	89,5	-594,7
MgSO ₄ (кр)	-1273,9	91,3	–
SO ₂ (г)	-296,9	248,1	-301,6

Вещество	$\Delta_f H^0$, кДж/моль	S^0 , Дж/моль·К	$\Delta_f G^0$, кДж/моль
SiO ₂ (кр)	-859,3	42,1	-856,7
O ₂ (г)	0,0	205,0	0,0

Процессы, которые протекают без затраты работы извне, называются самопроизвольными. *Энтропия* – это энергетическая мера беспорядка в системе, которая создается за счет хаотического движения частиц.

В изолированных системах самопроизвольно идут процессы, которые сопровождаются увеличением энтропии ($\Delta S > 0$). При проведении процесса в стандартных условиях изменение энтропии (ΔS^0) вычисляется по уравнению:

$$\Delta S^0 = \sum \nu \cdot S^0_{\text{прод.реак}} - \sum \nu \cdot S^0_{\text{исх.в-в}} \quad (3.2)$$

или для реакции, общий вид которой представлен ранее,

$$\Delta S^0 = (c \cdot S^0 C + d \cdot S^0 D) - (a \cdot S^0 A + b \cdot S^0 B), \quad (3.3)$$

где S^0 – стандартные энтропии веществ, участвующих в реакции;

a, b, c, d – стехиометрические коэффициенты.

Критерием самопроизвольности протекания процесса в закрытой системе в изобарно-изотермических условиях является энергия Гиббса (G). Изменение энергии Гиббса (ΔG^0) в ходе процесса в стандартных условиях рассчитывается по формуле:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0. \quad (3.4)$$

Если $\Delta G < 0$, то процесс протекает самопроизвольно; если $\Delta G > 0$, то самопроизвольно процесс протекать не может; если $\Delta G = 0$, то система находится в состоянии термодинамического равновесия.

Решение типовых задач

Задание 1. Рассчитайте тепловой эффект химической реакции, протекающей в стандартных изобарно-изотермических условиях, по уравнению:



$$\Delta_f H^0 CH_4 = -74,8 \text{ кДж/моль}; \quad \Delta_f H^0 CO_2 = -394,0 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta_f H^0 CO = -110,5 \text{ кДж/моль}; \quad \Delta_f H^0 H_2 = 0 \text{ кДж/моль}.$$

Укажите, какая это реакция экзо- или эндотермическая. Какое количество теплоты будет затрачено на получение 30 кг водорода?

Решение. Тепловой эффект химической реакции ΔH^0 , протекающей в стандартных изобарно-изотермических условиях, рассчитаем, пользуясь следствием закона Гесса (3.1):

$$\Delta H^0 = \sum \nu \cdot \Delta_f H^0_{\text{прод.реак}} - \sum \nu \cdot \Delta_f H^0_{\text{исх.в-в}},$$

$$\Delta H^0 = (2 \cdot \Delta_f H^0 CO_{(g)} + 2 \cdot \Delta_f H^0 H_{2(g)}) - (\Delta_f H^0 CH_{4(g)} + \Delta_f H^0 CO_{2(g)}).$$

$$\Delta H^0 = 2 \cdot (-110,5) + 2 \cdot 0 - (-74,8 - 394,0) = 247,8 \text{ кДж.}$$

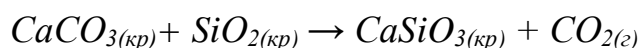
Так как $\Delta H^0 > 0$, то процесс *эндотермический*.

Из уравнения реакции следует, что для получения 2 молей (ν_1) или 4 г ($m = \nu \cdot M$) водорода требуется затратить 247,8 кДж теплоты. Если в результате процесса образуется иное количество вещества (ν_2), то теплоту рассчитываем по формуле $\Delta H = \nu \cdot \Delta H^0 / \nu_1$

$$\nu_2 = m/M, \nu_2 = 30 \cdot 10^3 / 2 = 15 \cdot 10^3 \text{ молей,}$$

$$\Delta H = 15 \cdot 10^3 \cdot 247,8 / 2 = 1,8585 \cdot 10^6 \text{ кДж.}$$

Задача 2. Возможно ли самопроизвольное взаимодействие карбоната кальция и оксида кремния, протекающее по уравнению



в стандартных изобарно-изотермических условиях?

Решение. Критерием самопроизвольного протекания процесса в закрытой системе в изобарно-изотермических условиях является убыль энергии Гиббса. Рассчитаем изменение энергии Гиббса ΔG^0 в ходе данной реакции, воспользовавшись уравнением (3.4): $\Delta G^0 = \Delta H - T \cdot \Delta S^0$. Величину изменения энтальпии реакции рассчитаем по уравнению (3.1):

$$\Delta H^0 = (\Delta_f H^0 CO_{2(г)} + \Delta_f H^0 CaSiO_{3(кр)}) - (\Delta_f H^0 SiO_{2(кр)} + \Delta_f H^0 CaCO_{3(кр)}).$$

Энтальпии образования всех участников реакции берем из табл. 3.1.

$$\Delta_f H^0 CO_{2(г)} = -393,5 \text{ кДж/моль; } \Delta_f H^0 CaCO_{3(кр)} = -1206,0 \text{ кДж/моль;}$$

$$\Delta_f H^0 SiO_{2(кр)} = -859,3 \text{ кДж/моль; } \Delta_f H^0 CaSiO_{3(кр)} = -1584,1 \text{ кДж/моль.}$$

Подставив значения в уравнение, получим

$$\Delta H^0 = -363,5 - 1584,1 - (-859,3 - 1206,0) = 87,7 \text{ кДж.}$$

Вычислим изменение энтропии ΔS^0 для реакции, протекающей в стандартных условиях, используя табличные данные (табл. 3.1).

$$S^0 CaCO_{3(кр)} = 92,9 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К; } S^0 SiO_{2(кр)} = 42,1 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К;}$$

$$S^0 CO_{2(г)} = 231,5 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К; } S^0 CaSiO_{3(кр)} = 82,0 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К.}$$

$$\Delta S^0 = \sum \nu \cdot S^0_{прод} - \sum \nu \cdot S^0_{исх.в-в},$$

$$\Delta S^0 = S^0 CO_{2(г)} + S^0 CaSiO_{3(кр)} - S^0 SiO_{2(кр)} - S^0 CaCO_{3(кр)},$$

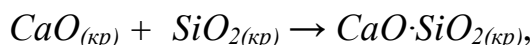
$$\Delta S^0 = 82,0 + 231,6 - 92,9 - 42,1 = 178,6 \text{ Дж/К или } \Delta S^0 = 0,179 \text{ кДж/К.}$$

Рассчитаем ΔG^0 , воспользовавшись найденными значениями ΔH^0 и ΔS^0 :

$$\Delta G^0 = 87,7 - 298 \cdot 0,179 = +34,36 \text{ кДж.}$$

Поскольку $\Delta G^0 > 0$, то данный процесс в стандартных условиях самопроизвольно протекать не может.

Задача 3. Определите энтальпию образования монокальциевого силиката ($CaO \cdot SiO_2$), если тепловой эффект реакции



равен $-89,1$ кДж. Условия стандартные.

Решение. Согласно следствию закона Гесса,

$$\Delta H^0 = \Delta_f H^0 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_{2(\text{кр})} - \Delta_f H^0 \text{CaO}_{(\text{кр})} - \Delta_f H^0 \text{SiO}_{2(\text{кр})}.$$

По условию задачи $\Delta H^0 = -89,1$ кДж; в таблице 3.1 находим стандартные энтальпии образования оксидов кальция и кремния

$$\Delta_f H^0 \text{CaO}_{(\text{кр})} = -635,1 \text{ кДж/моль и } \Delta_f H^0 \text{SiO}_{2(\text{кр})} = -859,3 \text{ кДж/моль.}$$

Подставив известные величины в уравнение следствия закона Гесса, находим стандартную энтальпию образования силиката кальция $\Delta_f H^0 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_{3(\text{кр})}$:

$$\begin{aligned} -89,1 &= \Delta_f H^0 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_{3(\text{кр})} - (-635,1) - (-859,3); \\ \Delta_f H^0 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_{3(\text{кр})} &= -1583,5 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Задачи для самостоятельного решения

101. Составная часть бариевого огнеупорного цемента – алюминат бария ($\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) получается по уравнению



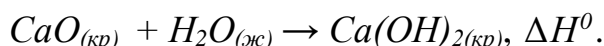
Рассчитайте стандартную энтальпию образования $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, если тепловой эффект реакции при 298 К равен 566,1 кДж. Укажите к какому типу относится данная реакция: эндо- или экзотермическому.

102. Определите стандартную энтальпию образования доломита ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$), если тепловой эффект реакции его разложения, протекающей по уравнению



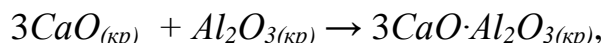
равен 303 кДж. Какое количество теплоты будет затрачено для разложения 1 тонны доломита?

103. Пользуясь табличными данными, вычислите тепловой эффект реакции гашения извести, исходя из следующего термохимического уравнения



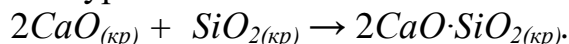
Условия стандартные. Укажите к какому типу относится данная реакция – эндо- или экзотермическому.

104. Тепловой эффект реакции образования трехкальциевого алюмината ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), протекающей по уравнению



равен $-12,55$ кДж. Определите энтальпию образования трехкальциевого алюмината, если процесс протекает в стандартных условиях.

105. Пользуясь табличными данными, рассчитайте тепловой эффект реакции образования двухкальциевого силиката ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), протекающей в стандартных условиях по уравнению



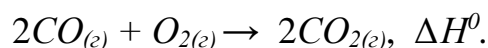
Напишите термохимическое уравнение данного процесса.

106. Реакция образования двухкальциевого силиката ($2CaO \cdot SiO_2$) выражается термохимическим уравнением



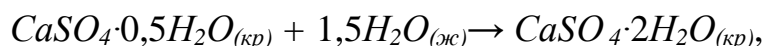
Вычислите стандартную энтальпию образования двухкальциевого силиката, если тепловой эффект данного процесса равен 229,3 кДж.

107. Пользуясь табличными данными, вычислите изменение энтропии (ΔS^0) при стандартных условиях для процесса, термохимическое уравнение которого имеет вид:



Решите вопрос о возможности самопроизвольного протекания процесса в изолированной системе.

108. Рассчитайте, пользуясь табличными данными, изменение энергии Гиббса (ΔG^0) для процесса



происходящего в стандартных изобарно-изотермических условиях. Решите вопрос о возможности самопроизвольного протекания этой реакции в изолированной системе.

109. Пользуясь табличными данными, рассчитайте изменение энергии Гиббса (ΔG^0) реакции



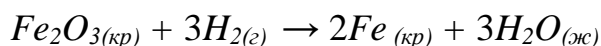
происходящей в стандартных изобарно-изотермических условиях. Решите вопрос о возможности самопроизвольного её протекания в закрытой системе.

110. Вычислите изменение энтропии (ΔS^0), пользуясь табличными данными, исходя из следующего термохимического уравнения



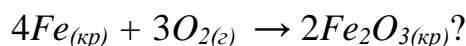
Процесс происходит в стандартных условиях. Решите вопрос о возможности самопроизвольного протекания его в изолированной системе.

111. Возможно ли самопроизвольное восстановление железа по уравнению



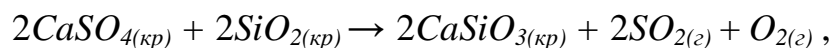
в изобарно-изотермических условиях при температуре 298 К? Ответ подтвердите расчетом. Напишите термохимическое уравнение данного процесса.

112. Возможно ли самопроизвольное окисление железа в стандартных изобарно-изотермических условиях, протекающее по уравнению



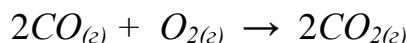
Ответ подтвердите расчетом.

113. Определите тепловой эффект реакции



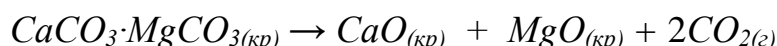
протекающей в стандартных изобарно-изотермических условиях. Укажите термохимический тип процесса.

114. Рассчитайте энтальпию образования $CO_{2(g)}$, если тепловой эффект реакции



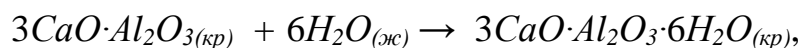
равен -283 кДж. Условия стандартные изобарно-изотермические. Возможно ли в данных условиях самопроизвольное окисление CO ?

115. Рассчитайте стандартную энтропию доломита ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$), если изменение энтропии в ходе реакции



равно 378 Дж/К. Определите возможность самопроизвольного протекания данного процесса в стандартных условиях (система закрытая).

116. Тепловой эффект реакции гидратации трехкальциевого алюмината ($3CaO \cdot Al_2O_3$), протекающей по уравнению



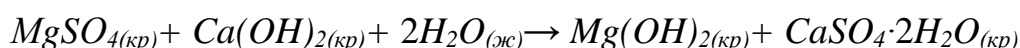
в стандартных условиях равен $-238,9$ кДж. Напишите термохимическое уравнение реакции. Рассчитайте энтальпию образования кристаллогидрата $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$.

117. Возможно ли самопроизвольное протекание реакции дегидратации строительного гипса ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)



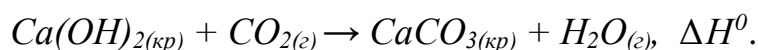
в стандартных изобарно-изотермических условиях? Ответ подтвердите расчетом.

118. Возможно ли самопроизвольное протекание реакции



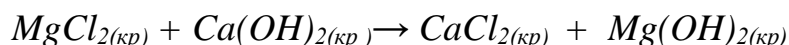
в стандартных изобарно-изотермических условиях? Ответ подтвердите расчетом.

119. Термохимическое уравнение карбонизации гашеной извести ($Ca(OH)_2$) имеет вид



Докажите возможность самопроизвольного протекания данного процесса в стандартных условиях. Система закрытая. Условия стандартные.

120. Возможно ли самопроизвольное протекание процесса



в стандартных изобарно-изотермических условиях? Ответ подтвердите расчетом.

3.2. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И РАВНОВЕСИЕ

Содержание материала для самостоятельного изучения

Скорость химических реакций в гомогенных и гетерогенных системах. Закон действия масс. Константа скорости реакции. Зависимость скорости реакции от температуры. Энергия активации химических реакций. Кинетика гетерогенных процессов. Катализ и катализаторы.

Обратимые и необратимые реакции. Константа химического равновесия. Смещение химического равновесия. Принцип Ле Шателье и его практическое значение.

Литература: [1 – гл. 5, § 5.5; гл. 6, § 6.1; гл. 7, §§ 7.1 – 7.3]; [2 – гл. VI, §§ 57 – 61, 63], [3 – гл. 6, §§ 6.1 – 6.6].

Основные теоретические положения

Химическая кинетика изучает скорость реакций и механизм их протекания. Реакции делятся на гомогенные и гетерогенные. *Гомогенными* называются реакции, которые протекают в однородной среде (в одной фазе), *гетерогенными* – такие реакции, которые протекают на границе раздела фаз, например, твердой и жидкой, твердой и газообразной.

Средняя скорость гомогенных реакций (v_i) определяется изменением концентрации одного из реагентов (Δc_i), участвующих в реакции, за единицу времени ($\Delta \tau$):

$$v_i = \pm \Delta c_i / \Delta \tau. \quad (3.5)$$

Скорость реакции величина положительная, поэтому если о скорости судим по изменению концентрации исходных веществ, то перед дробью ставится минус.

Средняя скорость гетерогенных реакций определяется изменением количества реагента (Δv_i), за единицу времени ($\Delta \tau$) на единице реакционной поверхности (S):

$$v_i = \pm \frac{\Delta v_i}{\Delta \tau \cdot S}. \quad (3.6)$$

В химическое взаимодействие вступают только *активные молекулы*, то есть молекулы, обладающие *энергией активации*. *Энергией активации* E_a данной реакции называется минимальная избыточная энергия (по сравнению со средней величиной), которой должны обладать молекулы для того, чтобы их столкновение было результативным, т.е. привело к образованию новых веществ. Скорость реакции тем больше, чем меньше энергия активации процесса.

Важнейшими внешними факторами, влияющими на скорость реакции, являются *концентрация, температура, давление, площадь реакционной поверхности* (для гетерогенных реакций), *катализатор*.

Зависимость скорости реакции от концентрации выражается *законом действия масс*, открытым К. Гульдбергом и П. Вааге: при постоянной температуре скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.

Для *гомогенной* реакции $aA + bB \rightarrow dD$, протекающей в одну стадию, математическое выражение закона действующих масс – *кинетическое уравнение* – имеет вид:

$$v = k \cdot c_A^a \cdot c_B^b, \quad (3.7)$$

где k – константа скорости реакции; c_A и c_B – концентрации реагирующих веществ; a и b – стехиометрические коэффициенты.

Константа скорости реакции численно равна скорости реакции при концентрации реагирующих веществ, равных 1 моль/л. Её величина зависит от природы реагирующих веществ и температуры.

В случае *гетерогенной* реакции в уравнение закона действия масс входят концентрации веществ, находящихся в газообразной или жидкой фазе. Концентрация веществ в твердой фазе на единице поверхности является постоянной величиной и входит в константу скорости.

Например, для реакции горения угля $C_{(кр)} + O_{2(г)} \rightarrow CO_{2(г)}$ кинетическое уравнение должно быть записано так:

$$v = k \cdot c_{O_2}, \quad (3.8)$$

то есть скорость реакции пропорциональна только концентрации кислорода.

Давление оказывает влияние на скорость только тех реакций, в которых участвуют вещества, находящиеся в газообразном состоянии. Кинетическое уравнение для таких реакций имеет вид:

$$v = k' \cdot p_A^a \cdot p_B^b \quad (3.9)$$

где k' – константа скорости реакции; p_A и p_B – парциальные давления реагирующих веществ; a и b – стехиометрические коэффициенты.

Скорость реакции зависит от *температуры*. Согласно *правилу Вант-Гоффа* при изменении температуры на каждые 10 °С скорость реакции изменяется в 2 – 4 раза (эту величину называют *температурным коэффициентом* реакции).

Математически эта зависимость выражается уравнением

$$\frac{v_{t_2}}{v_{t_1}} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}, \quad (3.10)$$

где t_1 и t_2 – начальная и конечная температура соответственно; v_{t_1} – скорость реакции при t_1 , v_{t_2} – при t_2 ; γ – температурный коэффициент скорости реакции.

Химические реакции делятся на необратимые и обратимые. Особенность обратимых реакций состоит в том, что они в зависимости от условий

могут протекать как в прямом, так и в обратном направлении. Если в системе скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции, то такое состояние системы называют *химическим равновесием*.

Состояние равновесия системы при постоянной температуре характеризуется *константой равновесия* K , которая равна отношению произведения равновесных концентраций продуктов реакции к произведению равновесных концентраций исходных веществ, взятых в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам (*закон действия масс для обратимых реакций*). Для гомогенной реакции общего вида



выражение для константы равновесия имеет вид:

$$K = \frac{[D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}, \quad (3.11)$$

где $[A]$, $[B]$, $[D]$ – равновесные концентрации реагирующих веществ и продукта реакции.

Величина константы равновесия K , как и константа скорости, зависит от природы реагентов и температуры.

В случае гетерогенных реакций в выражение константы равновесия входят концентрации только тех веществ, которые находятся в газообразном или жидком агрегатном состоянии.

Если параметры системы (температура, давление, концентрация реагентов) не изменяются, то система может находиться в состоянии равновесия неопределенно долго. Изменение хотя бы одного из этих параметров приведёт к тому, что прежнее состояние равновесия нарушится и установится новое состояние равновесия.

Направление смещения равновесия выражается *принципом Ле Шателье*: если на систему, находящуюся в равновесии, оказать внешнее воздействие, то равновесие сместится в сторону уменьшения этого воздействия.

Основные факторы, влияющие на состояние химического равновесия, – *концентрация веществ, температура, давление*.

1. *Влияние концентрации реагирующих веществ* на химическое равновесие.

Как видно из табл. 3.2, изменение концентрации любого из участников реакции приводит к смещению равновесия в сторону течения той реакции, которая противодействует этому изменению.

Таблица 3.2

Направление смещения химического равновесия при изменении концентрации реагирующих веществ

Изменение концентрации		Направление смещения равновесия
исходных веществ	продуктов реакции	
увеличение	уменьшение	в сторону течения прямой реакции \longrightarrow
уменьшение	увеличение	в сторону течения обратной реакции \longleftarrow

2. Влияние температуры на химическое равновесие.

При *нагревании* системы равновесие сместится в сторону протекания *эндотермического* процесса, т.е. процесса, идущего с поглощением теплоты, при *охлаждении* – в сторону протекания *экзотермического* процесса, т.е. процесса, идущего с выделением теплоты.

3. Влияние давления на химическое равновесие.

Внешнее давление влияет только на те равновесные системы, в которых участвует хотя бы одно газообразное вещество и число молей исходных газообразных веществ и газообразных продуктов реакции неодинаково (табл. 3.3).

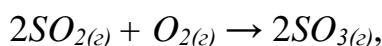
Таблица 3.3

Направление смещения химического равновесия при изменении внешнего давления

Изменение давления	Направление смещения равновесия
Увеличение	В сторону меньшего числа молей газообразных веществ
Уменьшение	В сторону большего числа молей газообразных веществ

Решение типовых задач

Задача 1. Рассчитайте, во сколько раз изменится скорость реакции образования оксида серы (VI), протекающей по уравнению



- при увеличении концентрации оксида серы (IV) в 2 раза;
- при увеличении внешнего давления в 3 раза.

Решение. Кинетическое уравнение реакции, согласно закону действующих масс, имеет вид:

$$v = k \cdot c_{SO_2}^2 \cdot c_{O_2},$$

а) запишем кинетическое уравнение при концентрации SO_2 в два раза больше исходной:

$$v' = k \cdot (2c_{SO_2})^2 \cdot c_{O_2} = 4 \cdot k \cdot (c_{SO_2})^2 \cdot c_{O_2}.$$

Затем находим отношение скоростей процесса:

$$\frac{v'}{v} = \frac{4 \cdot k \cdot (c_{SO_2})^2 \cdot c_{O_2}}{k \cdot (c_{SO_2})^2 \cdot c_{O_2}} = 4.$$

Таким образом, при увеличении концентрации SO_2 в 2 раза скорость реакции возросла в 4 раза;

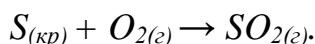
б) в данной реакции все вещества находятся в газообразном состоянии, поэтому при увеличении давления над системой в 3 раза объем уменьшится в три раза, а концентрация каждого из реагирующих веществ, следовательно, увеличится в 3 раза. Тогда кинетическое уравнение запишем:

$$v' = k \cdot (3c_{SO_2})^2 \cdot 3c_{O_2} = 27 \cdot k \cdot (c_{SO_2})^2 \cdot c_{O_2}.$$

Следовательно,
$$\frac{v'}{v} = \frac{27 \cdot k \cdot (c_{SO_2})^2 \cdot c_{O_2}}{k \cdot (c_{SO_2})^2 \cdot c_{O_2}} = 27.$$

Таким образом, при увеличении давления в 3 раза скорость реакции увеличится в 27 раз.

Задача 2. Окисление серы протекает по уравнению



Как изменится скорость этой реакции при увеличении реакционного объёма в 3 раза?

Решение. В случае гетерогенных реакций в уравнение закона действия масс входят концентрации веществ, находящихся в газовой фазе или растворе. Кинетическое уравнение для гетерогенной реакции образования оксида серы до изменения давления имеет вид:

$$v = k \cdot c_{O_2},$$

после увеличения объёма в 3 раза концентрация кислорода уменьшится так-

же в 3 раза:
$$v' = k \cdot \frac{1}{3} \cdot c_{O_2}.$$

Следовательно,
$$\frac{v'}{v} = \frac{1}{3} \cdot \frac{k \cdot c_{O_2}}{k \cdot c_{O_2}} = \frac{1}{3}.$$

Таким образом, при увеличении объёма реакционного сосуда в 3 раза скорость реакции уменьшится в 3 раза.

Задача 3. Во сколько раз возрастет скорость реакции, если температура увеличится на $40^\circ C$? Температурный коэффициент реакции равен 2.

Решение. Согласно уравнению Вант-Гоффа (3.10)

$$\frac{v_{t_2}}{v_{t_1}} = \gamma^{\frac{t_2-t_1}{10}}.$$

Рассчитаем, во сколько раз увеличится скорость химической реакции, подставив в уравнение данные из условия задачи:

$$\frac{v_{t_2}}{v_{t_1}} = 2^{\frac{40}{10}} = 2^4 = 16.$$

Таким образом, при повышении температуры на 40 °С скорость данной реакции увеличится в шестнадцать раз.

Задача 4. Реакция при температуре 20 °С протекает за 45 с. Температурный коэффициент скорости реакции равен 3. Какое время потребуется для завершения этой реакции при 40 °С?

Решение. Рассчитаем во сколько раз возрастает скорость реакции при увеличении температуры, воспользовавшись уравнением Вант-Гоффа (3.10):

$$\frac{v_{t_2}}{v_{t_1}} = \gamma^{\frac{t_2-t_1}{10}},$$
$$\frac{v_{40}}{v_{20}} = 3^{\frac{40-20}{10}}, \quad \frac{v_{40}}{v_{20}} = 3^2 = 9.$$

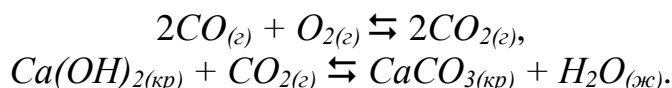
Чем выше скорость реакции, тем за более короткий промежуток времени она протекает, то есть время протекания реакции (τ) обратно пропорционально её скорости (v) (это отражено в уравнении 3.5).

$$\frac{v_{t_{40}}}{v_{t_{20}}} = \frac{\tau_{t_{20}}}{\tau_{t_{40}}}.$$

$$\text{Отсюда } \tau_{40} = \frac{v_{20} \cdot \tau_{20}}{v_{40}}; \quad \tau_{40} = \frac{1}{9} \cdot 45 = 5 \text{ с.}$$

При 40 °С реакция закончится за 5 с.

Задача 5. Напишите выражения для констант равновесия следующих реакций:



От каких факторов зависит константа равновесия?

Решение. Реакция $2CO_{(г)} + O_{2(г)} \rightleftharpoons 2CO_{2(г)}$ гомогенная. Выражение для константы равновесия имеет вид:

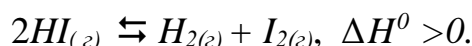
$$K = \frac{[CO_2]^2}{[CO]^2 \cdot [O_2]}$$

Реакция $Ca(OH)_{2(кр)} + CO_{2(г)} \rightleftharpoons CaCO_{3(кр)} + H_2O_{(ж)}$ гетерогенная, поэтому в выражение для константы равновесия входят концентрации веществ, находящихся в жидком или газообразном агрегатном состоянии. Выражение константы равновесия имеет вид:

$$K = \frac{[H_2O]}{[CO_2]}$$

Константа равновесия зависит от природы реагирующих веществ и температуры, но не зависит от концентрации веществ и давления.

Задача 6. В системе установилось равновесие:



Как надо изменить температуру, давление и концентрацию реагентов, чтобы сместить равновесие в сторону течения прямой реакции?

Решение.

1. Прямая реакция эндотермическая ($\Delta H^0 > 0$). Согласно принципу Ле Шателье при увеличении внешней температуры равновесие смещается в сторону эндотермического процесса (идущего с поглощением теплоты). Следовательно, для смещения равновесия вправо температуру надо увеличить.

2. В реакции из двух молей HI получается по одному молю H_2 и I_2 , т.е. всего два моля, поэтому изменение давления не будет оказывать влияние на смещение равновесия системы.

3. Смещение равновесия вправо можно достичь увеличением концентрации HI или удалением из системы H_2 и I_2 , что приведет к увеличению скорости прямой реакции.

Задачи для самостоятельного решения

121. Реакция идет по уравнению $2CO_{(г)} + O_{2(г)} \rightarrow 2CO_{2(г)}$. Как изменится скорость этой реакции, если:

- увеличить давление в 3 раза;
- увеличить концентрацию кислорода в два раза?

122. В системе $MgCO_{3(кр)} + H_2O_{(ж)} + CO_{2(г)} \rightleftharpoons Mg(HCO_3)_{2(ж)}$ установилось равновесие. Напишите кинетические уравнения для прямой и обратной реакций. Как изменится скорость прямой реакции при увеличении давления в 2 раза? Изменится ли скорость этой реакции при

- увеличении массы карбоната магния;
- уменьшении концентрации углекислого газа?

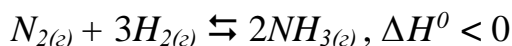
123. В системе $Ca(HCO_3)_{2(ж)} \rightleftharpoons CaCO_{3(кр)} + CO_{2(г)} + H_2O_{(ж)}$ установилось равновесие. Как изменится скорость обратной реакции при уменьшении давления в 2 раза? В сторону какой реакции – прямой или обратной – сместится равновесие:

а) при удалении из системы углекислого газа;

б) при повышении температуры (прямая реакция эндотермическая)?

124. Скорость реакции $2NO_{(г)} + O_{2(г)} \rightarrow 2NO_{2(г)}$ при концентрациях $c_{NO} = 0,3$ моль/л, $c_{O_2} = 0,15$ моль/л равна $1,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л·с. Вычислите константу скорости реакции. Поясните, в чем ее физический смысл. Укажите факторы, от которых она зависит.

125. Как изменится скорость реакции образования аммиака



при увеличении давления в два раза?

Какое влияние на выход аммиака окажет:

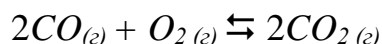
а) увеличение внешнего давления;

б) увеличение концентрации водорода;

в) понижение температуры?

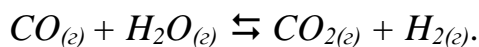
Ответ поясните.

126. Во сколько раз станет больше скорость прямой реакции по сравнению со скоростью обратной реакции в системе



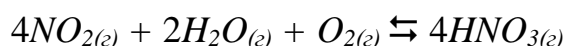
при уменьшении объема газовой смеси в 2 раза? В какую сторону сместится равновесие системы при увеличении внешнего давления?

127. Напишите выражение для константы равновесия системы



Как следует изменить концентрацию исходных веществ и продуктов реакции, чтобы равновесие сместилась в сторону протекания прямой реакции? От каких факторов зависит константа равновесия?

128. В какую сторону сместится равновесие системы



при понижении температуры, давления? Реакция получения азотной кислоты экзотермическая. Напишите выражение для константы равновесия данной реакции.

129. Напишите кинетическое уравнение для реакции образования метана $C_{(кр)} + 2H_{2(г)} \rightarrow CH_{4(г)}$. Как изменится скорость этой реакции:

а) при увеличении концентрации водорода в 2 раза;

в) при увеличении давления в 2 раза?

130. Определите температурный коэффициент скорости реакции γ , если при охлаждении от 80°C до 40°C скорость реакции уменьшилась в 16 раз. Что показывает температурный коэффициент скорости реакции? Дайте определение понятию «энергия активации».

131. В системе $CaCO_{3(кр)} \rightleftharpoons CaO_{(кр)} + CO_{2(г)}$ установилось равновесие. В сторону какой реакции – прямой или обратной – оно сместится при удалении из системы CO_2 и при увеличении температуры? Реакция разложения $CaCO_3$ эндотермическая.

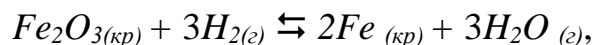
132. Напишите кинетические уравнения для реакций:



От чего зависит константа скорости? Поясните её физический смысл.

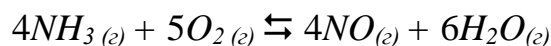
133. Как нужно изменить концентрацию, температуру, давление, чтобы равновесие системы $CO_{(г)} + H_2O_{(г)} \rightleftharpoons CO_{2(г)} + H_2_{(г)}$ сместилось в сторону прямой реакции, которая является экзотермической? Напишите выражение для константы равновесия данной системы. От каких факторов зависит константа равновесия?

134. Произойдет ли смещение равновесия в системах:



при изменении давления? Ответ поясните. Сформулируйте принцип смещения равновесия Ле Шателье.

135. Как нужно изменить концентрации реагирующих веществ, давление и температуру, чтобы равновесие в системе



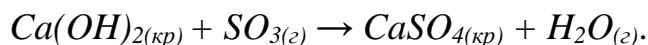
сместилось в сторону образования аммиака? Прямая реакция экзотермическая.

136. В системе $SiO_{2(кр)} + 2C_{(кр)} \rightleftharpoons Si_{(кр)} + 2CO_{2(г)}$ установилось равновесие. В какую сторону сместится равновесие системы при удалении из системы оксида углерода (IV) и повышении температуры? Прямая реакция эндотермическая.

137. В системе $2SO_{2(г)} + O_{2(г)} \rightleftharpoons 2SO_{3(г)}$ установилось равновесие. Как нужно изменить давление, концентрацию SO_2 и температуру, чтобы увеличить равновесную концентрацию оксида серы (VI)? Реакция образования SO_3 экзотермическая.

138. В системе $MgCO_{3(кр)} \rightleftharpoons MgO_{(кр)} + CO_{2(г)}$ установилось равновесие. Какое влияние на выход MgO окажут увеличение давления, повышение температуры, удаление из системы углекислого газа? Реакция образования MgO эндотермическая.

139. Реакция идет по уравнению:



Как изменится скорость прямой реакции при увеличении концентрации SO_3 в 2 раза; при уменьшении давления в 2 раза?

140. В системе $4HCl_{(г)} + O_{2(г)} \rightleftharpoons 2H_2O_{(г)} + 2Cl_{2(г)}$, $\Delta H^0 < 0$, установилось равновесие. Как нужно изменить концентрацию реагирующих веществ, давление и температуру, чтобы равновесие в системе сместилось в сторону образования хлора?

Раздел 4. РАСТВОРЫ. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

4.1. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО СОСТАВА РАСТВОРОВ

Содержание материала для самостоятельного изучения

Концентрация компонентов в растворе: массовая концентрация, молярная, массовая и объемная доли, молярная и моляльная концентрации, молярная концентрация эквивалента.

Литература: [1 – гл. 4, § 4.1]; [2 – гл. VII, §§ 73, 74], [3 – гл. 7, §7.2].

Основные теоретические положения

Растворы – это термодинамически устойчивые однофазные системы переменного состава, состоящие из двух или более компонентов.

Растворы могут быть жидкими, твердыми и газообразными. В строительном производстве приходится иметь дело с жидкими растворами и дисперсными системами с дисперсионной средой в виде раствора, например, в «строительных растворах». Многие вяжущие материалы и металлические сплавы являются твердыми растворами.

Условно компоненты раствора делят на *растворитель* (обозначают буквой *A*) и *растворенное вещество* (обозначают буквой *B*). Растворителем считают тот компонент, который существует в том же агрегатном состоянии, что и раствор, или которого в растворе больше. При растворении в жидкости газов или твердых веществ растворителем всегда является жидкость.

Одной из важнейших характеристик раствора является его состав (концентрация компонентов). *Концентрацией вещества в растворе* называют количество, массу или объем растворенного вещества в определенной массе или объеме раствора или растворителя.

В производстве для выражения концентрации чаще всего используют массу вещества, в химии – количество вещества. Массу вещества, растворителя или раствора выражают в г или кг, объем – в л (дм³) или в м³, количество вещества – в молях.

Массовая концентрация растворенного вещества c_B [г/л или кг/м³] – масса растворенного вещества в единице объема раствора:

$$c_B = \frac{m_B}{V_{p-pa}}, \quad (4.1)$$

где m_B – масса растворенного вещества, г;

V_{p-pa} – объем раствора, л.

Массовая доля или процентная концентрация растворенного вещества ω_B [доли единицы или масс. %] – отношение массы растворенного вещества к общей массе раствора:

$$\omega_B = \frac{m_B}{m_{p-pa}} \cdot 100 = \frac{m_B}{m_A + m_B} \cdot 100, \quad (4.2)$$

где m_B и m_A – масса растворенного вещества и растворителя соответственно, г;
 m_{p-pa} – масса раствора, г.

Массовая доля показывает, сколько граммов вещества содержится в 100 г раствора. Например, 10 %-ный раствор $NaCl$ это такой раствор, в 100 г которого содержится 10 г $NaCl$ и 90 г воды.

Объемная доля вещества φ_B [доли единицы или об. %] – отношение объема растворенного вещества к общему объему раствора:

$$\varphi_B = \frac{V_B}{V_{p-pa}} \cdot 100, \quad (4.3)$$

где V_{p-pa} – объем раствора, л.

Молярная доля растворенного вещества χ_B (или растворителя χ_A) [доли единицы или мол. %] – отношение количества растворенного вещества (или растворителя) в молях к общему количеству вещества и растворителя в растворе:

$$\chi_B = \frac{v_B}{v_A + v_B} \quad \text{или} \quad \chi_A = \frac{v_A}{v_A + v_B}, \quad (4.4)$$

где v_B и v_A – количество растворенного вещества и растворителя соответственно, моль.

Молярная концентрация вещества c_M (молярность M) [моль/л] – количество растворенного вещества в 1 л раствора:

$$c_M = \frac{v_B}{V_{p-pa}} = \frac{m_B}{M_B \cdot V_{p-pa}}, \quad (4.5)$$

где v_B – количество растворенного вещества, моль;

m_B – масса растворенного вещества, г;

M_B – молярная масса растворенного вещества, г/моль;

V_{p-pa} – объем раствора, л.

Выражение 0,5 М раствор $NaOH$ означает, что в 1 л раствора содержится 0,5 молей $NaOH$, то есть $c_M(NaOH) = 0,5$ моль/л.

1 М – одномолярный, 0,1 М – децимолярный, 0,01 М – сантимольный растворы.

Молярная концентрация эквивалента вещества $c_э$ (нормальность n) [моль/л] – число молей эквивалента вещества в 1 л раствора:

$$c_э = \frac{v_{э,B}}{V_{p-pa}} = \frac{m_B}{M_{э,B} \cdot V_{p-pa}}, \quad (4.6)$$

где $v_{э,B}$ – число молей эквивалентов вещества, моль;

$M_{э,B}$ – молярная масса эквивалента вещества, моль/л;

m_B – масса растворенного вещества, г;

V_{p-pa} – объем раствора, л.

Выражение 2 н. раствор H_2SO_4 означает, что в 1 л раствора содержится 2 моля эквивалента H_2SO_4 , то есть $c_э(H_2SO_4) = 2$ моль/л.

Для одноосновных оснований ($NaOH, KOH \dots$), одноосновных кислот ($HCl, HNO_3 \dots$) и полученных из них солей ($NaCl, KNO_3 \dots$) молярная концентрация эквивалента равна молярной концентрации $c_э = c_M$. Для двухосновных кислот (например, H_2SO_4) и двухкислотных оснований (например, $Ba(OH)_2$) $c_э = 2c_M$.

Моляльная концентрация c_m (моляльность m) [моль/кг] – число молей растворенного вещества в 1 кг или 1000 г растворителя:

$$c_m = \frac{v_B}{m_A} \cdot 1000 = \frac{m_B}{M_B \cdot m_A} \cdot 1000, \quad (4.7)$$

где v_B – количество растворенного вещества, моль;

m_B и m_A – масса растворенного вещества и растворителя соответственно, г;

M_B – молярная масса растворенного вещества, г/моль;

1000 – коэффициент перевода г в кг.

Решение типовых задач

Задача 1. Определите массовую долю (%) соляной кислоты в растворе, содержащем 27,2 г HCl в 0,250 л раствора (плотность $\rho = 1050$ г/л).

Решение. Подставим в формулу (4.2) массу раствора m_{p-pa} , равную произведению объема раствора V_{p-pa} на его плотность ρ :

$$m_{p-pa} = \rho \cdot V_{p-pa},$$

$$\omega_{HCl} = \frac{m_{HCl}}{m_{p-pa}} \cdot 100 = \frac{m_{HCl}}{\rho \cdot V_{p-pa}} \cdot 100.$$

Тогда массовая доля HCl в растворе равна:

$$\omega_{HCl} = \frac{27,2}{1050 \cdot 0,250} \cdot 100 = 10,34 \%$$

Задача 2. Определить массовую долю HNO_3 в растворе, полученном при смешивании 100 мл раствора с массовой долей азотной кислоты 10% (плотность $\rho = 1,05$ г/мл) и 150 мл раствора с массовой долей азотной кислоты 20% (плотность $\rho = 1,12$ г/мл).

Решение. Преобразуем формулу (4.2):

$$\omega_{HNO_3} = \frac{m_{HNO_3}}{m_{p-pa}} \cdot 100 = \frac{m'_{HNO_3} + m''_{HNO_3}}{m'_{p-pa} + m''_{p-pa}} \cdot 100.$$

Рассчитаем массу первого раствора и массу кислоты в нем:

$$m'_{p-pa} = V'_{p-pa} \rho', \quad m'_{p-pa} = 100 \cdot 1,05 = 105 \text{ г},$$

$$m'_{HNO_3} = \frac{\omega'_{HNO_3} \cdot m'_{p-pa}}{100}, \quad m'_{HNO_3} = \frac{10 \cdot 105}{100} = 10,5 \text{ г}.$$

Рассчитаем массу второго раствора и массу кислоты в нем:

$$m''_{p-pa} = V''_{p-pa} \rho'', \quad m''_{p-pa} = 150 \cdot 1,12 = 168 \text{ г},$$

$$m''_{HNO_3} = \frac{\omega'_{HNO_3} \cdot m''_{p-pa}}{100}, \quad m''_{HNO_3} = \frac{20 \cdot 168}{100} = 33,6 \text{ г.}$$

Рассчитаем массовую долю HNO_3 в растворе, полученном при смешивании:

$$\omega_{HNO_3} = \frac{m'_{HNO_3} + m''_{HNO_3}}{m'_{p-pa} + m''_{p-pa}} \cdot 100,$$

$$\omega_{HNO_3} = \frac{10,5 + 33,6}{105 + 168} \cdot 100 = 16,2 \%$$

Задача 3. Вычислите массу сульфата калия, содержащегося в 0,2 л раствора, если молярная концентрация раствора 0,73 моль/л.

Решение. Выразим из формулы (4.5)

$$c_M = \frac{V_B}{V_{p-pa}} = \frac{m_B}{M_B \cdot V_{p-pa}}$$

массу K_2SO_4 , содержащегося в растворе:

$$m_{K_2SO_4} = c_M \cdot M_{K_2SO_4} \cdot V_{p-pa},$$

$$m_{K_2SO_4} = 0,73 \cdot 174 \cdot 0,2 = 25,4 \text{ г.}$$

Задача 4. Определите молярную концентрацию эквивалента сульфата железа (III), если в 0,2 л раствора содержится 6,67 г $Fe_2(SO_4)_3$.

Решение. Молярная масса эквивалента $Fe_2(SO_4)_3$ равна:

$$M_{\text{э}} = \frac{M}{3 \cdot 2} = \frac{400}{6} = 66,7 \text{ г/моль.}$$

Молярная концентрация эквивалента $Fe_2(SO_4)_3$ в растворе в соответствии с формулой (4.6) равна

$$c_{\text{э}} = \frac{m_{Fe_2(SO_4)_3}}{M_{\text{э}} \cdot V_{p-pa}},$$

$$c_{\text{э}} = \frac{6,67}{66,7 \cdot 0,2} = 0,5 \text{ моль/л.}$$

Задача 5. Вычислите молярную концентрацию и молярную концентрацию эквивалента H_2SO_4 в растворе, в котором массовая доля кислоты равна 15 %. Плотность раствора 1105 г/л.

Решение. Из формулы (4.2) выразим массу вещества в растворе:

$$m_B = \frac{\omega_B \cdot \rho \cdot V_{p-pa}}{100}.$$

Масса H_2SO_4 в 1 л раствора составит:

$$m_{H_2SO_4} = \frac{15 \cdot 1105 \cdot 1}{100} = 165,75 \text{ г.}$$

По формулам (4.5) и (4.6) вычислим молярную концентрацию и молярную концентрацию эквивалента, учитывая, что молярная масса и молярная масса эквивалента H_2SO_4 равны $M = 98$ г/моль, $M_{\text{э}} = 98/2 = 49$ г/моль:

$$c_M = \frac{165,75}{98 \cdot 1} = 1,69 \text{ моль/л};$$

$$c_э = \frac{165,75}{49 \cdot 1} = 3,38 \text{ моль/л}.$$

Задача 6. Определите моляльность раствора, содержащего 18 г глюкозы $C_6H_{12}O_6$ в 100 г воды.

Решение. Воспользуемся формулой (4.7)

$$c_m = \frac{m_B}{M_B \cdot m_A} \cdot 1000,$$

и учитывая, что молярная масса глюкозы $M = 180$ г/моль:

$$c_m = \frac{m_{C_6H_{12}O_6}}{M_{C_6H_{12}O_6} \cdot m_{H_2O}} \cdot 1000,$$

$$c_m = \frac{18}{180 \cdot 100} \cdot 1000 = 1 \text{ моль/кг}.$$

Моляльность раствора глюкозы – 1 моль/кг растворителя.

Задача 7. Какой объем раствора азотной кислоты с массовой долей HNO_3 30 % ($\rho = 1180$ г/л) требуется для приготовления 5 л азотной кислоты, молярность которой 0,5 моль/л.

Решение. Преобразовав формулу (4.5), определим массу азотной кислоты в 5 л раствора с молярной концентрацией $c_M = 0,5$ моль/л:

$$m_{HNO_3} = c_M \cdot M_{HNO_3} \cdot V_{p-pa},$$

$$m_{HNO_3} = 0,5 \cdot 63 \cdot 5 = 157,5 \text{ г}.$$

Затем, используя формулу (4.2), определим, в каком объеме раствора HNO_3 с $\omega = 30$ % и $\rho = 1180$ г/л содержится 157,5 г HNO_3 :

$$\omega = \frac{m_{HNO_3}}{\rho \cdot V_{p-pa}} \cdot 100 \quad \text{и} \quad V_{p-pa} = \frac{m_{HNO_3}}{\rho \cdot \omega} \cdot 100,$$

$$V_{p-pa} = \frac{157,5}{1180 \cdot 30} \cdot 100 = 0,44 \text{ л}.$$

Для приготовления 5 л раствора азотной кислоты $c_M = 0,5$ моль/л требуется 0,44 л раствора азотной кислоты с массовой долей HNO_3 30 %.

Задачи для самостоятельного решения

141. Сколько граммов $NaNO_3$ нужно растворить в 400 граммах воды, чтобы приготовить 20 %-ый раствор соли? (Ответ: 100 г.)

142. Смешали 247 граммов 62 %-го и 145 граммов 18 %-го растворов H_2SO_4 . Какова массовая доля серной кислоты в полученном растворе? (Ответ: 45,7 %)

143. В каком объеме воды необходимо растворить 30 г бромида калия для приготовления раствора с массовой долей KBr 6 %? (Ответ: 470 мл)

144. При выпаривании 1 кг 16 %-го раствора $NaOH$ удалено 100 г воды. Определите массовую долю щелочи в полученном растворе. (Ответ: 17,8 %)

- 145.** Определите массовую долю $Ca(NO_3)_2$ в растворе, полученном смешиванием 300 г 10 %-го и 500 г 2 %-го раствора нитрата кальция. (Ответ: 5 %)
- 146.** К 3 л 10 %-го раствора HNO_3 ($\rho = 1,054$ кг/л) прибавили 5 л 2 %-го раствора той же кислоты ($\rho = 1,009$ кг/л). Вычислите массовую долю кислоты в полученном растворе. (Ответ: 5,08 %)
- 147.** Из 10 кг 20 %-го раствора при охлаждении выпало в осадок 400 г соли. Чему равна массовая доля соли в охлажденном растворе? (Ответ: 16,7 %)
- 148.** Вычислите молярную концентрацию и молярную концентрацию эквивалента в 25 %-ном растворе NH_4Cl ($\rho = 1,02$ г/мл). (Ответ: 4,77 моль/л)
- 149.** Определите массу вещества, содержащегося в 200 мл раствора нитрата натрия с молярной концентрацией $c_M = 0,3$ моль/л. (Ответ: 5,1 г)
- 150.** Какой объем 40 %-го раствора H_3PO_4 ($\rho = 1,25$ г/мл) требуется для приготовления 100 мл 1 М раствора H_3PO_4 ? (Ответ: 19,6 мл)
- 151.** К 1 кг 10 %-го раствора KOH прибавили 0,5 кг 5 %-го раствора KOH . Вычислите массовую долю KOH в полученном растворе. (Ответ: 8,3 %)
- 152.** Вычислите молярную концентрацию и молярную концентрацию эквивалента сульфата натрия в растворе, в 200 мл которого содержится 1,42 г Na_2SO_4 . (Ответ: 0,1 моль/л; 0,05 моль/л)
- 153.** Сколько литров децимолярного раствора H_2SO_4 можно приготовить из 70 мл 50 %-го раствора с плотностью $\rho = 1,045$ г/мл. (Ответ: 3,73 л)
- 154.** Вычислите молярную концентрацию и молярную концентрацию эквивалента в 10 %-ном растворе HCl ($\rho = 1,08$ г/мл). (Ответ: 2,74 моль/кг; 2,96 моль/л)
- 155.** Вычислите молярную концентрацию и молярную концентрацию эквивалента в 40 %-ном растворе $NaOH$ ($\rho = 1,43$ г/мл). (Ответ: 10 моль/кг; 14,3 моль/л)
- 156.** Вычислите массу соды Na_2CO_3 , которую нужно взять, чтобы приготовить 500 мл раствора с молярной концентрацией эквивалентов 0,01 моль/л. (Ответ: 0,256 г)
- 157.** Рассчитать молярную концентрацию эквивалента в растворе соляной кислоты с массовой долей HCl 25 % ($\rho = 1,15$ г/мл). (Ответ: 7,9 г)
- 158.** Вычислите молярную концентрацию и молярную концентрацию эквивалента в 20 %-ном растворе HNO_3 ($\rho = 1,12$ г/мл). (Ответ: 3,17 моль/кг; 3,56 моль/л)
- 159.** Вычислите молярную концентрацию и молярную концентрацию эквивалента в 20 %-ном растворе $CaCl_2$ ($\rho = 1,178$ г/мл). (Ответ: 2,12 моль/л; 4,25 моль/л)
- 160.** Рассчитайте объем исходного раствора серной кислоты с массовой долей H_2SO_4 28 % с плотностью $\rho = 1,2$ г/мл, который необходимо взять, чтобы приготовить 1 л раствора H_2SO_4 с молярной концентрацией эквивалента 0,2 моль/л. (Ответ: 29,2 мл)

4.2. ОБЩИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

Содержание материала для самостоятельного изучения

Общая характеристика растворов. Давление насыщенного пара. Закон Рауля. Понижение температуры замерзания растворов. Повышение температуры кипения растворов. Осмос, осмотическое давление. Закон Вант-Гоффа.

Литература: [1 – гл. 8, §§ 8.1]; [2 – гл. VI, §§ 78 – 80], [3 – гл. 7, §§ 7.1, 7.3, 7.4].

Основные теоретические положения

Общими или *коллигативными* свойствами растворов являются свойства, которые зависят от концентрации растворенных веществ и практически не зависят от их природы. В полной мере такие свойства проявляются в *идеальных растворах*. В таких растворах отсутствует химическое взаимодействие между компонентами и силы взаимодействия между одинаковыми и разными молекулами равны. К идеальным растворам по своим свойствам приближаются только бесконечно разбавленные растворы неэлектролитов. К общим свойствам разбавленных растворов с нелетучим растворенным веществом относятся понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором, повышение температуры кипения, понижение температуры замерзания и осмотическое давление.

При испарении жидкости в закрытом сосуде устанавливается фазовое равновесие между жидкостью и ее насыщенным паром. Пар, находящийся в равновесии с жидкостью, называется *насыщенным*, а давление, которое он оказывает на стенки сосуда, называется *давлением насыщенного пара*. Если внести в летучий растворитель *A* нелетучее вещество *B*, то над раствором будут присутствовать только пары растворителя, так как нелетучее вещество содержится только в жидкости. Молекулы нелетучего растворенного вещества будут препятствовать испарению из раствора молекул растворителя. В результате давление насыщенного пара растворителя над раствором p_A всегда будет меньше, чем над чистым растворителем p_A° :

$$p_A < p_A^{\circ} . \quad (4.8)$$

Согласно *закону Рауля* для таких растворов давление пара растворителя над раствором равно произведению его молярной доли на давление насыщенного пара над чистым растворителем:

$$p_A = p_A^{\circ} \cdot \chi_A, \quad (4.9)$$

или, согласно другой формулировке: относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно молярной доле растворенного вещества:

$$\frac{p_A^{\circ} - p_A}{p_A^{\circ}} = \chi_B, \quad (4.10)$$

где p_A – парциальное давление насыщенного пара растворителя над раствором,
 p_A^0 – давление насыщенного пара чистого растворителя;

χ_A, χ_B – молярные доли растворителя и растворенного вещества, соответственно, определяемые по формулам (4.4).

Вследствие понижения давления пара над растворами повышается их температура кипения $T_{кип}$ и понижается их температура замерзания (кристаллизации) $T_{зам}$ по сравнению с чистым растворителем ($T_{кип}^0, T_{зам}^0$). Любая жидкость закипает тогда, когда давление ее паров равно внешнему давлению, и замерзает при той температуре, при которой давление пара над жидкостью становится равным давлению над твердой фазой (кристаллами растворителя).

Согласно следствиям закона Рауля, повышение температуры кипения $\Delta T_{кип} = T_{кип} - T_{кип}^0$ или понижение температуры замерзания раствора $\Delta T_{зам} = T_{зам}^0 - T_{зам}$ пропорционально моляльной концентрации растворенного вещества и не зависит от его природы:

$$\Delta T_{кип} = K_э \cdot c_m \text{ и } \Delta T_{зам} = K_к \cdot c_m, \quad (4.11)$$

где $K_э$ – эбуллиоскопическая постоянная, кг·К/моль;

$K_к$ – криоскопическая постоянная, кг·К/моль;

c_m – моляльная концентрация растворенного вещества, рассчитываемая по формуле (4.7), моль/кг.

Значения $K_э$ и $K_к$ зависят от природы растворителя и не зависят от природы и концентрации растворенного вещества. Для воды $K_э = 0,52$ кг·К/моль и $K_к = 1,86$ кг·К/моль.

Используя уравнения (4.11) можно определить молярную массу вещества. Для этого экспериментально определяют повышение температуры кипения $\Delta T_{кип}$ (эбуллиоскопия) или понижение температуры замерзания раствора $\Delta T_{зам}$ (криоскопия). Молярную массу M_B растворенного вещества рассчитывают с учетом формул (4.11) и (4.7) по уравнениям:

$$M_B = \frac{1000 \cdot K_к}{\Delta T_{зам}} \cdot \frac{m_B}{m_A} \text{ или } M_B = \frac{1000 \cdot K_э}{\Delta T_{кип}} \cdot \frac{m_B}{m_A}, \quad (4.12)$$

где m_B, m_A – массы растворенного вещества и растворителя, соответственно.

Осмоз – это самопроизвольное проникновение растворителя в раствор, отделенный от него полупроницаемой перегородкой, через которую может поступать растворитель, но не может проходить растворенное вещество. Количественной характеристикой осмоса является осмотическое давление.

Осмотическое давление – это избыточное давление, которое нужно приложить к раствору, чтобы прекратился осмос, и в системе установилось равновесие. Проявляется осмотическое давление только на границе между раствором и растворителем или двумя растворами с разной концентрацией, когда эта граница представляет собой полупроницаемую перегородку.

Осмотическое давление раствора пропорционально концентрации вещества и температуре и не зависит ни от природы растворенного вещества, ни от природы растворителя. Величина осмотического давления определяется по *уравнению Вант-Гоффа*:

$$\pi = c_M \cdot R \cdot T, \quad (4.13)$$

где π – осмотическое давление раствора, кПа;

c_M – молярная концентрация раствора, моль/л;

R – универсальная газовая постоянная, $R = 8,31$ л·кПа/моль·К;

T – температура раствора, К.

Растворы с одинаковым осмотическим давлением называются *изотоническими*.

Законы Рауля и Вант-Гоффа выполняются для предельно *разбавленных* растворов *неэлектролитов*. Если растворенное вещество электролит, то в математические выражения вводят поправочный *изотонический коэффициент* i :

$$\Delta T_{\text{кип}} = i \cdot K_{\text{э}} \cdot c_m,$$

$$\Delta T_{\text{зам}} = i \cdot K_{\text{к}} \cdot c_m,$$

$$\pi = i \cdot c_M \cdot R \cdot T.$$

Изотонический коэффициент зависит от природы электролита и его концентрации.

Решение типовых задач

Задача 1. При 25 °С давление насыщенного пара воды составляет 3,166 кПа. Определите при той же температуре давление насыщенного пара над 5 %-ным водным раствором карбамида $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

Решение. По формуле (4.9)

$$p_A = p_A^{\circ} \cdot \chi_A$$

вычислим молярную долю растворителя χ_A .

В 100 г раствора содержится 5 г карбамида (молярная масса 60 г/моль) и 95 г воды (молярная масса 18 г/моль). Количество карбамида ν_B и воды ν_A соответственно равны:

$$\nu_B = 5/60 = 0,083 \text{ моль}; \nu_A = 95/18 = 5,278 \text{ моль}.$$

Найдем молярную долю воды по формуле (4.4):

$$\chi_A = \frac{\nu_A}{\nu_A + \nu_B},$$

$$\chi_A = \frac{5,278}{5,278 + 0,083} = 0,985.$$

Следовательно, давление насыщенного пара над раствором будет равно

$$p_A = 3,166 \cdot 0,985 = 3,119 \text{ кПа}.$$

Задача 2. Техническая уксусная кислота замерзает при 16,4 °С. Температура замерзания чистой уксусной кислоты 16,7 °С, ее криоскопическая по-

стоянная равна 3,9 кг·К/моль. Определите моляльную концентрацию примесей в технической уксусной кислоте.

Решение. Определим понижение температуры замерзания технической уксусной кислоты по сравнению с чистой по формуле $\Delta T_{зам} = T_{зам}^o - T_{зам}$:

$$\Delta T_{зам} = 16,7 - 16,4 = 0,3 \text{ } ^\circ\text{C} = 0,3 \text{ К.}$$

Определим моляльную концентрацию примесей, преобразовав формулу (4.11):

$$c_m = \frac{\Delta T_{зам}}{K_k}, \quad c_m = \frac{0,3}{3,9} = 0,08 \text{ моль/кг.}$$

Задача 3. При растворении 0,6 г некоторого вещества-неэлектролита в 25 г воды температура кипения раствора повышается на 0,204 °С. При растворении 0,3 г этого же вещества в 20 г бензола температура кипения раствора повышается на 0,668 °С. Рассчитайте эбуллиоскопическую постоянную бензола, если эбуллиоскопическая постоянная воды равна 0,52 кг·К/моль.

Решение. Определим молярную массу растворенного вещества в водном растворе по формуле (4.12):

$$M_B = \frac{1000 \cdot K_э \cdot m_B}{\Delta T_{кип} \cdot m_A},$$
$$M_B = \frac{1000 \cdot 0,52 \cdot 0,6}{0,204 \cdot 25} = 60 \text{ г/моль.}$$

Рассчитаем эбуллиоскопическую постоянную бензола, преобразовав уравнение (4.12) и учитывая, что молярная масса растворенного в бензоле вещества 60 г/моль:

$$K_э = \frac{\Delta T \cdot M_B \cdot m_A}{1000 \cdot m_B},$$
$$K_э = \frac{0,668 \cdot 60 \cdot 20}{1000 \cdot 0,3} = 2,67 \text{ кг·К/моль.}$$

Задача 4. Определите осмотическое давление при 17 °С раствора, в 500 мл которого содержится 17,1 г сахара $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Решение. Молярная масса сахара равна 342 г/моль, температура раствора $273 + 17 = 290$ К. Осмотическое давление определим по уравнению Вант-Гоффа (4.13):

$$\pi = c_M \cdot R \cdot T = \frac{m}{M \cdot V} \cdot R \cdot T,$$
$$\pi = \frac{17,1}{342 \cdot 0,5} \cdot 8,31 \cdot 290 = 241 \text{ кПа.}$$

Задачи для самостоятельного решения

161. Известно, что при $42\text{ }^{\circ}\text{C}$ давление насыщенного пара воды равно $8199,325\text{ Па}$. Как изменится давление, если при этой температуре в 540 г воды растворить 36 г глюкозы ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)?

162. Давление пара воды при $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ равно 47375 Па , а давление пара над водным раствором неэлектролита при этой же температуре – 33310 Па . Определите молярные доли неэлектролита и воды в этом растворе.

163. Чему равно осмотическое давление раствора неэлектролита при $27\text{ }^{\circ}\text{C}$, если в 500 см^3 раствора содержится $0,6$ моль вещества?

164. Каким будет давление пара над раствором при $65\text{ }^{\circ}\text{C}$, если он содержит $13,68\text{ г}$ сахарозы ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) в $90,00\text{ г}$ воды, а давление водяного пара при той же температуре равно $25,0\text{ кПа}$?

165. При 293 К давление насыщенного пара над водой равно $2,34\text{ кПа}$. Определите массу глицерина ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$), который надо растворить в 180 г воды, чтобы получить давление пара на $133,3\text{ Па}$ меньше.

166. К $0,5\text{ М}$ раствору сахарозы $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ объемом 100 см^3 добавили 300 см^3 воды. Определите осмотическое давление полученного раствора при $25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

167. Раствор, содержащий $0,512\text{ г}$ неэлектролита в 100 г бензола, замерзает при $5,296\text{ }^{\circ}\text{C}$. Температура кристаллизации бензола равна $5,5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Вычислите молярную массу растворенного вещества.

168. При растворении $1,6\text{ г}$ неэлектролита в 250 мл воды был получен раствор, который замерзает при температуре $-0,2\text{ }^{\circ}\text{C}$. Определите молярную массу растворенного вещества. Для воды $K_{\kappa}=1,86\text{ кг}\cdot\text{К}/\text{моль}$.

169. Вычислите температуру замерзания водного раствора мочевины ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$), содержащего 5 г мочевины в 150 г воде. Для воды $K_{\kappa}=1,86\text{ кг}\cdot\text{К}/\text{моль}$.

170. Раствор, содержащий $3,04\text{ г}$ камфары ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$) в $100,00\text{ г}$ бензола, кипит при $80,714\text{ }^{\circ}\text{C}$. Температура кипения бензола равна $80,2\text{ }^{\circ}\text{C}$. Вычислите эбуллиоскопическую константу бензола.

171. В одном литре воды растворено 27 г неэлектролита. Раствор закипает при $100,78\text{ }^{\circ}\text{C}$. Определите молярную массу растворенного вещества. Для воды $K_{\eta}=0,52\text{ кг}\cdot\text{К}/\text{моль}$.

172. Вычислите молярную массу неэлектролита, зная, что раствор, содержащий этот неэлектролит массой $2,25\text{ г}$ в 250 г воды, кристаллизуется при температуре $-0,279\text{ }^{\circ}\text{C}$. Для воды $K_{\kappa}=1,86\text{ кг}\cdot\text{К}/\text{моль}$.

173. Сколько граммов мочевины ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) следует растворить в 250 г воды, чтобы температура кипения повысилась на $0,26\text{ }^{\circ}\text{C}$? Для воды $K_{\eta}=0,52\text{ кг}\cdot\text{К}/\text{моль}$.

174. Вычислите температуру кристаллизации раствора этилового спирта ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) с массовой долей 25% . Для воды $K_{\kappa}=1,86\text{ кг}\cdot\text{К}/\text{моль}$.

175. Температура кипения раствора, содержащего $5,7\text{ г}$ салициловой кислоты ($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$) в $125,0\text{ г}$ спирта, равна $78,4\text{ }^{\circ}\text{C}$. Температура кипения чи-

стого спирта равна 78,0 °С. Вычислите эбуллиоскопическую константу спирта.

176. Определите изотонический коэффициент раствора, содержащего 2,1 г KOH в 250,0 г воды и замерзающего при температуре $-0,519$ °С. Для воды $K_k=1,86$ кг·К/моль.

177. Для приготовления антифриза смешали 30 л воды и 9 л глицерина ($C_3H_5(OH)_3$). Плотность глицерина 1261 кг/м³. Чему равна температура замерзания приготовленного антифриза? Для воды $K_k=1,86$ кг·К/моль.

178. Вычислите массу этиленгликоля ($C_2H_4(OH)_2$), который необходимо прибавить на каждый литр воды для приготовления антифриза с температурой замерзания -15 °С. Для воды $K_k=1,86$ кг·К/моль.

179. Вычислите криоскопическую константу уксусной кислоты, зная, что раствор, содержащий 4,25 г антрацена ($C_{14}H_{10}$) в 100,00 г уксусной кислоты, кристаллизуется при 15,718 °С. Температура кристаллизации уксусной кислоты 16,650 °С.

180. Определите температуру, при которой осмотическое давление раствора, содержащего 45 г глюкозы ($C_6H_{12}O_6$) в одном литре воды, равно 607950 Па.

4.3. ИОННЫЕ РЕАКЦИИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Содержание материала для самостоятельного изучения

Теория электролитической диссоциации. Диссоциация кислот, оснований, солей. Ступенчатая диссоциация. Константа и степень диссоциации. Сильные и слабые электролиты. Реакции в растворах электролитов как реакции их ионов. Условия протекания практически необратимых реакций двойного обмена.

Литература: [1 – гл. 8, §§ 8.3 – 8.4]; [2 – гл. VII, §§ 81 – 88], [3 – гл. 7, §§ 7.5, 7.6].

Основные теоретические положения

Электролиты – вещества, растворы или расплавы которых диссоциируют на ионы и проводят электрический ток. *Электролитической диссоциацией* называют распад молекул электролита в растворе на положительно заряженные катионы и отрицательно заряженные анионы под действием полярных молекул растворителя. В результате диссоциации образуются гидратированные ионы, если растворитель вода, в общем случае – сольватированные ионы.

Процесс диссоциации количественно характеризуется степенью диссоциации. Степень электролитической диссоциации α – это отношение концентрации молекул, распавшихся на ионы, к общему числу растворенных молекул:

$$\alpha = c_{\text{дисс}} / c_{\text{общ}}, \quad (4.14)$$

где $c_{\text{дисс}}$ – концентрация продиссоциировавших молекул, моль/л;

$c_{\text{общ}}$ – концентрация растворенных молекул, моль/л.

Согласно теории электролитической диссоциации, применимой к водным растворам, кислотой является электролит, который диссоциирует с образованием иона H^+ (HNO_3 , HCl , HBr , HI , H_2SO_4 , $HClO_4$, $HMnO_4$, ...). Электролит, диссоциирующий с образованием ионов OH^- , называют основанием ($LiOH$, KOH , NH_4OH , $Cu(OH)_2$, ...).

Существуют электролиты, которые могут диссоциировать как кислоты, и как основания: $H^+ + RO^- \rightleftharpoons ROH \rightleftharpoons R^+ + OH^-$.

Такие электролиты называются амфотерными электролитами. ($Zn(OH)_2$, $Be(OH)_2$, $Pb(OH)_2$, $Sn(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$, ...).

Электролиты делятся на сильные и слабые (табл. 4.1). Сильные электролиты в водных растворах диссоциируют практически нацело (степень диссоциации $\alpha = 1$) и существуют в растворах в виде гидратированных ионов. Слабые электролиты в водных растворах диссоциируют частично, имеют степень диссоциации значительно меньше единицы и в растворах находятся, в основном, в виде молекул. Многоосновные кислоты и многокислотные основания диссоциируют ступенчато.

Таблица 4.1

Сильные и слабые электролиты

Электролиты	Сильные	Слабые
Кислоты	HNO_3 , HCl , H_2SO_4 , HBr , $HClO_4$ и другие	HNO_2 , H_2S , H_2SO_3 , H_2CO_3 , H_2SiO_3 , H_3PO_4 , HF и другие
Основания	KOH , $NaOH$, $Ba(OH)_2$ и другие	NH_4OH , а также нерастворимые основания
Соли	практически все соли	–

Диссоциация слабых электролитов – процесс обратимый, приводящий к состоянию равновесия, характеризуется константой равновесия (константой диссоциации K_D). Константа диссоциации – это отношение произведения концентраций образовавшихся ионов к концентрации нераспавшихся не ионы молекул в состоянии равновесия, зависит от природы вещества и температуры.

Для процесса электролитической диссоциации слабого электролита, протекающего по уравнению $A_x B_y \rightleftharpoons xA^{y+} + yB^{x-}$, выражение для константы диссоциации имеет вид:

$$K_D = \frac{[A^{y+}]^x \cdot [B^{x-}]^y}{[A_x B_y]}, \quad (4.15)$$

где $[A_x B_y]$, $[A^{y+}]$, $[B^{x-}]$ – равновесные концентрации.

Реакции в растворах электролитов, при которых не происходит изменения зарядов ионов, входящих в соединения, называются ионообменными или реакциями двойного обмена.

Условиями протекания практически необратимых химических реакций двойного обмена в растворах электролитов является образование между ионами одного электролита с ионами другого:

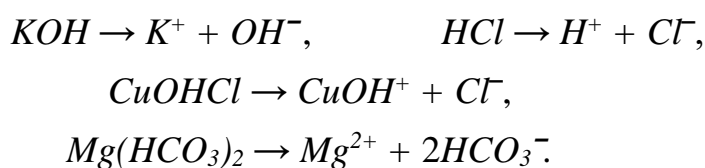
- малорастворимых соединений (осадки);
- малодиссоциирующих веществ (слабые электролиты);
- газов.

Ионно-молекулярные, или просто *ионные*, уравнения реакций двойного обмена отражают состояния электролитов в растворах. В этих уравнениях сильные растворимые электролиты, поскольку они полностью диссоциированы, записывают в виде ионов, а слабые электролиты, малорастворимые или трудно-растворимые и газообразные вещества записывают в молекулярной форме. В сокращенном ионно-молекулярном уравнении одинаковые ионы из обеих его частей исключаются. При составлении ионно-молекулярных уравнений сумма зарядов ионов в левой и правой части уравнения должна быть равна.

Решение типовых задач

Задача 1. Составьте уравнение электролитической диссоциации веществ: KOH , HCl , H_2CO_3 , $Zn(OH)_2$, $CuOHCl$, $Mg(HCO_3)_2$. Для слабых электролитов напишите выражение констант диссоциации и укажите более слабый электролит.

Решение. В данном ряду KOH (щелочь), HCl (кислота), $CuOHCl$ (основная соль), $Mg(HCO_3)_2$ (кислая соль) являются сильными электролитами. Для них уравнения электролитической диссоциации выглядят соответственно следующим образом:



Количественной мерой слабого электролита является константа диссоциации, и чем она меньше, тем слабее электролит. Угольная кислота и гидроксид магния – слабые электролиты, диссоциируют в две ступени. Каждая ступень диссоциации характеризуется своей константой (табл. 4.2).

Таблица 4.2

Константы диссоциации некоторых слабых электролитов при 25 °С

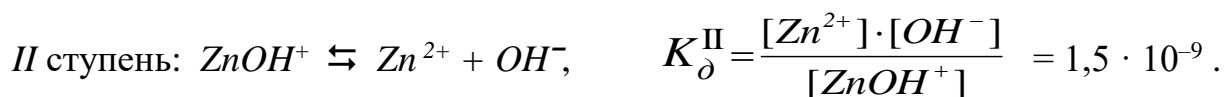
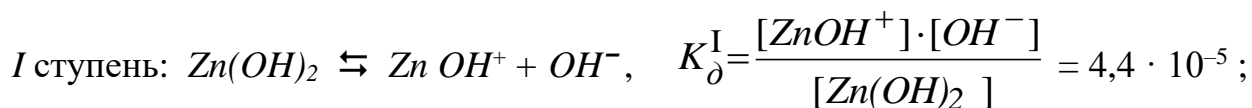
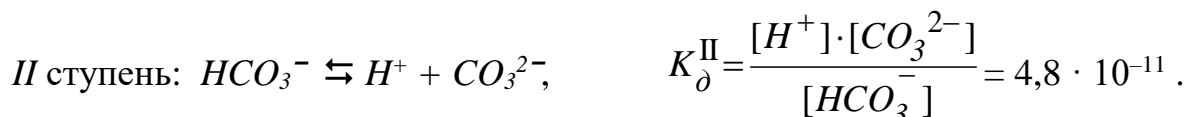
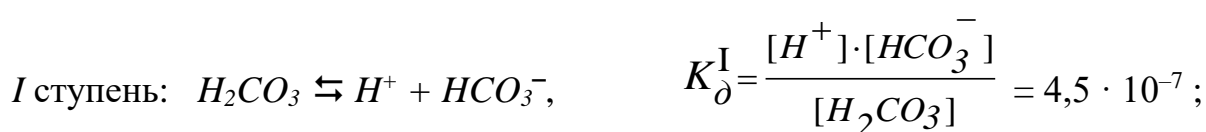
Вещество	Формула	K^I_o	K^{II}_o	K^{III}_o
Вода	H_2O	$1,82 \cdot 10^{-16}$	–	–
Кислоты				

Азотистая	HNO ₂	5,1 · 10 ⁻⁴	–	–
Борная	H ₃ BO ₃	5,8 · 10 ⁻¹⁰	1,8 · 10 ⁻¹³	1,6 · 10 ⁻¹⁴
Кремниевая	H ₂ SiO ₃	2,2 · 10 ⁻¹⁰	1,6 · 10 ⁻¹²	–

Окончание табл. 4.2

Вещество	Формула	K _д ^I	K _д ^{II}	K _д ^{III}
Плавиковая	HF	6,8 · 10 ⁻⁴	–	–
Сернистая	H ₂ SO ₃	1,7 · 10 ⁻²	6,2 · 10 ⁻⁸	–
Сероводородная	H ₂ S	1,0 · 10 ⁻⁷	1,0 · 10 ⁻¹⁴	–
Синильная	HCN	6,2 · 10 ⁻¹⁰	–	–
Угольная	H ₂ CO ₃	4,5 · 10 ⁻⁷	4,8 · 10 ⁻¹¹	–
Уксусная	CH ₃ COOH	1,8 · 10 ⁻⁵	–	–
Фосфорная	H ₃ PO ₄	7,6 · 10 ⁻³	6,2 · 10 ⁻⁸	1,3 · 10 ⁻¹²
Основания				
<i>Гидроксид</i>				
аммония	NH ₄ OH	1,79 · 10 ⁻⁵	–	–
алюминия	Al(OH) ₃	–	–	1,4 · 10 ⁻⁹
железа (II)	Fe(OH) ₂	–	1,8 · 10 ⁻⁴	–
кальция	Ca(OH) ₂	–	4,3 · 10 ⁻²	–
магния	Mg(OH) ₂	–	2,6 · 10 ⁻³	–
марганца	Mn(OH) ₂	–	5,0 · 10 ⁻⁴	–
меди (II)	Cu(OH) ₂	–	3,4 · 10 ⁻⁷	–
никеля	Ni(OH) ₂	–	2,5 · 10 ⁻⁵	–
свинца (II)	Pb(OH) ₂	9,6 · 10 ⁻⁴	3,0 · 10 ⁻⁸	–
хрома (III)	Cr(OH) ₃	–	–	1,1 · 10 ⁻¹⁰
цинка	Zn(OH) ₂	4,4 · 10 ⁻⁵	1,5 · 10 ⁻⁹	–

Уравнения электролитической диссоциации слабых электролитов:



Так как величина константы диссоциации угольной кислоты меньше, чем гидроксида цинка, то H_2CO_3 является более слабым электролитом, чем $Zn(OH)_2$.

Задача 2. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия между растворами $BaCl_2$ и Na_2SO_4 , Na_2CO_3 и H_2SO_4 , CH_3COONa и HCl , $Fe(OH)_3$ и HNO_3 .

Решение. В растворах электролитов реакции происходят между ионами только в том случае, если в результате взаимодействия образуются слабые электролиты (табл. 4.2), труднорастворимые (табл. 4.3) или газообразные соединения.

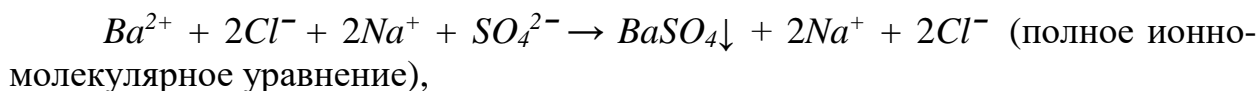
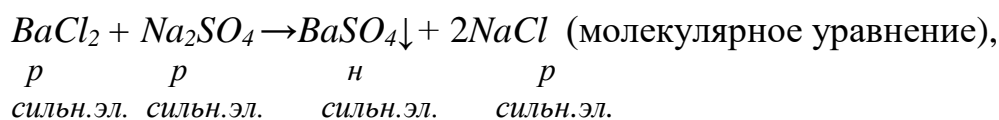
Таблица 4.3

Растворимость некоторых солей и оснований в воде
(р – растворимое вещество, м – малорастворимое, н – практически нерастворимое; прочерк означает, что вещество не существует или разлагается водой)

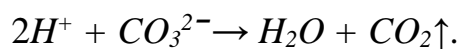
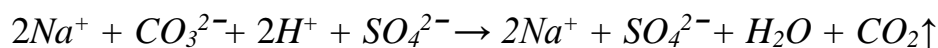
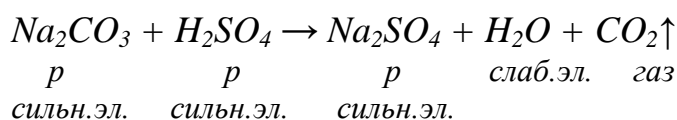
КАТИОНЫ	АНИОНЫ												
	Cl^-	Br^-	I^-	NO_3^-	S^{2-}	SO_3^{2-}	SO_4^{2-}	CO_3^{2-}	SiO_3^{2-}	CrO_4^{2-}	PO_4^{3-}	CH_3COO^-	OH^-
Li^+	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	н	р	р
NH_4^+	р	р	р	р	-	р	р	р	-	р	р	р	-
Na^+, K^+	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р
Mg^{2+}	р	р	р	р	р	н	р	н	н	р	н	р	н
Ca^{2+}	р	р	р	р	м	н	м	н	н	м	н	р	м
Ba^{2+}	р	р	р	р	р	н	н	н	н	н	н	р	р
Zn^{2+}	р	р	р	р	н	н	р	н	н	н	н	р	н
Cr^{3+}	р	р	р	р	-	-	р	-	н	р	н	р	н
Fe^{2+}	р	р	р	р	н	н	р	н	н	-	н	р	н
Fe^{3+}	р	р	р	р	н	н	р	н	н	-	н	р	н
Cu^{2+}	р	р	р	р	н	н	р	н	н	н	н	р	н
Ag^+	н	н	н	р	н	н	м	н	н	н	н	р	-
Sn^{2+}	р	р	р	-	н	-	р	-	-	-	н	р	н
Pb^{2+}	м	м	н	р	н	н	н	н	н	н	н	р	н
Bi^{3+}	-	-	-	р	н	н	-	н	-	н	н	-	н
Al^{3+}	р	р	р	р	-	-	р	-	н	-	н	м	н
Mn^{2+}	р	р	р	р	н	н	р	н	н	н	н	р	н

При составлении ионно-молекулярных уравнений эти соединения записывают в молекулярной форме, сильные растворимые электролиты – в виде ионов.

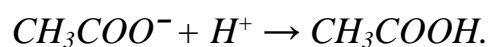
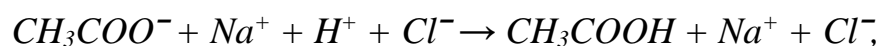
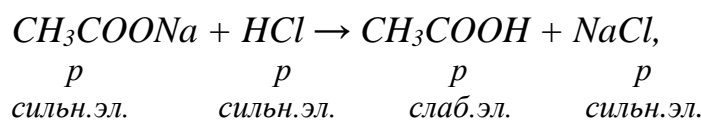
Для реакции:



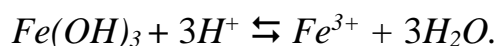
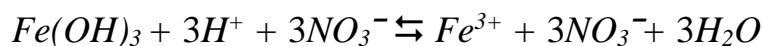
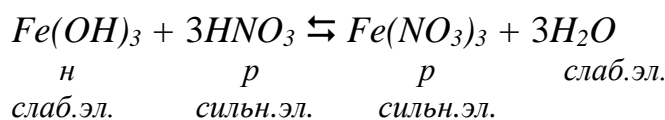
Реакция возможна, так как она сопровождается образованием трудно-растворимого соединения $BaSO_4$.



Реакция протекает, так как сопровождается образованием газообразного соединения CO_2 и слабого электролита H_2O .



В результате этой реакции образуется слабый электролит CH_3COOH .



Реакция обратима, так как среди исходных веществ и среди продуктов реакции есть слабые электролиты.

Задачи для самостоятельного решения

181. Какие вещества относят к электролитам и в чём суть электролитической диссоциации? Между растворами каких веществ возможно химическое взаимодействие?



Ответ подтвердите, написав уравнения в молекулярной и ионно-молекулярной форме.

182. Сформулируйте правила написания ионно-молекулярных уравнений реакций. Какому взаимодействию соответствует сокращенное ионно-молекулярное уравнение $Cu^{2+} + S^{2-} \rightarrow CuS \downarrow$?



3) между $Cu(NO_3)_2$ и K_2S ; 4) между CuO и K_2S .

Ответ подтвердите, написав уравнения в молекулярной и полной ионно-молекулярной форме.

183. Охарактеризуйте понятия «степень электролитической диссоциации» и «константа электролитической диссоциации». Как изменяется степень диссоциации с изменением концентрации раствора и температуры? Между растворами каких веществ возможно химическое взаимодействие?

1) $CH_3COONa + HCl \rightarrow$; 2) $FeCl_2 + K_2SO_4 \rightarrow$; 3) $FeCl_2 + KOH \rightarrow$.

Ответ подтвердите, написав уравнения в молекулярной и ионно-молекулярной форме.

184. Чем отличаются сильные и слабые электролиты? Какие электролиты характеризуются константой электролитической диссоциации? Между растворами каких веществ возможно химическое взаимодействие?

1) $AlCl_3 + Na_3PO_4 \rightarrow$; 2) $AlCl_3 + KOH \rightarrow$; 3) $Na_3PO_4 + KOH \rightarrow$.

Ответ подтвердите, написав уравнения в молекулярной и ионно-молекулярной форме.

185. Сформулируйте условия протекания практически необратимых реакций двойного обмена. Какому взаимодействию соответствует сокращенное ионно-молекулярное уравнение $PO_4^{3-} + Fe^{3+} \rightarrow FePO_4 \downarrow$?

1) между Na_3PO_4 и $FeCl_3$; 2) между Na_3PO_4 и $Fe(OH)_3$;

3) между H_3PO_4 и $Fe(NO_3)_3$.

Ответ подтвердите, написав уравнения в молекулярной и ионно-молекулярной форме.

186. Между растворами каких веществ возможно химическое взаимодействие?

1) $Na_2S + KOH \rightarrow$; 2) $Na_2S + HNO_3 \rightarrow$; 3) $Na_2S + SnCl_2 \rightarrow$.

Ответ подтвердите, написав уравнения в молекулярной и ионно-молекулярной форме, укажите названия всех соединений. Дайте определение понятиям кислоты, основания и амфотерного гидроксида с точки зрения теории электролитической диссоциации.

187. Составьте уравнения электролитической диссоциации веществ H_3PO_4 , $Ca(NO_3)_2$ и NH_4OH . Для слабых электролитов напишите выражение констант диссоциации. Какой электролит является наиболее слабым?

188. Напишите молекулярные уравнения реакций, которым соответствуют следующие сокращенные ионно-молекулярные уравнения:

1) $Zn^{2+} + H_2S \rightleftharpoons ZnS + 2H^+$; 2) $NH_4^+ + OH^- \rightarrow NH_4OH$;

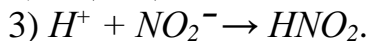
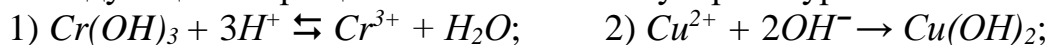
3) $3Ca^{2+} + 2PO_4^{3-} \rightarrow Ca_3(PO_4)_2$?

Ответ подтвердите, написав уравнения в ионно-молекулярной форме.

189. Составьте уравнения диссоциации веществ: H_2SiO_3 , $Al_2(SO_4)_3$ и $Cu(OH)_2$. Для слабых электролитов напишите выражение констант диссоциации. Какой электролит является наиболее слабым?

190. Составьте уравнение электролитической диссоциации веществ: H_2S , $Ca(HCO_3)_2$ и $Fe(OH)_2$. Для слабых электролитов напишите выражение констант диссоциации. Какой электролит является наиболее слабым?

191. Составьте молекулярные уравнения реакций, которым соответствуют следующие сокращенные ионно-молекулярные уравнения:



Перечислите условия протекания реакций двойного обмена.

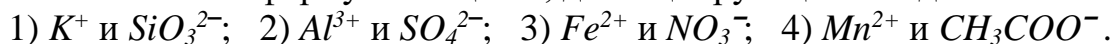
192. Какое из оснований $Ni(OH)_2$, $Mg(OH)_2$, $Fe(OH)_2$ является наиболее слабым электролитом? Ответ поясните, написав уравнения их электролитической диссоциации и выражения для констант диссоциации.

193. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия между растворами следующих веществ:



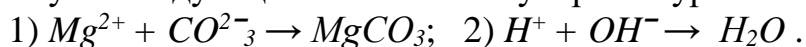
Ответ подтвердите, написав уравнения в молекулярной и ионно-молекулярной форме.

194. Напишите формулы веществ, диссоциирующих в воде на ионы:



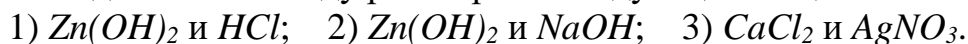
Между какими из представленных ионов возможны реакции двойного обмена? Приведите уравнения реакций.

195. Составьте по два молекулярных уравнения реакции, которым соответствуют следующие ионно-молекулярные уравнения:



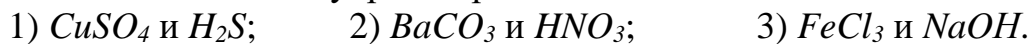
Ответ подтвердите, написав уравнения в молекулярной и ионно-молекулярной форме.

196. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия между растворами следующих веществ:



Ответ подтвердите, написав уравнения в молекулярной и ионно-молекулярной форме.

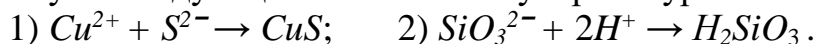
197. Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия между растворами:



Правильность ответа подтвердите, написав уравнения в молекулярной и ионно-молекулярной форме.

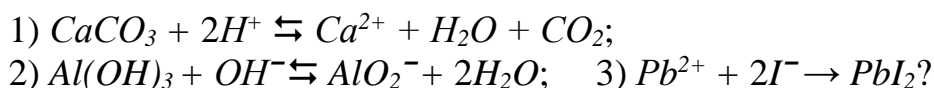
198. Какие вещества – $Al(OH)_3$, H_2SO_4 , Na_2SO_4 – будут взаимодействовать с гидроксидом калия? Выразите эти реакции молекулярными и ионно-молекулярными уравнениями.

199. Составьте по два молекулярных уравнения реакций, которым соответствуют следующие ионно-молекулярные уравнения:



Ответ подтвердите, написав уравнения в молекулярной и ионно-молекулярной форме.

200. Приведите уравнения реакций в молекулярном виде, которым соответствуют следующие сокращенные ионно-молекулярные уравнения:



Какие электролиты в реакциях двойного обмена записываются в виде молекул? Поясните почему.

4.4. ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ pH. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

Содержание материала для самостоятельного изучения

Ионное произведение воды. Водородный показатель как характеристика активности реакции среды. Гидролиз солей по аниону, катиону, катиону и аниону. Влияние внешних факторов на степень полноты гидролиза. Условия смещения ионных равновесий.

Литература: [1 – гл. 8, §§ 8.5, 8.6]; [2 – гл.VII, §§ 90 – 92], [3 – гл.7, §§7.6, 7.7].

Основные теоретические положения

Вода является слабым электролитом, молекулы воды в незначительной степени диссоциируют на ионы: $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$.

Произведение концентраций ионов воды (*ионное произведение воды* – K_w) является величиной постоянной и при температуре 295К равно

$$K_w = [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}. \quad (4.16)$$

С ростом температуры эта величина увеличивается.

Водородным показателем pH называется отрицательный десятичный логарифм концентрации ионов водорода:

$$pH = -\lg [H^+] \text{ отсюда } [H^+] = 10^{-pH}. \quad (4.17)$$

Водородный показатель pH (табл. 4.4) характеризует среду водного раствора (нейтральная, кислая, щелочная).

Таблица 4.4

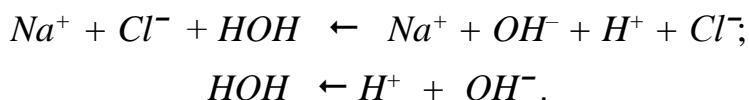
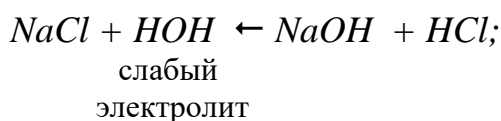
Значения равновесной концентрации ионов H^+ и pH в различных средах

Реакция среды	Соотношение концентраций H^+ и OH^-	Значения концентрации H^+ , моль/л	pH
Нейтральная	$[H^+] = [OH^-]$	$[H^+] = 10^{-7}$	7
Кислая	$[H^+] > [OH^-]$	$[H^+] > 10^{-7}$	< 7
Щелочная	$[H^+] < [OH^-]$	$[H^+] < 10^{-7}$	> 7

Соли при растворении в воде могут подвергаться *гидролизу*, в результате, как правило, происходит изменение *pH*. *Гидролиз соли* – это процесс вза-

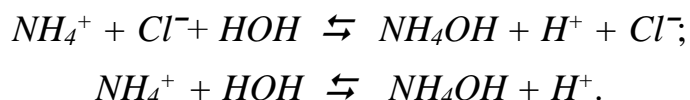
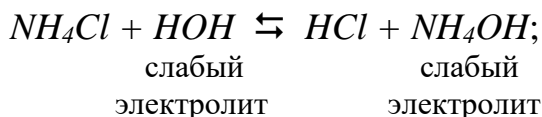
взаимодействия ионов соли с ионами воды, в результате которого происходит связывание ионов воды (H^+ и OH^-) ионами соли в малодиссоциирующие соединения. В результате протекания процесса гидролиза соли в растворе появляется некоторое избыточное количество ионов H^+ или OH^- , сообщающее раствору кислотные или щелочные свойства. Таким образом, процесс гидролиза соли обратен процессу взаимодействия кислот с основаниями.

При растворении соли в воде происходит ее электролитическая диссоциация на анионы и катионы, но с водой могут взаимодействовать только ионы слабых электролитов. Поэтому соли, образованные сильной кислотой и сильным основанием, гидролизу не подвергаются, и pH среды не меняется, например:



Если катион соли является остатком слабого основания, то в результате взаимодействия с водой образуется слабое основание (соль гидролизуеться по катиону). Если анион соли – остаток слабой кислоты, то в результате гидролиза образуется слабая кислота (соль гидролизуеться по аниону). Если же катион и анион являются остатками слабого основания и слабой кислоты соответственно, то гидролиз протекает по катиону и аниону.

Гидролиз по катиону. Хлорид аммония NH_4Cl образован слабым основанием NH_4OH и сильной кислотой HCl . При растворении соль вступает в обменное взаимодействие с водой. Напишем молекулярное и ионно-молекулярные уравнения гидролиза данной соли

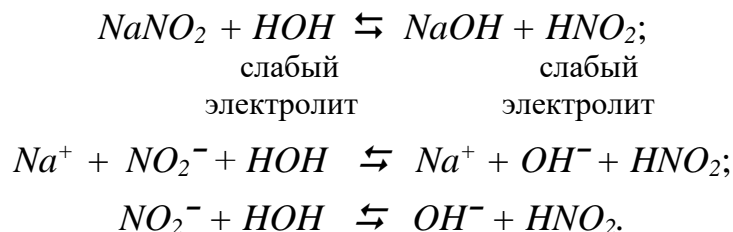


В данном случае устанавливается ионно-молекулярное равновесие, так как слабый электролит H_2O является одним из исходных веществ, а слабое основание NH_4OH – один из продуктов реакции.

В результате взаимодействия с водой хлорида аммония в растворе накапливаются свободные ионы H^+ и реакция среды становится кислой. Раствор данной соли окрасит лакмус и универсальный индикатор в красный цвет.

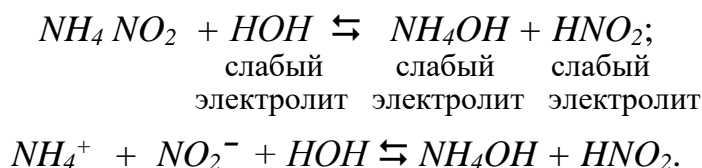
Гидролиз солей относится к обратимым реакциям и протекает тем полнее, чем более слабым электролитом будет кислота или основание, образующие соль. Причиной гидролиза, то есть веществами, смещающими равновесие гидролиза в сторону образования продуктов реакции, являются слабые кислоты и основания.

Гидролиз по аниону. Нитрит натрия $NaNO_2$ образован слабой кислотой HNO_2 и сильным основанием $NaOH$. Уравнения гидролиза нитрита натрия выглядят так:



Реакция среды в растворе нитрита натрия щелочная вследствие накопления свободных ионов OH^- и выполнения условия $C_{H^+} < C_{OH^-}$. Причиной гидролиза является образование слабой кислоты – HNO_2 . Таким образом, $NaNO_2$ гидролизуется по аниону, раствор нитрита натрия окрасит фенолфталеин в малиновый цвет, лакмус, метилоранж и универсальный индикатор – в красный цвет.

Гидролиз по катиону и аниону. Нитрит аммония образован слабым основанием NH_4OH и слабой кислотой HNO_2 . При взаимодействии с водой образуются данные слабые электролиты:



NH_4NO_2 гидролизуется как по катиону, так и по аниону. В данном случае рН среды меняется незначительно, т.к. $C_{H^+} \approx C_{OH^-}$.

Константа диссоциации кислоты и основания, образующих соль, определяет степень смещения ионно-молекулярного равновесия в сторону продуктов гидролиза.

В растворе устанавливается равновесие между солью и образующими ее кислотой и основанием. Данное равновесие характеризуется константой равновесия – *константой гидролиза* K_G :

$$K_G = \frac{K_W}{K_D}, \quad (4.18)$$

где K_W – ионное произведение воды, равное 10^{-14} ;

K_D – константа диссоциации слабого электролита, образовавшего соль.

Чем меньше константа диссоциации кислоты и основания, тем больше константа гидролиза, т.е. соль гидролизуется полнее.

Степень гидролиза β представляет собой отношение концентрации гидролизующихся молекул (c_M'') к исходной концентрации растворенных молекул соли (c_M):

$$\beta = \frac{c_M''}{c_M}. \quad (4.19)$$

Степень гидролиза зависит от константы диссоциации, температуры и концентрации соли.

Процесс гидролиза соли обратен экзотермическому процессу нейтрализации, а поэтому сопровождается поглощением теплоты. В соответствии с правилами смещения химического равновесия (стр. 48, 49) нагревание раствора соли должно смещать равновесие в сторону процесса, который идёт с поглощением теплоты, то есть усиливать гидролиз соли. Разбавление раствора водой также способствует протеканию гидролиза, так как увеличивается число ионов H^+ и OH^- , взаимодействующих с ионами соли. Если реакция среды раствора кислая, то уменьшить гидролиз можно добавлением сильной кислоты (увеличивается концентрация продуктов реакции и равновесие смещается в сторону исходных веществ), а усилить – добавлением щелочи (ионы H^+ связываются ионами OH^- в слабый электролит H_2O , что вызывает уменьшение концентрации продуктов реакции и смещение равновесия в сторону их образования). В случае щелочной среды добавлением кислоты гидролиз усиливается, а добавлением щелочи – уменьшается.

Решение типовых задач

Задача 1. Вычислите pH раствора гидроксида кальция с молярной концентрацией 0,005 моль/л, считая диссоциацию $Ca(OH)_2$ полной.

Решение. $pH = -lg [H^+]$. Гидроксид кальция при диссоциации образует ионы кальция и гидроксид-ионы: $Ca(OH)_2 \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2OH^-$. Концентрация ионов OH^- связана с концентрацией ионов H^+ ионным произведением воды: $[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$. Отсюда $[H^+] = 10^{-14} / [OH^-]$.

Из уравнения диссоциации следует, что

$$[OH^-] = 2 [Ca(OH)_2] = 2 \cdot 0,005 = 0,01 \text{ моль/л.}$$

$$[H^+] = 10^{-14} / 0,01 = 10^{-12} \text{ моль/л; } pH = -lg 10^{-12} = 12.$$

Задача 2. Водородный показатель раствора азотистой кислоты $pH = 3$, степень диссоциации $\alpha = 0,01$. Вычислите молярную концентрацию кислоты в растворе (c_M).

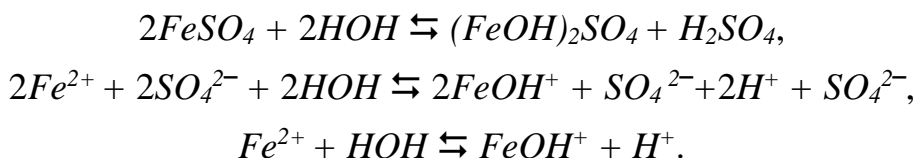
Решение. Так как водородный показатель $pH = -lg [H^+]$, то $[H^+] = 10^{-pH} = 10^{-3}$ моль/л. Из уравнения диссоциации азотистой кислоты $HNO_2 \rightleftharpoons H^+ + NO_2^-$, следует, что $[H^+] = [HNO_2]_{диссоц} = 10^{-3}$. Из выражения $\alpha = [HNO_2]_{диссоц} / [HNO_2]_{общ}$ следует:

$$c_M = [HNO_2]_{общ} = \frac{[HNO_2]_{диссоц}}{\alpha} = \frac{[H^+]}{\alpha},$$

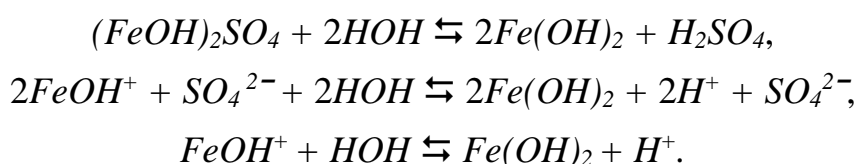
$$c_M = [HNO_2]_{общ} = \frac{[HNO_2]_{диссоц}}{\alpha} = \frac{10^{-3}}{10^{-2}} = 10^{-1} \text{ моль/л.}$$

Задача 3. Какие из приведенных солей – $FeSO_4$, Na_2SO_3 , KCl – подвергаются гидролизу? Составьте молекулярные и молекулярно-ионные уравнения гидролиза солей. Какую реакцию среды имеют эти растворы?

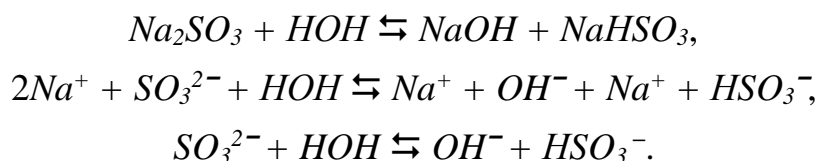
Решение. Соль $FeSO_4$ образована двухзарядным ионом Fe^{2+} слабого двухкислотного основания $Fe(OH)_2$ и ионом SO_4^{2-} сильной кислоты H_2SO_4 . Гидролиз такой соли протекает в две ступени. По первой ступени ионы Fe^{2+} связывают гидроксид-ионы OH^- воды в малодиссоциирующий ион $FeOH^+$, при этом ионы H^+ накапливаются, и раствор приобретает кислую реакцию, т.е. $pH < 7$.



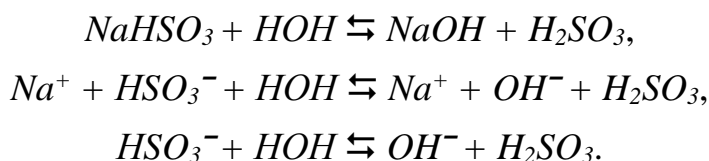
Гидролиз в обычных условиях протекает, главным образом, по первой ступени. Разбавление раствора и повышение температуры усиливает гидролиз и обуславливает его вторую ступень:



Na_2SO_3 образована сильным основанием $NaOH$ и слабой двухосновной кислотой H_2SO_3 . Гидролиз обуславливают двухзарядные ионы SO_3^{2-} . Гидролиз практически ограничивается первой ступенью:



При разбавлении и повышении температуры возможен гидролиз по II ступени, которая выражается уравнениями:



Ионы SO_3^{2-} связывают ионы H^+ в малодиссоциирующие ионы, при этом гидроксид-ионы накапливаются в растворе, и его среда ставится щелочной, т.е. $pH > 7$.

Соль KCl образована сильным основанием KOH и сильной кислотой HCl . Ионы K^+ не могут связать гидроксид-ионы, а ионы Cl^- не могут связать ионы H^+ воды. Эта соль гидролизу не подвергается. Реакция раствора нейтральная, т.е. $pH = 7$.

Задачи для самостоятельного решения

201. Что характеризует водородный показатель, и какие значения он может принимать? Приведите шкалу pH . Раствор гидроксида кальция имеет

$pH = 12$, чему равна его концентрация в растворе при 100 %-ной диссоциации ($\alpha = 1$)? Ответа подтвердите расчетом.

202. Какие значения принимает водородный показатель в кислой, нейтральной и щелочной среде? Раствор соляной кислоты имеет $pH = 2$. Чему

равна концентрация кислоты в растворе при 100 % -ной диссоциации ($\alpha = 1$)? Ответа подтвердите расчетом.

203. Назовите известные вам способы определения pH среды, отметьте самый точный. Рассчитайте степень диссоциации раствора азотистой кислоты (HNO_2) в растворе с молярной концентрацией 0,01 моль/л и значением $pH = 3$.

204. Какие соли подвергаются гидролизу, а какие не подвергаются? Какая соль из приведенных ниже не подвергающаяся гидролизу:

- 1) $CrCl_3$; 2) $(NH_4)_2SO_3$; 3) Na_2SO_4 ; 4) Na_3PO_4 ?

Объясните, написав уравнения реакций в молекулярной и ионно-молекулярной форме.

205. Как изменяется значение pH (увеличивается или уменьшается) при разбавлении раствора: а) кислоты, б) щелочи? Рассчитайте степень диссоциации гидроксида аммония (NH_4OH) в растворе с молярной концентрацией 0,01 моль/л и значением $pH = 11$.

206. Какие соли из перечисленных ниже подвергаются гидролизу, а какие не подвергаются?

- 1) $FeCl_3$; 2) K_2CO_3 ; 3) K_2SO_4 ; 4) Na_2S ?

Объясните, написав уравнения реакций в молекулярной и ионно-молекулярной форме.

207. Что понимают под явлением, которое называется «гидролизом солей»? Какую формулу имеет соль, гидролизующаяся по катиону:

- 1) K_2SO_4 ; 2) Na_2CO_3 ; 3) $FeCl_3$; 4) Na_2SO_4 ?

Ответа подтвердите, написав уравнение реакции гидролиза в молекулярной и ионно-молекулярной форме. Укажите реакцию среды в растворе данной соли.

208. Что понимают под степенью и константой гидролиза? Какая соль из перечисленных ниже гидролизуеться по аниону:

- 1) Na_2SO_3 ; 2) Na_2SiO_3 ; 3) $FeCl_3$; 4) KNO_3 ?

Правильность ответа подтвердите, написав уравнения гидролиза в молекулярной и ионно-молекулярной форме. Укажите электролиты, образование которых является причиной протекания гидролиза. Какая из данных солей гидролизуеться в большей степени?

209. Объясните, как влияет на процесс гидролиза солей (усиливает или уменьшает) нагревание и разбавление растворов?

Какая соль из перечисленных ниже гидролизуеться по катиону:

- 1) Na_2SO_4 ; 2) Na_2SO_3 ; 3) $NaNO_3$; 4) $ZnCl_2$?

Правильность ответа подтвердите, написав уравнение гидролиза в молекулярной и ионно-молекулярной форме. Укажите реакцию среды в растворе данной соли.

210. Как можно увеличить степень гидролиза:

- 1) увеличить концентрацию соли;
- 2) увеличить температуру;
- 3) уменьшить температуру;
- 4) добавить кислоты?

Поясните ответ на примере гидролиза соли Na_2SiO_3 .

211. Укажите типы сред водных растворов, концентрации ионов водорода и pH в них. Найдите концентрацию ионов H^+ и OH^- и укажите реакцию среды в растворах при значениях pH : 4; 7; 10.

212. Что называется ионным произведением воды, чему оно равно при 295 К? Что характеризует водородный показатель, по какой формуле он рассчитывается? Найдите концентрацию ионов H^+ и OH^- , и укажите реакцию среды в растворах при значениях pH : 3; 7; 12.

213. Водородный показатель pH одного раствора равен 8, а другого 10. В каком растворе концентрация гидроксид-ионов больше и во сколько раз? Приведите расчет.

214. Водородный показатель pH раствора NH_4OH равен 10. Какова молярная концентрация NH_4OH в растворе, если степень его диссоциации равна 0,01?

215. Вычислите степень диссоциации азотистой кислоты в растворе, концентрация которого 0,001 моль/л, $pH = 4$.

216. Какие из перечисленных солей – $CaCl_2$, $FeCl_3$, Na_2SO_4 , K_2S – подвергаются гидролизу? Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения гидролиза соответствующих солей. Какую реакцию среды имеют растворы указанных солей?

217. Какое значение pH (больше, меньше или равно 7) имеет раствор нитрата цинка? Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения гидролиза.

218. Какую реакцию среды имеют растворы солей бромида алюминия, сульфида натрия, нитрата калия? Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения гидролиза этих солей.

219. Какую реакцию среды имеет раствор силиката натрия? Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения гидролиза этой соли.

220. Какое значение pH (больше, меньше или равно 7) имеет раствор фосфата аммония? Составьте молекулярные и молекулярно-ионные уравнения гидролиза.

4.5. ГЕТЕРОГЕННЫЕ ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Содержание материала для самостоятельного изучения

Понятие о гетерогенных дисперсных системах, их классификация и способы получения. Принципиальная неустойчивость гетерогенных дисперсных систем.

Коллоидные растворы. Оптические, кинетические, электрические свойства. Кинетическая и агрегативная устойчивость коллоидных систем. Коагуляция, порог коагуляции, седиментация.

Поверхностно-активные вещества, их строение и свойства.
Коллоидные и микрозернистые системы в строительной практике.

Литература: [1 – гл. 8, § 8.5]; [2 – гл. X, §§105–114], [3 – гл. 7, § 7.8].

Основные теоретические положения

Дисперсная система (ДС) – это система, состоящая из двух или более веществ, одно из которых равномерно распределено в другом.

Специфическими особенностями дисперсных систем являются *гетерогенность* и *дисперсность*. *Гетерогенность* означает, что система состоит, как минимум, из двух фаз. Сплошная фаза, в которой равномерно распределено раздробленное вещество, называется *дисперсионной средой*, а раздробленное вещество (одно или несколько) – *дисперсной фазой*.

Под *дисперсностью* понимают величину, обратную среднему размеру частиц дисперсной фазы:

$$D = \frac{1}{a}, \text{ м}^{-1}, \quad (4.20)$$

где a – средний размер частиц, м.

Классифицируют ДС по степени дисперсности, по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды, по характеру взаимодействия частиц фазы между собой, по характеру взаимодействия частиц фазы и среды.

Характерным свойством гетерогенной дисперсной системы (ГДС) является наличие большой *межфазной поверхности*. В связи с этим определяющими являются свойства поверхности, а не частиц в целом.

В отличие от термодинамически устойчивых истинных растворов (молекулярных и ионных), гетерогенные дисперсные системы (двух- и более фазные) *принципиально неустойчивы*, однако некоторые из них длительное время могут сохранять устойчивость и не разрушаться.

На границе раздела фаз частицы обладают *избыточной свободной энергией*. Свободная поверхностная энергия G_s определяется суммарной поверхностью частиц дисперсной фазы S и величиной поверхностного натяжения σ :

$$G_s = \sigma \cdot S. \quad (4.21)$$

Поверхностное натяжение – работа, затраченная на образование единицы поверхности раздела фаз или избыток свободной поверхностной энергии, приходящейся на единицу поверхности. Поверхностное натяжение зависит от природы взаимодействующих фаз, температуры.

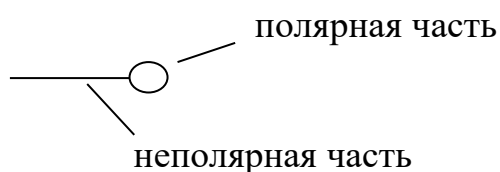
Свободная поверхностная энергия самопроизвольно стремится к уменьшению. Если это происходит за счет уменьшения площади поверхности частиц дисперсной фазы (слипание частиц), то ГДС разрушается, т.к. частицы укрупняются и выделяются из дисперсионной среды.

Уменьшение G_s за счет уменьшения поверхностного натяжения приводит к стабилизации ГДС. Это наблюдается в результате самопроизвольного процесса адсорбции ионов или молекул на границе раздела фаз.

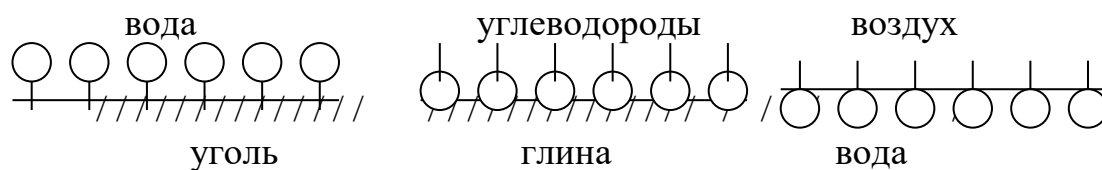
Адсорбция – преимущественное концентрирование веществ в поверхностном слое по сравнению с объемом.

Вещества, снижающие свободную поверхностную энергию за счет адсорбции, называются *поверхностно-активными (ПАВ)*. Это чаще всего органические вещества дифильного строения, имеющие полярные (*гидрофильные*) группы – OH , $-NH_2$, $-COOH$, $-COONa$, $-SO_3Na$ и др. и неполярные (*гидрофобные*) группы – углеводородные радикалы, содержащие не менее 8...10 атомов углерода).

Молекулы ПАВ обозначают следующим символом:



ПАВ располагаются на межфазной поверхности следующим образом: полярная часть молекулы *ПАВ* при адсорбции обращена к полярной фазе, а неполярная – к неполярной:

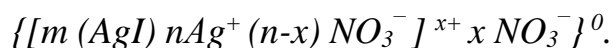


Особую роль в ГДС отводят коллоидным растворам (размер частиц дисперсной фазы $10^{-9} \leq a \leq 10^{-7}$ м), которые называются *золями*. Коллоидные системы можно получить двумя противоположными методами – диспергированием (дроблением вещества до размера коллоидных частиц) и конденсацией (переходом молекулярных и ионных растворов в коллоидные), например проведением реакций обмена, сопровождающихся получением труднорастворимых веществ.

Различают *кинетическую* и *агрегативную* устойчивость коллоидных систем. *Кинетическая устойчивость* обусловлена малым размером коллоидных частиц, находящихся в броуновском движении.

Под *агрегативной устойчивостью* понимают сохранение системой присущей степени дисперсности. Основными факторами агрегативной устойчивости являются одноименный электрический заряд коллоидных частиц и структурно-механический барьер, обусловленный защитными свойствами адсорбционных слоев, их гидратацией.

При снятии стабилизирующего барьера происходит потеря агрегативной устойчивости, которая приводит к укрупнению частиц, их слипанию. Этот процесс называется *коагуляцией*. Коагуляция вызывает нарушение кинетической устойчивости и расслоение системы на две сплошные фазы. Явная коа-



Задача 2. Определите заряд коллоидных частиц кремниевой кислоты, если он обусловлен диссоциацией поверхностного слоя частиц. Напишите формулу мицеллы кремниевой кислоты и изобразите схему строения мицеллы.

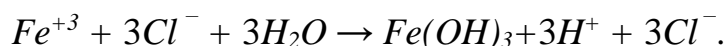
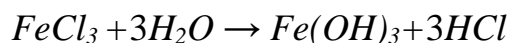
Решение. Под действием полярных молекул воды происходит диссоциация молекул кремниевой кислоты поверхностного слоя агрегата, и частицы золь приобретают отрицательный заряд. Противоионами являются ионы H^+ .



Формула мицеллы кремниевой кислоты – $\{[m(\text{H}_2\text{SiO}_3) n\text{HSiO}_3^- (n-x)\text{H}^+]^{x-} x\text{H}^+\}$.

Задача 3. Положительно заряженный золь $\text{Fe}(\text{OH})_3$ получен в результате полного гидролиза хлорида железа (III). Какой из предложенных электролитов-коагулянтов – NaCl , Na_2SO_4 , Na_3PO_4 – более эффективен при коагуляции золь? Напишите формулу мицеллы, укажите ее составные части.

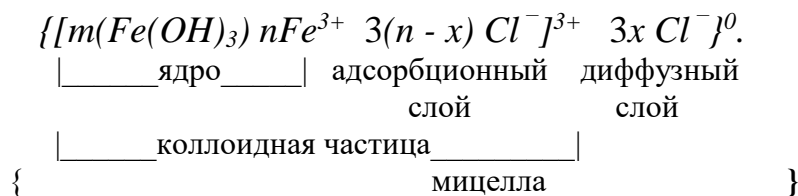
Решение. Полный гидролиз хлорида железа (III) можно представить молекулярным и ионно-молекулярным уравнениями:



Ядро мицеллы $\text{Fe}(\text{OH})_3$ составляет агрегат $m(\text{Fe}(\text{OH})_3)$ с адсорбированными им ионами Fe^{3+} . Противоионами являются ионы Cl^- .

Формула мицеллы:

— агрегат —|



Коагулирующий ион имеет знак заряда, противоположный знаку заряда коллоидной частицы, и чем он больше, тем сильнее его коагулирующее действие (*правило Шульце–Гарди*), а, следовательно, меньше *порог коагуляции (ПК)*. Поскольку золь $\text{Fe}(\text{OH})_3$ заряжен положительно, то коагулирующими ионами являются Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} .

ПК обратно пропорционален шестой степени заряда коагулирующего иона.

$$C_{\text{K}}^{\text{I}} : C_{\text{K}}^{\text{II}} : C_{\text{K}}^{\text{III}} = 1 : (1/2^6) : (1/3^6) = 1 : 0,016 : 0,0014,$$

где C_{K}^{I} , C_{K}^{II} , $C_{\text{K}}^{\text{III}}$ – порог коагуляции одно-, двух-, трехзарядных ионов.

Наиболее эффективен при коагуляции, таким образом, фосфат натрия, и его порог коагуляции самый низкий.

Задачи для самостоятельного решения

221. Какие дисперсные системы называются гетерогенными? В чем их отличие от гомогенных систем (истинных растворов). Приведите примеры гомогенных и гетерогенных систем.

222. Какие дисперсные системы называются аэрозолями, эмульсиями, суспензиями, пенами? Укажите фазовое состояние дисперсной фазы и дисперсионной среды в этих системах.

223. Рассмотрите классификацию гетерогенных дисперсных систем в зависимости от степени дисперсности. Какими особыми свойствами обладают коллоидные растворы в связи с присущей им ультрамикродисперсностью?

224. В чем причина принципиальной неустойчивости гетерогенных дисперсных систем, и почему некоторые из них могут долгое время сохранять устойчивость?

225. Золь гидроксида алюминия получен в результате полного гидролиза сульфата алюминия. Напишите уравнения реакции гидролиза в молекулярной и ионно-молекулярной форме. Составьте формулу мицеллы гидроксида алюминия, укажите ее составные части. Определите знак заряда коллоидной частицы и выберите наиболее эффективный электролит-коагулянт среди приведенных солей: KCl , K_2SO_4 , K_3PO_4 . Расположите электролиты в порядке возрастания порога коагуляции.

226. Какие свойства коллоидных растворов относятся к молекулярно-кинетическим? В чем состоит сущность броуновского движения, диффузии, осмоса? Чем они обусловлены?

227. Золь кремниевой кислоты H_2SiO_3 получен при взаимодействии растворов K_2SiO_3 и HCl . Приведите уравнения реакции в молекулярной и ионно-молекулярной форме. Напишите формулу мицеллы золя и определите, какой из электролитов был в избытке, если противоионы в электрическом поле движутся к отрицательно заряженному электроду.

228. Золь сульфата бария получен в результате реакции взаимодействия хлорида бария и избытка сульфата натрия. Определите заряд коллоидных частиц. Напишите формулу мицеллы. Изменится ли заряд частиц, если вместо избытка сульфата натрия взять избыток хлорида бария. Ответ подтвердите, написав формулу мицеллы золя сульфата бария при условии избытка хлорида бария.

229. Золь гидроксида железа (II) получен при глубоком гидролизе сульфата железа (II). Приведите уравнение гидролиза сульфата железа (II) в молекулярной и ионно-молекулярной форме. Составьте формулу мицеллы, изобразите схему строения мицеллы.

230. Какой из электролитов KI или $Pb(NO_3)_2$ надо взять в избытке, чтобы получить золь иодида свинца, противоионы которого при электрофорезе двигались бы к отрицательно заряженному электроду? Напишите формулу мицеллы золя, укажите ее составные части.

231. Изобразите графически стабилизацию эмульсий типа «масло-вода» поверхностно-активным веществом $C_{17}H_{35}COONa$ (молекулы ПАВ обозначьте символом $\text{---}\bigcirc$).

232. Охарактеризуйте кинетическую устойчивость коллоидных систем. Назовите основные факторы агрегативной устойчивости и условия, вызывающие коагуляцию коллоидных систем.

233. Рассмотрите классификацию дисперсных систем в зависимости от характера взаимодействия частиц дисперсной фазы между собой. Что происходит в дисперсных системах при структурообразовании? Чем гели отличаются от студней? Приведите примеры ГДС, применяемых в строительстве.

234. Какие вещества называются поверхностно-активными (ПАВ)? Какова особенность строения молекул ПАВ? Какое влияние оказывают ПАВ на смачивание твердых поверхностей полярной жидкостью?

235. Какое явление называется адсорбцией? Укажите ее роль в стабилизации ГДС? Рассмотрите стабилизацию суспензии «вода-сажа» поверхностно-активным веществом олеатом натрия ($C_{15}H_{31}COONa$). Молекулы ПАВ обозначьте общепринятым символом $\text{---}\bigcirc$.

236. Рассмотрите классификацию гетерогенных дисперсных систем по агрегатному состоянию частиц дисперсной фазы и дисперсионной среды. В чем причина принципиальной неустойчивости ГДС?

237. Золь сульфида цинка ZnS получен при взаимодействии растворов Na_2S и $ZnCl_2$ одинаковой концентрации. Приведите уравнения реакции в молекулярной и ионно-молекулярной форме. Напишите формулу мицеллы золя и определите, какой из электролитов был в избытке, если коллоидная частица заряжена отрицательно.

238. Расположите электролиты-коагулянты – $FeCl_3$, $Ca(NO_3)_2$, K_2SO_4 – по мере уменьшения их порога коагуляции для золя кремниевой кислоты, заряженного отрицательно?

239. Золь гидроксида меди получен при сливании 0,1 л раствора $Cu(NO_3)_2$ и 0,25 л раствора $NaOH$, молярные концентрации эквивалента которых соответственно равны 0,05 моль/л и 0,05 моль/л. Напишите формулу образовавшейся мицеллы. Какой из прибавленных электролитов – $NaCl$, $Ba(NO_3)_2$, $CaSO_4$, Na_3PO_4 – имеет наименьший порог коагуляции?

240. Золь сульфата бария получен смешением равных объемов растворов нитрата бария и серной кислоты. Напишите формулу мицеллы и определите, одинаковы ли исходные концентрации взятых электролитов, если заряд коллоидной частицы положителен.

Тема 5. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

5.1. ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ И ЭЛЕКТРОДВИЖУЩИЕ СИЛЫ

Содержание материала для самостоятельного изучения

Понятие об электродных потенциалах, механизм их возникновения. Зависимость электродных потенциалов от природы электродов и концентрации растворов. Определение электродных потенциалов. Ряд напряжений металлов, выводы из него, практическое значение.

Гальванические элементы – механизм работы, расчет электродвижущей силы гальванических элементов.

Литература: [1 – гл. 9, §§ 9.1 – 9.3]; [2 – гл. IX, §§ 98 – 100], [3 – гл. 9, § 3.1].

Основные теоретические положения

Если металлическую пластину опустить в воду, то катионы металла на ее поверхности гидратируются полярными молекулами воды и переходят в жидкость. При этом электроны, остающиеся на металле, заряжают его поверхностный слой отрицательно. Возникает электростатическое притяжение между перешедшими в жидкость катионами и поверхностью металла. На границе металл – раствор возникает *двойной электрический слой*, и устанавливается равновесие:



При погружении металлов в растворы собственных солей наблюдается два случая: активные металлы, ионы которых обладают значительной способностью к переходу в раствор, будут заряжаться отрицательно; малоактивные металлы будут заряжаться положительно вследствие перехода катионов металла из раствора на пластину.

Двойной электрический слой характеризуется скачком потенциала – *электродным потенциалом* E_{Me^{n+}/Me^0} .

Стандартным электродным потенциалом металла E_{Me^{n+}/Me^0}^0 называется электродный потенциал, возникающий при погружении металла в раствор собственной соли с концентрацией (точнее активностью) ионов 1 моль/л, измеренный по отношению к стандартному водородному электроду, потенциал которого при 25 °С условно принимается равным нулю ($E_{H^+/H_2^0}^0 = 0$ В).

Располагая металлы в ряд по мере возрастания их стандартных потенциалов E_{Me^{n+}/Me^0}^0 , получают *ряд электрохимической активности* или *ряд напряжений металлов*.

Положение того или иного металла в ряду напряжений характеризует его восстановительную способность в водных растворах. Чем более отрицательное значение электродного потенциала, тем большей восстановительной способностью обладает данный металл, и тем меньшую окислительную спо-

способность проявляют его катионы. Значения стандартных электродных потенциалов приведены в табл. 5.1.

Величина электродного потенциала E_{Me^{n+}/Me^0} зависит от природы металла, концентрации ионов данного металла в растворе и температуры. Эта зависимость выражается уравнением Нернста, которое при 298 К имеет вид:

$$E_{Me^{n+}/Me^0} = E_{Me^{n+}/Me^0}^0 + \frac{0,059}{n} \lg c_{Me^{n+}}, \quad (5.1)$$

где E_{Me^{n+}/Me^0}^0 – стандартный электродный потенциал металла, В;
 n – количество электронов, принимающих участие в реакции;
 $c_{Me^{n+}}$ – концентрация ионов металла в растворе, моль/л.

Таблица 5.1

Стандартные электродные потенциалы в водных растворах при 298 К

№ п/п	Электродная реакция	E^0 , В	№ п/п	Электродная реакция	E^0 , В
1	$Li^+ + e^- \rightarrow Li^0$	- 3,05	15	$Sn^{+2} + 2e^- \rightarrow Sn^0$	- 0,14
2	$K^+ + e^- \rightarrow K^0$	- 2,93	16	$Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb^0$	- 0,13
3	$Ca^{2+} + 2e^- \rightarrow Ca^0$	- 2,87	17*	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2^0$	0
4	$Na^+ + e^- \rightarrow Na^0$	- 2,71	18	$Bi^{3+} + 3e^- \rightarrow Bi^0$	+ 0,22
5	$Mg^{2+} + 2e^- \rightarrow Mg^0$	- 2,36	19	$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu^0$	+ 0,34
6	$Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al^0$	- 1,66	20	$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag^0$	+ 0,80
7	$Ti^{2+} + 2e^- \rightarrow Ti^0$	- 1,63	21	$S^0 + 2e^- \rightarrow S^{2-}$	- 0,45
8	$Mn^{2+} + e^- \rightarrow Mn^0$	- 1,18	22**	$O_2^0 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$	+ 0,40
9	$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn^0$	- 0,76	23	$J_2 + 2e^- \rightarrow 2J^-$	+ 0,54
10	$Cr^{3+} + 3e^- \rightarrow Cr^0$	- 0,74	24	$Br_2^0 + 2e^- \rightarrow 2Br^-$	+ 1,06
11	$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe^0$	- 0,44	25	$O_2^0 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	+ 1,23
12	$Cd^{2+} + 2e^- \rightarrow Cd^0$	- 0,40	26	$Cl_2^0 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	+ 1,36
13	$Co^{2+} + 2e^- \rightarrow Co^0$	- 0,28	27	$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightarrow 2SO_4^{2-}$	+ 2,01
14	$Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni^0$	- 0,25	28	$F_2^0 + 2e^- \rightarrow 2F^-$	+ 2,87

*, ** В нейтральной среде (рН 7) $E_{H^+/H_2^0} = - 0,41$ В, $E_{O_2/H_2O} = + 0,82$ В.

Гальванический элемент – это устройство, в котором энергия самопроизвольных окислительно-восстановительных процессов превращается в электрическую. В простейшем случае гальванический элемент состоит из двух пластин, изготовленных из разных металлов, которые погружены в растворы собственных солей – электролиты. Металл (электронный проводник), находящийся в растворе соли (ионный проводник), называется *электродом*. Электроды соединены между собой металлическим проводником, а растворы со-

лей – электролитическим (солевым) мостиком. Процесс *окисления* (отдача электронов) протекает на *аноде* и называется *анодным*. Процесс *восстановления* (присоединение электронов) – на *катоде*, называется *катодным*. Анодом всегда является металл с более отрицательным электродным потенциалом, то есть более активный. Анод – это отрицательный полюс элемента, катод – положительный.

При работе гальванического элемента электроны движутся по внешней цепи от анода к катоду, а ионы – внутри элемента по электролитическому мостику. В результате возникает электрический ток, поэтому протекающая суммарная химическая реакция называется *токообразующей*.

Максимальная разность потенциалов электродов, которая может быть получена при работе гальванического элемента, называется *электродвижущей силой* (ЭДС) \mathcal{E} элемента:

$$\mathcal{E} = E_{\text{катода}} - E_{\text{анода}}. \quad (5.2)$$

Решение типовых задач

Задача 1. Кобальтовые пластины погружены: одна в раствор сульфата цинка, другая – сульфата меди. В каком случае будет происходить реакция? Ответ обоснуйте, напишите молекулярные и электронные уравнения соответствующих реакций.

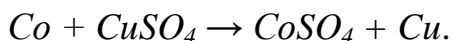
Решение. Запишем стандартные электродные потенциалы (табл. 5.1)

$$E_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}^0}^0 = -0,28 \text{ В}, \quad E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0}^0 = +0,34 \text{ В}, \quad E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0}^0 = -0,76 \text{ В},$$

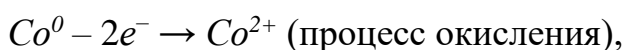
и рассмотрим поочередно каждый из предложенных вариантов:

а) реакция $\text{Co} + \text{ZnSO}_4$ не идет, так как стандартный электродный потенциал Co более положительный, чем Zn , следовательно, Co менее активен и не способен восстановить Zn^{2+} ;

б) реакция $\text{Co} + \text{CuSO}_4$ идет, так как кобальт активней меди ($E_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}^0}^0$ более отрицателен, чем $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0}^0$) и может вытеснить ее ионы из раствора соли:



Электронные уравнения:



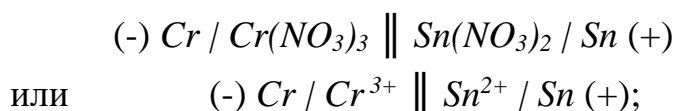
Задача 2. Гальванический элемент состоит из хромового и оловянного электродов в растворах их нитратов. Составьте схему гальванического элемента, напишите уравнения электродных процессов и токообразующей реакции. Вычислите ЭДС: а) при стандартных условиях ($c_{\text{Cr}^{3+}} = c_{\text{Sn}^{2+}} = 1$ моль/л);

б) при концентрациях $c_{\text{Cr}^{3+}} = c_{\text{Sn}^{2+}} = 0,01$ моль/л.

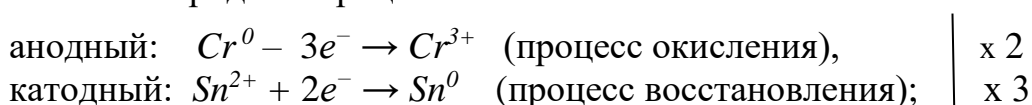
Решение. При схематической записи гальванического элемента граница раздела между металлом и раствором обозначается вертикальной чертой, граница между растворами электролитов – двойной вертикальной чертой. Анод записывается слева.

Сравним стандартные электродные потенциалы металлов:
 $E_{Cr^{3+}/Cr^0}^0 = -0,74$ В, $E_{Sn^{2+}/Sn^0}^0 = -0,14$ В. Хром, как более активный металл, является анодом, а олово – катодом.

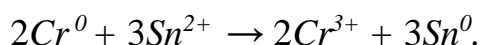
Запишем схему гальванического элемента:



электродные процессы:



уравнение токообразующей реакции:



Вычислим электродвижущую силу (ЭДС):

а) стандартную ЭДС \mathcal{E}^0 , то есть ЭДС элемента при стандартных условиях, когда концентрации ионов металла равны 1 моль/л, рассчитаем по уравнению (5.2):

$$\begin{aligned} \mathcal{E}^0 &= E_{\text{катода}}^0 - E_{\text{анода}}^0 = E_{Sn^{2+}/Sn^0}^0 - E_{Cr^{3+}/Cr^0}^0, \\ \mathcal{E}^0 &= -0,14 - (-0,74) = 0,60 \text{ В}; \end{aligned}$$

б) в условиях отличных от стандартных сначала рассчитаем по уравнению Нернста (5.1) отдельные электродные потенциалы металлов:

$$\begin{aligned} E_{Sn^{2+}/Sn^0} &= E_{Sn^{2+}/Sn^0}^0 + \frac{0,059}{2} \lg c_{Sn^{2+}}, \\ E_{Sn^{2+}/Sn^0} &= -0,14 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-2} = -0,14 + \frac{0,059}{2} \cdot (-2) = -0,20 \text{ В}; \\ E_{Cr^{3+}/Cr^0} &= E_{Cr^{3+}/Cr^0}^0 + \frac{0,059}{3} \lg c_{Cr^{3+}}, \\ E_{Cr^{3+}/Cr^0} &= -0,74 + \frac{0,059}{3} \lg 10^{-2} = -0,74 + \frac{0,059}{3} \cdot (-2) = -0,78 \text{ В}; \end{aligned}$$

а затем по формуле (5.2) вычислим ЭДС, учитывая, что олово осталось катодом, а цинк – анодом:

$$\begin{aligned} \mathcal{E} &= E_{Sn^{2+}/Sn^0} - E_{Cr^{3+}/Cr^0}, \\ \mathcal{E} &= -0,20 - (-0,78) = 0,58 \text{ В}. \end{aligned}$$

Задачи для самостоятельного решения

241. Составьте схему гальванического элемента, в котором медь играла бы роль анода. Напишите уравнения электродных процессов, токообразующей реакции и вычислите ЭДС, имея в виду, что электроды опущены в растворы собственных солей с концентрацией 10^{-2} моль/л.

242. Составьте схему, напишите уравнения электродных процессов, токообразующей реакции и вычислите ЭДС гальванического элемента, состоящего из железной и никелевой пластин, опущенных в растворы собственных солей с концентрациями $c_{Fe^{2+}} = 10^{-1}$ моль/л, $c_{Ni^{2+}} = 10^{-2}$ моль/л.

243. Цинковые пластины погружены одна в раствор сульфата магния, другая – сульфата кадмия. В каком случае будет происходить реакция? Ответ обоснуйте, напишите молекулярные и электронные уравнения соответствующих реакций.

244. Составьте схему, напишите уравнения электродных реакций, токообразующей реакции, вычислите стандартную ЭДС железно-кобальтового гальванического элемента. Изменится ли ЭДС данного гальванического элемента, если концентрацию солей уменьшить в 10 раз? Ответ подтвердите расчетом.

245. Составьте схему гальванического элемента, состоящего из цинковой и никелевой пластин, опущенных в растворы собственных солей, и напишите уравнения электродных процессов и токообразующей реакции, если $c_{Zn^{2+}} = 10^{-2}$ моль/л, $c_{Ni^{2+}} = 10^{-1}$ моль/л.

246. Составьте схему гальванического элемента, в котором кадмий играл бы роль катода. Напишите уравнения электродных процессов, токообразующей реакции и вычислите ЭДС, имея в виду, что электроды опущены в растворы собственных солей с концентрацией 10^{-3} моль/л.

247. Составьте схему, напишите уравнения электродных процессов, токообразующей реакции и вычислите ЭДС гальванического элемента, состоящего из кобальтовой и медной пластин, опущенных в растворы собственных солей с концентрацией $c_{Co^{2+}} = 10^{-2}$ моль/л, $c_{Cu^{2+}} = 10^{-1}$ моль/л.

248. Магниевые пластины погружены одна в раствор хлорида кальция, другая – хлорида кобальта. В каком случае будет происходить реакция? Ответ обоснуйте, напишите молекулярные и электронные уравнения соответствующих реакций.

249. Составьте схему, напишите уравнения электродных реакций, токообразующей реакции и вычислите стандартную ЭДС хромово-кадмиевого гальванического элемента. Изменится ли ЭДС данного гальванического элемента, если концентрацию солей уменьшить в 10 раз? Ответ подтвердите расчетом.

250. Составьте схему гальванического элемента, состоящего из железной и кадмиевой пластин, опущенных в растворы собственных солей, и

напишите уравнения электродных процессов и токообразующей реакции, если $c_{Fe^{2+}} = 10^{-2}$ моль/л, $c_{Cd^{2+}} = 10^{-1}$ моль/л.

251. Составьте схему гальванического элемента, в котором алюминий играл бы роль анода. Напишите уравнения электродных процессов и вычислите ЭДС, имея в виду, что электроды опущены в растворы собственных солей с концентрацией 10^{-1} моль/л.

252. Составьте схему, напишите уравнения электродных процессов, токообразующей реакции и вычислите ЭДС гальванического элемента, состоящего из свинцовой и цинковой пластин, опущенных в растворы собственных солей с концентрацией $c_{Pb^{2+}} = 1$ моль/л, $c_{Zn^{2+}} = 10^{-1}$ моль/л.

253. Железные пластины погружены одна в раствор нитрата висмута, другая – нитрата цинка. В каком случае будет происходить реакция? Ответ обоснуйте, напишите молекулярные и электронные уравнения соответствующих реакций.

254. Составьте схему, напишите уравнения электродных реакций, вычислите стандартную ЭДС железо-висмутового гальванического элемента. Изменится ли ЭДС данного гальванического элемента, если концентрацию солей уменьшить в 10 раз? Ответ подтвердите расчетом.

255. Составьте схему гальванического элемента, состоящего из медной и хромовой пластин, опущенных в растворы собственных солей, и напишите уравнения электродных процессов, если $c_{Cu^{2+}} = 10^{-2}$ моль/л, $c_{Cr^{3+}} = 10^{-3}$ моль/л.

256. Составьте схему гальванического элемента, в котором олово играло бы роль анода. Напишите уравнения электродных процессов, токообразующей реакции и вычислите ЭДС, имея в виду, что электроды опущены в растворы собственных солей с концентрацией 10^{-2} моль/л.

257. Составьте схему, напишите уравнения электродных процессов, токообразующей реакции и вычислите ЭДС гальванического элемента, состоящего из магниевой и хромовой пластин, опущенных в растворы собственных солей с концентрацией $c_{Mg^{2+}} = c_{Cr^{3+}} = 10^{-2}$ моль/л.

258. Висмутовые пластины погружены одна в раствор нитрата серебра, другая – нитрата олова. В каком случае будет происходить реакция? Ответ обоснуйте, напишите молекулярные и электронные уравнения соответствующих реакций.

259. Составьте схему, напишите уравнения электродных реакций, вычислите стандартную ЭДС серебряно-никелевого гальванического элемента. Можно ли увеличить ЭДС данного гальванического элемента, изменяя концентрацию растворов солей? Ответ подтвердите расчетом.

260. Составьте схему гальванического элемента, состоящего из никелевой и свинцовой пластин, опущенных в растворы собственных солей, напишите уравнение электродных процессов и токообразующей реакции, если $c_{Ni^{2+}} = 10^{-2}$ моль/л, $c_{Pb^{2+}} = 10^{-1}$ моль/л.

5.2. ЭЛЕКТРОЛИЗ

Содержание материала для самостоятельного изучения

Сущность электролиза. Последовательность разряда ионов при электролизе. Анодное окисление и катодное восстановление. Электролиз с растворимым и нерастворимым анодом. Законы Фарадея. Применение электролиза.

Литература: [1 – гл. 9, §§ 9.5 – 9.7]; [2 – гл. IX, §§ 101 – 103].

Основные теоретические положения

Электролизом называют совокупность процессов, происходящих на электродах при прохождении постоянного электрического тока через расплав или раствор электролита.

Катод – электрод, на котором идет процесс восстановления, подключён к отрицательному полюсу внешнего источника постоянного тока. *Анод* – электрод, на котором идет процесс окисления, подключён к положительному полюсу внешнего источника постоянного тока.

При прохождении электрического тока через электрохимическую систему потенциалы электродов изменяются. Изменение потенциала электрода при прохождении электрического тока называется *поляризацией* или *перенапряжением*. В результате поляризации потенциал катода становится более отрицательным, потенциал анода – более положительным.

Если в расплаве или растворе присутствуют несколько окислителей, то *первым на катоде будет восстанавливаться наиболее сильный*, т.е. тот, потенциал которого будет наиболее положительным (менее отрицательный). Вследствие замедленности катодной реакции выделения H_2 , водородного перенапряжения, на катоде удастся осадить некоторые металлы, потенциалы которых более отрицательны, чем потенциал восстановления ионов водорода.

Рассматривая электролиз водных растворов, необходимо учитывать, что молекулы воды также могут участвовать в процессе электрохимического восстановления и окисления.

Таблица 5.2

Электродные процессы на катоде при электролизе водных растворов солей металлов

Группа	I	II	III
Катионы раствора	$Li^+, K^+, Ca^{2+}, Na^+, Mg^{2+}, Al^{3+}$	$Zn^{2+}, Cr^{3+}, Fe^{2+}, Cd^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Sn^{2+}, Pb^{2+}$	$Bi^{3+}, Cu^{2+}, Ag^+, Au^{3+}$
Процесс на катоде	$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$	$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$ и $Me^{n+} + ne^- \rightarrow Me^0$	$Me^{n+} + ne^- \rightarrow Me^0$

В зависимости от величины электродного потенциала все окислители можно разделить на три группы: I – ионы металлов, потенциал которых существенно более отрицателен потенциала водородного электрода; II – окислители, потенциал которых мало отличается от потенциала водородного электрода; III – ионы, потенциал которых положительнее потенциала водородного электрода. В связи с этим и процессы, протекающие на катоде при электролизе водных растворов электролитов различны (табл. 5.2).

На *аноде окисляется первым наиболее сильный восстановитель* - вещество, имеющее наиболее отрицательный (менее положительный) электродный потенциал.

Процессы, происходящие на аноде, зависят не только от природы электролита, но и от материала, из которого сделан анод. Различают *инертные* (нерастворимые – *Au, Pt*, графит, ...) и *активные* (растворимые – *Cu, Ni, ...*) *аноды*. Активные аноды окисляются при электролизе. Инертные аноды не окисляются, на их поверхности идут процессы окисления восстановителей.

Таблица 5.3

Последовательность процессов на аноде при электролизе водных растворов солей

Анод	Вид аниона	Уравнение процесса
Инертный (нерастворимый) <i>C, Pt, Au</i>	S^{2-}, Br^-, I^-, Cl^-	$\mathcal{E}^{n-} \rightarrow \mathcal{E}^0 + ne^-$ Последовательность разряда: S^{2-}, I^-, Br^-, Cl^- . Продукты электролиза: S, I_2, Br_2, Cl_2 .
	$SO_4^{2-}, PO_4^{3-},$ NO_3^-, F^-	кислая среда: $2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$
		щелочная среда: $4OH^- \rightarrow 2H_2O + O_2 + 4e^-$
Активный (растворимый) <i>Fe, Cu, Ni, Zn, ...</i>	любой	$Me^0 \rightarrow Me^{n+} + ne^-$ Продукты электролиза: $Fe^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, ...$

Количественно электролиз описывается *законами Фарадея*:

1. Масса выделившегося на электродах вещества прямо пропорциональна количеству электричества, протекшего через электролизер.

2. Для выделения на электроде 1 моля эквивалента любого вещества необходимо затратить одно и то же количество электричества, равное числу Фарадея: $F = 96500$ Кл/моль.

Обобщая оба закона Фарадея, можно записать:

$$m = M_э \cdot I \cdot \tau / 96500, \quad (5.3)$$

где m – масса вещества, выделившегося на электроде, г;

I – сила тока, А; τ – продолжительность электролиза, с;

$M_э$ – молярная масса эквивалента вещества, выделившегося на электроде, моль/л.

Решение типовых задач

Задача 1. В какой последовательности восстанавливаются катионы при электролизе смеси водных растворов сульфатов лития, магния, меди? Ответ обоснуйте.

Решение. В растворе имеются катионы Li^+ , Mg^{2+} , Cu^{2+} , образовавшиеся в результате диссоциации солей, и молекулы H_2O .

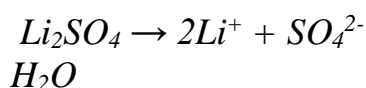
На катоде, прежде всего, разряжаются катионы, процесс восстановления которых характеризуется наиболее положительным электродным потенциалом. Стандартные электродные потенциалы (табл. 5.1)

$$\begin{aligned} E_{Li^+/Li^0}^0 &= -3,04 \text{ В}, & E_{Mg^{2+}/Mg^0}^0 &= -2,36 \text{ В}, \\ E_{Cu^{2+}/Cu^0}^0 &= +0,34 \text{ В}, & E_{H_2O/H_2^0}^0 &= -0,41 \text{ В}. \end{aligned}$$

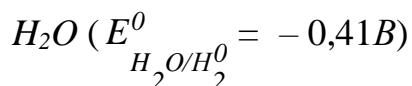
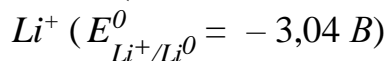
Таким образом, первым восстанавливается Cu^{2+} , затем H^+ . Ионы Li^+ и Mg^{2+} из водных растворов не восстанавливаются, т.к. их потенциалы значительно отрицательнее электродного потенциала водородного электрода в нейтральной среде (табл. 5.1).

Задача 2. Составьте уравнения реакций, протекающих на электродах, при электролизе водного раствора сульфата лития в случае инертного катода и анода из меди.

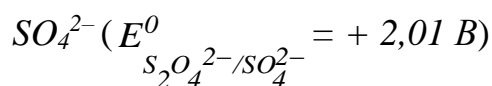
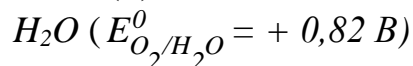
Решение. Анод инертный:



Катод (–)



Анод (+)

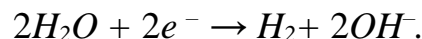


На катоде: $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$, так как этот процесс характеризуется наименее отрицательным потенциалом;

На аноде: $2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$, так как потенциал данного процесса имеет наименее положительное значение.

Анод активный (медный анод):

На катоде происходит тот же процесс, что и в первом случае:



На аноде возможно окисление H_2O , SO_4^{2-} и Cu^0 . Но так как потенциал окисления меди ($E_{Cu^{2+}/Cu^0}^0 = +0,34$ В) более отрицателен (менее положителен), чем остальные, то реально идет окисление медного анода:



Задача 3. Сколько граммов меди выделилось на катоде при электролизе раствора $CuSO_4$ в течение 1 ч при силе тока 4 А?

Решение. Согласно объединенному закону Фарадея (5.3)

$$m = \frac{M_{\text{э}} \cdot I \cdot \tau}{96500},$$

где m – масса вещества, выделившегося при электролизе на электроде;

I – сила тока, А;

τ – продолжительность электролиза, с;

$M_{\text{э}}$ – молярная масса эквивалента вещества, моль/л.

Молярная масса эквивалента меди равна молярной массе меди, деленной на число электронов, участвующих в процессе восстановления:

$$M_{\text{э}}(Cu) = \frac{M(Cu)}{2}, \quad M_{\text{э}}(Cu) = \frac{63,5}{2} = 31,75 \text{ г/моль},$$

$I = 4$ А, $\tau = 1 \cdot 60 \cdot 60 = 3600$ с. Подставив значение в формулу, получаем

$$m = \frac{31,75 \cdot 4 \cdot 3600}{96500} = 4,74 \text{ г}.$$

Масса выделившейся меди равна 4,74 г.

Задачи для самостоятельного решения

261. Укажите, в какой последовательности восстанавливаются катионы на катоде при электролизе смеси растворов нитратов меди, никеля, серебра? Ответ обоснуйте. Напишите уравнения электродных процессов при электролизе раствора $AgNO_3$ (анод инертный).

262. Укажите последовательность анодных процессов, протекающих при электролизе водного раствора, содержащего ионы S^{2-} , SO_4^{2-} . Ответ обоснуйте и напишите уравнения электродных процессов, протекающих при электролизе водного раствора K_2SO_4 (анод инертный).

263. Электролиз раствора нитрата серебра $AgNO_3$ проводили при силе тока 2 А в течение 4 часов. Сколько граммов серебра выделилось на катоде? Напишите уравнения электродных процессов, протекающих на электродах (анод инертный).

264. Составьте уравнения электродных процессов, протекающих на электродах при электролизе водного раствора хлорида олова $SnCl_2$ в случае инертного анода и анода из олова.

265. В какой последовательности восстанавливаются катионы на катоде при электролизе расплава смеси хлоридов магния, олова и калия? Ответ поясните. Напишите уравнения анодного процесса в случае инертного анода.

266. В какой последовательности будут окисляться на аноде ионы фтора, брома, йода при электролизе расплава смеси солей? Ответ объясните и напишите уравнения электродных процессов, происходящих при электролизе раствора йодида цинка ZnI_2 (анод инертный).

267. Рассчитайте, сколько времени необходимо проводить электролиз расплава хлорида натрия $NaCl$ при силе тока 3А, чтобы на катоде выделилось 4,6 г натрия? Напишите уравнения электродных процессов, происходящих при электролизе расплава данной соли (анод инертный).

268. При электролизе бромиды меди $CuBr_2$ масса медного анода уменьшилась на 6,35 г. Рассчитайте, какое количество электричества затрачено на этот процесс? Напишите уравнения электродных процессов, происходящих на электродах.

269. Укажите последовательность катодных процессов, протекающих при электролизе водного раствора, содержащего ионы алюминия, висмута и свинца. Ответ обоснуйте. Напишите уравнения электродных процессов, происходящих на электродах при электролизе раствора нитрата висмута $Bi(NO_3)_3$ (анод инертный).

270. Рассчитайте силу тока, если известно, что при электролизе раствора сульфата меди в течение 1 часа 40 минут на катоде выделилось 6,35 г меди. Напишите уравнения электродных процессов, происходящих на электродах (анод инертный).

271. Вычислите молярную массу эквивалента металла, зная, что при электролизе раствора нитрата этого металла на катоде его выделилось 1,12 г, и на этот процесс затрачено 3880 Кл электричества. Напишите уравнение анодного процесса, если анод инертный.

272. Хлор в промышленности получают электрохимическим методом. Напишите уравнения электродных процессов, происходящих при электролизе расплава хлорида натрия $NaCl$ (анод инертный).

273. Никелевые покрытия в основном получают методом электроосаждения. Напишите уравнения электродных процессов при электролизе водного раствора сульфата никеля $NiSO_4$, если анод никелевый, катод – стальной.

274. Покрытие сталей цинком проводят методом электроосаждения. Напишите уравнения электродных процессов, происходящих при электролизе расплава хлорида цинка $ZnCl_2$, если анод инертный, катод – стальной.

275. Металлический магний получают электролизом расплава карналита $KCl \cdot MgCl_2$. Напишите уравнения происходящих при этом электродных процессов.

276. Химически чистое серебро получают рафинированием: проводят электролиз водного раствора нитрата серебра, где анодом является техническое серебро, катодом – тонкая пластина химически чистого серебра. Напишите уравнения электродных процессов.

277. Для получения меди высокой чистоты черновую медь помещают в электролитическую ванну с раствором сульфата меди $CuSO_4$. Проводят электролиз, делая черновую медь анодом, тонкую листовую химически чистую медь – катодом. Напишите уравнения электродных процессов, происходящих при этом.

278. В практике очистки сточных вод используется электрофлотация, где тонкодиспергированный газ (кислород) получается электролизом обрабатываемой воды. Напишите уравнения электродных процессов, происходящих при электролизе воды. Анод инертный.

279. Кадмиевые покрытия, защищающие железо от коррозии, получают электроосаждением. Напишите уравнения электродных процессов, происходящих при электролизе водного раствора сульфата кадмия $CdSO_4$ с кадмиевым анодом и катодом из железа.

280. Составьте уравнения электродных процессов, происходящих на электродах при электролизе водного раствора фторида калия KF и расплава этой соли. Анод инертный.

5.3. КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ

Содержание материала для самостоятельного изучения

Классификация коррозионных процессов. Химическая и электрохимическая коррозия. Скорость коррозионных процессов и факторы, влияющие на неё. Методы защиты от коррозии: легирование, электрохимические методы, защитные покрытия, изменение свойств коррозионной среды. Ингибиторы коррозии.

Литература: [1 – гл. 10, §§ 10.1 – 10.4]; [2 – гл. XVI, § 196], [3 – гл. 9, §§ 9.2 – 9.4].

Основные теоретические положения

Коррозия – это самопроизвольное разрушение металла в результате физико-химического взаимодействия его с окружающей средой.

Коррозия представляет собой окислительно-восстановительный гетерогенный процесс, происходящий на поверхности раздела фаз. Коррозия сопровождается окислением (разрушением) металла, в ходе которого образуются его оксиды, гидроксиды, соли. По механизму протекания процесса различают *химическую и электрохимическую коррозию*.

Химическая коррозия характерна для сред, не проводящих электрический ток: атмосфера сухих газов, растворы неэлектролитов. Сущность химической коррозии сводится к непосредственному взаимодействию металла с окислителем окружающей среды без возникновения в системе электрическо-

го тока. Процесс окисления и восстановления при этом происходит на одних и тех же участках поверхности металла.

Коррозия по электрохимическому механизму происходит в электропроводящих средах: во влажной атмосфере и почве, в растворах электролитов.

Поверхность любого реального металла или сплава энергетически гетерогенна, то есть имеет участки, различающиеся по химической активности. В электропроводящей среде это приводит к возникновению и работе короткозамкнутых гальванических элементов (*коррозионных элементов*). Таким образом, *сущность электрохимической коррозии заключается в возникновении и работе коррозионных элементов.*

На более активных участках поверхности металла – *анодах* – идет окисление металла:



на менее активных участках поверхности металла – *катодах* – идет восстановление окислителя.

Наиболее часто при электрохимической коррозии на катоде происходит восстановление ионов водорода или кислорода, растворенного в воде. Уравнения электродных процессов на катоде в различных средах приведены в табл. 5.4.

Таблица 5.4

Уравнения электродных процессов на катоде в различных средах

Реакция среды	Уравнения реакций
Нейтральная или щелочная	$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$
Кислая	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ или $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$

Характерные особенности коррозии по электрохимическому механизму:

- 1) коррозия протекает через сопряженные процессы анодного окисления металла и катодного восстановления окислителя окружающей среды;
- 2) процессы окисления и восстановления происходят на различных участках поверхности металла;
- 3) процесс коррозии сопровождается направленным движением электронов внутри металла, то есть возникновением электрического тока.

На скорость коррозии влияют как внутренние факторы (неоднородность металла по химическому и фазовому составам, дефекты кристаллической решетки, наличие примесей и др.), так и внешние (реакция среды, наличие ионов-активаторов коррозии, агрессивных газов и др.).

Многочисленные методы защиты металлов от коррозии в зависимости от механизма их действия условно делятся на следующие группы:

- а) легирование металлов;
- б) изменение свойств окружающей среды
- в) защитные покрытия;
- г) электрохимическая защита.

Легирование металлов. Повышение коррозионной стойкости металлов за счет введения некоторых добавок – *легирующих* компонентов, которые пассивируют металл, делая его более коррозионностойким. Легирующими компонентами могут быть хром, вольфрам, никель и др.

Изменение свойств коррозионной среды. Сущность метода сводится к уменьшению концентрации компонентов, опасных в коррозионном отношении (например, кипячением, барботированием инертного газа, введение восстановителей). Данный метод применяется, главным образом, в системах, работающих с постоянным или мало обновляемым объемом раствора или воздуха.

Кроме того, для защиты от коррозии широко применяют *ингибиторы* – вещества, введение которых в небольшом количестве в среду приводит к значительному уменьшению скорости коррозии металлов. Механизм их действия весьма разнообразен.

Защитные покрытия. Суть метода заключается в изоляции металла от воздействия агрессивной окружающей среды. Классификация покрытий представлена на рис. 5.1.

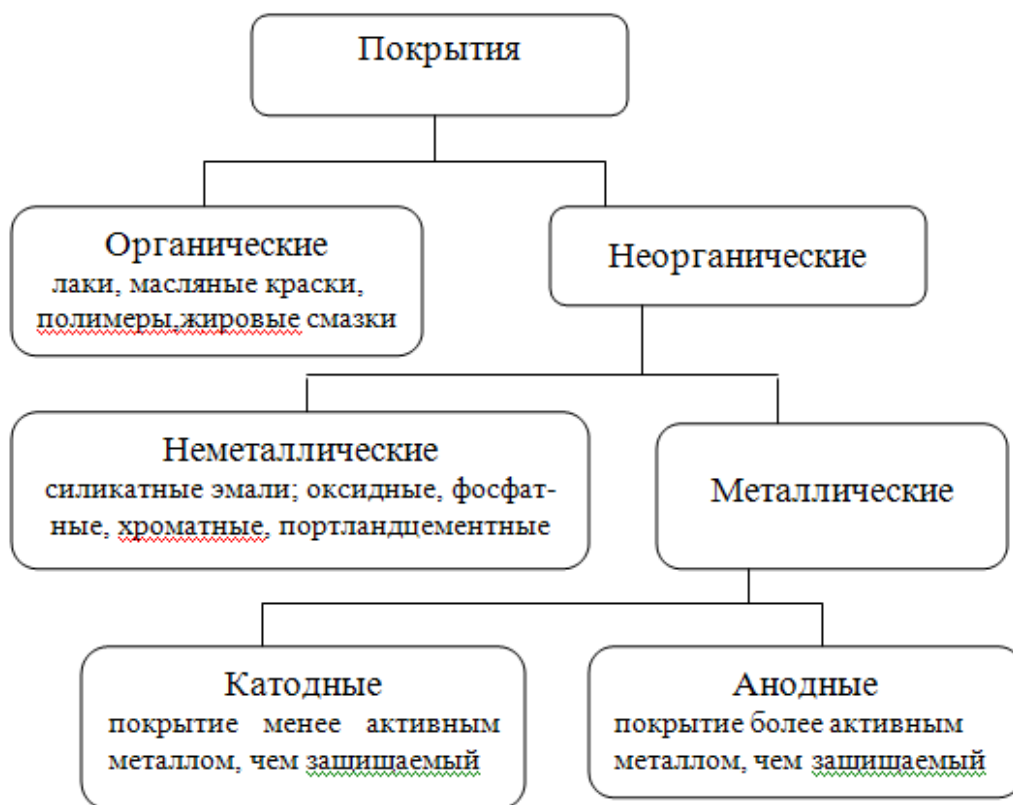


Рис. 5.1. Классификация защитных покрытий

Электрохимическая защита. Данный способ защиты от коррозии применим в средах с хорошей ионной проводимостью. Классификация и

сущность каждого способа защиты представлена в виде схемы, изображенной на рис. 5.2.

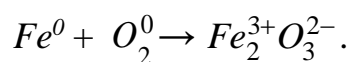


Рис. 5.2. Электрохимические способы защиты металлов и сплавов

Решение типовых задач

Задача 1. Конструкция из железа находится в сухом воздухе, содержащем кислород. По какому механизму протекает коррозионный процесс? Напишите уравнения реакции и укажите характерные особенности данного механизма.

Решение. Коррозия железа в атмосфере кислорода при высокой температуре будет протекать по химическому механизму, поскольку среда, с которой контактирует металл, не проводит электрический ток. Схема уравнения данного процесса:

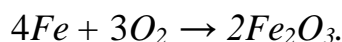


Это окислительно-восстановительная реакция, так как её участники изменяют степень окисления. Электронные уравнения:

железо окисляется: $Fe^0 \rightarrow Fe^{3+} + 3e^-$, Fe^0 – восстановитель;

кислород восстанавливается: $O_2^0 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}$, O_2^0 – окислитель.

Молекулярное уравнение реакции



Характерные особенности химической коррозии:

- 1) электроны от восстановителя переходят непосредственно к окислителю;
- 2) процесс окисления металла и восстановления окислителя происходит на одном и том же участке поверхности металла;

3) процесс коррозии идет без возникновения электрического тока в системе.

Задача 2. Изделие из железа с примесью никеля находится во влажной среде, содержащей углекислый газ. Укажите, по какому механизму протекает коррозионный процесс, и напишите его уравнения.

Решение. Углекислый газ взаимодействует с водой и образует слабую угольную кислоту $CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3$, которая диссоциирует по уравнению $H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$. Таким образом, раствор, в котором находится изделие, будет проводить электрический ток, и окислителем в нем являются катионы H^+ . Коррозия, следовательно, протекает по электрохимическому механизму.

Запишем схему возникшего коррозионного элемента:



Железо Fe более активный металл ($E_{Fe^{2+}/Fe^0}^0 = -0,44$ В) чем никель, оно является анодом, а Ni – катодом ($E_{Ni^{2+}/Ni^0}^0 = -0,25$ В).

Схема электрохимической коррозии железа с примесью никеля в воде, содержащей углекислый газ, представлена на рис. 5.1.

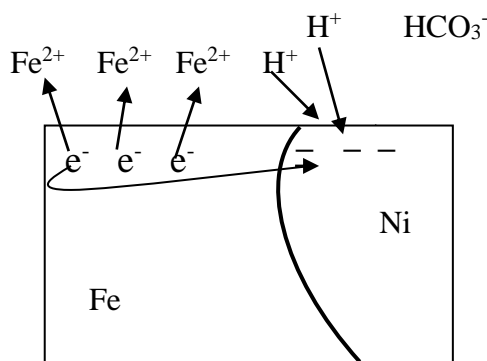
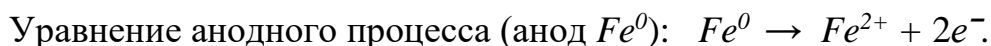
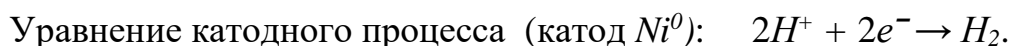


Рис. 5.3. Схема электрохимической коррозии железа в кислой среде

На поверхности железа (анода) происходит процесс окисления.



Железо в виде ионов Fe^{2+} переходит в раствор, а электроны перетекают на никель. Поверхность никеля заряжается отрицательно, к ней из раствора подходят катионы водорода, принимают электроны и восстанавливаются.

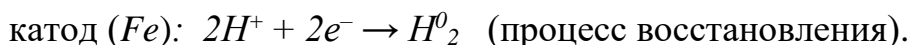
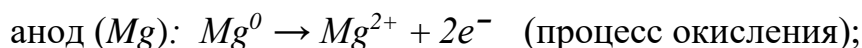


Задание 3. Возможно ли защитить изделие из железа от коррозии, если к нему приварить магниевый сплав (магниевую пластину)? Изделие находится в слабокислой среде. Ответ обоснуйте. Как называется данный метод защиты металлов от коррозии?

Решение. В данном случае коррозия будет протекать по электрохимическому механизму. Схему возникшего коррозионного элемента можно представить в виде $Mg / H^+ / Fe$. Стандартные электродные потенциалы металлов (табл. 5.1):

$$E_{Fe^{2+}/Fe^0}^0 = -0,44 \text{ В}; \quad E_{Mg^{2+}/Mg^0}^0 = -2,36 \text{ В}.$$

В данной паре железо является катодом, магний – анодом. На электродах в растворе кислоты будут протекать следующие электродные процессы:

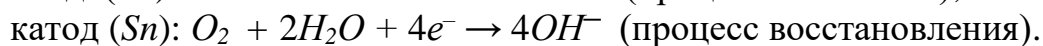
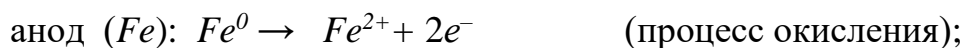


Как видно, железо не разрушается. Следовательно, изделие из железа можно защитить, приварив к нему пластину из магния. Это пример протекторного метода защиты.

Задача 4. Железо, покрытое оловом, находится во влажном воздухе. Какой из двух металлов будет корродировать при нарушении покрытия? Напишите уравнения электродных процессов. Укажите тип данного покрытия.

Решение. При нарушении покрытия будет происходить коррозия по электрохимическому механизму, окислителем в данном случае является растворенный в воде кислород. Схему возникшего коррозионного элемента можно записать: $Fe / H_2O, O_2 / Sn$.

Исходя из величин стандартных электродных потенциалов ($E_{Fe^{2+}/Fe^0}^0 = -0,44 \text{ В}$; $E_{Sn^{2+}/Sn^0}^0 = -0,14 \text{ В}$) заключаем, что железо – анод, олово – катод. Электродные процессы, протекающие на металлах, следующие:



Железо в данном случае разрушается. В образовавшемся коррозионном элементе поврежденное покрытие является катодом. Покрытие поэтому называется *катодным*.

Задание 5. Конструкция из стали (железа) находится во влажной почве, толщина которой неодинакова по длине изделия. По какому механизму протекает коррозионный процесс? Напишите уравнения происходящих процессов.

Решение. В данном примере окислителем будет растворенный во влаге почвы кислород. Концентрация кислорода у поверхности конструкции будет различной (рис. 5.4). Там, где слой почвы толще, концентрация кислорода меньше (c_1), где тоньше – больше (c_2). В результате тот участок поверхности, концентрация кислорода у которого больше, имеет более положительный электродный потенциал (E_2), чем та часть поверхности, которая контактирует с почвой с меньшей концентрацией кислорода.

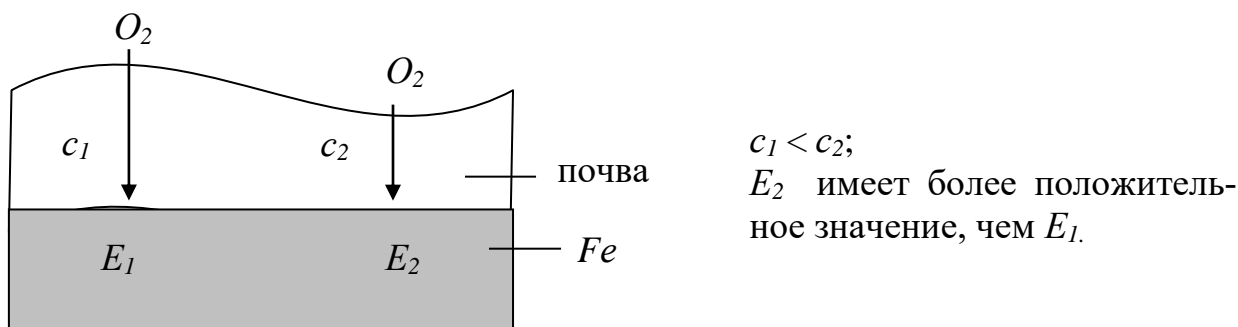


Рис. 5.4. Схема коррозии стали при неодинаковой концентрации окислителя у поверхности металла

На участке поверхности с потенциалом E_1 образуется анодная зона, с потенциалом E_2 – катодная зона. Таким образом, коррозия будет протекать по электрохимическому механизму. Уравнения электродных процессов:

анодный (E_1): $Fe^0 \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$ (процесс окисления);

катодный (E_2): $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ (процесс восстановления).

Следовательно, разрушаться будут те участки поверхности металла, где концентрация кислорода меньше.

Задачи для самостоятельного решения

281. Железная пластина наполовину погружена в водный раствор, наполовину находится на воздухе. Какая часть пластины будет разрушаться и почему? Напишите уравнения электродных процессов.

282. В чем заключается сущность электрохимической коррозии? Напишите уравнения электродных процессов, происходящих при разрушении технического железа, находящегося во влажном воздухе.

283. По какому механизму протекает коррозия металлических деталей строительных сооружений, находящихся во влажном грунте? Почему? Ответ поясните.

284. Всегда ли химически чистое железо является коррозионно более стойким, чем техническое? Приведите примеры и поясните, написав уравнения электродных процессов при коррозии технического железа в растворе соляной кислоты.

285. Можно ли проводить клепку стальных листов медью? Дайте ответ, приведя уравнения электродных процессов, происходящих при нахождении данного образца во влажном воздухе (электродный потенциал стали считайте равным стандартному электродному потенциалу железа).

286. Железо, покрытое свинцом, находится в влажном грунте, содержащем кислород. Будет ли свинец защищать железо от коррозии, если покрытие нарушено? Ответ подтвердите уравнениями электродных процессов.

287. Изделие из железобетона находится во влажном воздухе. Какая часть стальной арматуры будет разрушаться – находящаяся в бетоне или

непосредственно контактирующая со средой? По какому механизму будет протекать коррозионный процесс?

288. В раствор кислоты поместили луженое железо (железо, покрытое оловом). Какой из двух металлов будет разрушаться, если покрытие нарушено? Напишите уравнения электродных процессов, происходящих при этом.

289. Во влажном воздухе находится луженое (покрытое оловом) и оцинкованное (покрытое цинком) железо. Какое из двух покрытий дольше при одинаковых условиях (покрытия не нарушены, одинаковые толщина покрытия и внешняя среда) будет защищать железо от коррозии? Объясните почему.

290. Луженое железо (железо, покрытое оловом) находится во влажном воздухе. Какой из металлов будет разрушаться, если покрытие нарушено? Почему? Напишите уравнения электродных процессов, происходящих при этом.

291. Две железные пластины, частично покрытые одна оловом, другая хромом, находятся в растворе кислоты. В каком случае образуется ржавчина? Почему? Напишите уравнения происходящих при этом электродных процессов.

292. В чем заключается сущность протекторного метода защиты металлов от коррозии? Приведите пример протектора для защиты железа от коррозии. Напишите уравнения электродных процессов, если образец находится в водном растворе электролита, содержащем растворенный кислород.

293. Почему медная пластина не может быть использована в качестве протектора для защиты железа от электрохимической коррозии? Ответ мотивируйте, приведя уравнения электродных процессов.

294. Железо, покрытое хромом, находится в водном растворе электролита, содержащем кислород. Будет ли хром защищать железо от коррозии, если покрытие нарушено? Ответ подтвердите уравнениями электродных процессов.

295. В чем заключается сущность катодной защиты металлов от коррозии? Какие процессы протекают на катоде, что используется в качестве анода? Приведите уравнения реакций этих процессов.

296. Присутствие примесей более активного или менее активного металла в железе усиливает его коррозионное разрушение? Приведите примеры. Составьте схему возникших коррозионных элементов и напишите уравнения протекающих электродных процессов (образцы находятся во влажном воздухе).

297. Химически чистую медь и медь, частично покрытую серебром, поместили в раствор соляной кислоты. В каком случае медь будет разрушаться? Ответ подтвердите уравнениями реакций.

298. Почему коррозия кобальта с примесью олова в атмосфере влажного воздуха идет более интенсивно, чем химически чистого кобальта? Ответ обоснуйте.

299. Изделие из железа покрыто кадмием. Какой из металлов будет разрушаться при нарушении целостности покрытия? Напишите уравнения происходящих электродных процессов, если изделие находится в растворе кислоты.

300. Изделие из железа покрыто висмутом. Какой из металлов будет разрушаться при нарушении целостности покрытия? Напишите уравнения происходящих электродных процессов, если изделие контактирует с влажным воздухом.

Раздел 6. ПОЛИМЕРЫ

6.1. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

Содержание материала для самостоятельного изучения

Понятие о полимерах и олигомерах. Макромолекула, элементарное звено, степень полимеризации. Мономеры. Классификация полимеров. Органические и неорганические полимеры. Синтетические полимеры. Методы получения полимеров: полимеризация, поликонденсация. Строение, физические и химические свойства полимеров. Деструкция полимеров. Природные полимеры.

Литература: [1 – гл. 14, §§ 14.4 – 14.4]; [2 – гл. XV, § 177], [3 – гл. 11, §§ 11.1, 9.2].

Основные теоретические положения

Полимеры или *высокомолекулярные соединения* (ВМС) – это химические вещества с большой молекулярной массой (от нескольких тысяч до миллионов а.е.м.). Макромолекулы полимеров состоят из огромного числа элементарных повторяющихся звеньев, соединенных между собой обычными ковалентными связями. Число элементарных звеньев в макромолекуле является одной из главных характеристик полимера и называется *степенью полимеризации* (n).

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

где \bar{M} – средняя молекулярная масса полимера,
 m – молекулярная масса элементарного звена.

Большое разнообразие полимеров привело к необходимости их классификации, в основу которой положены происхождение, состав, строение, свойства полимеров. Однако универсальной классификации пока нет.

По происхождению полимеры подразделяются на неорганические, органические природные (биополимеры), искусственные и синтетические.

По элементному составу основной цепи макромолекул полимеры делятся на карбоцепные (состоящие из атомов углерода), гетероцепные (состоящие из разных атомов – углерода, кислорода, азота и т.д.), элементоорганические (цепи полимера содержат кроме атомов углерода атомы кремния, кислорода, алюминия).

По строению полимерной цепи высокомолекулярные соединения делятся на линейные, разветвлённые, пространственные (сетчатые). Полимеры

со строго упорядоченной пространственной структурой молекул называются стереорегулярными.

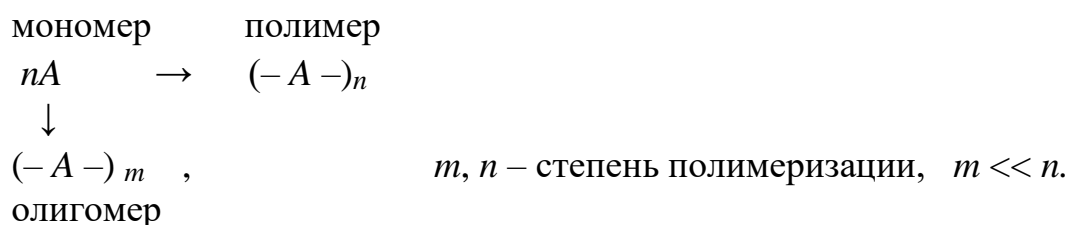
По химическому составу элементарных звеньев цепи различают гомополимеры (состоят из одинаковых элементарных звеньев) и сополимеры (построены из разных элементарных звеньев).

По отношению к температуре полимеры делятся на термопласты и реактопласты. Термопластичными называются полимеры, которые обратимо меняют свои свойства при нагревании. Реактопласты необратимо меняют свои свойства при нагревании, т.е. при нагревании полимера выше определенной температуры он переходит в неплавкое и нерастворимое состояние.

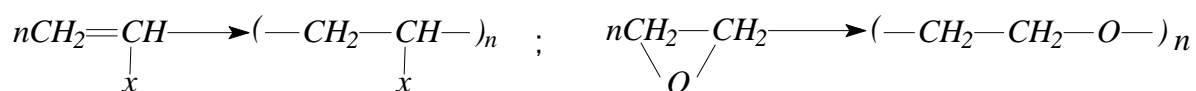
По отношению к механической нагрузке полимеры делятся на эластомеры и пластомеры. Первые под влиянием небольших нагрузок подвергаются большой и обратимой деформации, вторые обнаруживают невысокие деформации под влиянием больших нагрузок.

По методам получения полимеры подразделяются на полимеризационные и поликонденсационные.

Исходными веществами для синтеза ВМС являются низкомолекулярные вещества (*мономеры*), имеющие как минимум две функциональные группы, способные взаимодействовать с другими молекулами мономера. Молекулы полимера, синтезированные из бифункциональных соединений, имеют линейное строение, если же функциональность мономера более двух, то получаются полимеры с разветвленной цепью или сетчатого строения. Реакция соединения большого числа молекул, при которой не происходит выделение низкомолекулярных веществ, т.е. если процесс не сопровождается изменением элементарного состава мономера, называется *полимеризацией*.



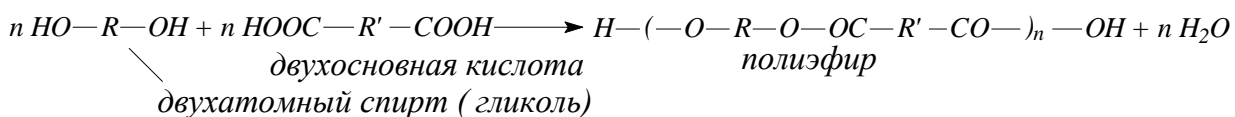
Цепная полимеризация является наиболее распространенным методом синтеза ВМС. В реакцию полимеризации вступают соединения с кратными углерод-углеродными ($C=C$), углерод-кислородными ($C=O$), углерод-азотными ($C=N$), углерод-серными ($C=S$) связями, а также вещества циклического строения, содержащие в неустойчивом цикле гетероатом (оксиды, амиды и др.)



Полимеризация происходит в три стадии: зарождение активного центра, рост цепи, обрыв цепи. В зависимости от характера активного центра различают радикальную (активный центр – атом или группа атомов с неспаренным электроном – радикал R^\cdot) и ионную полимеризацию (активный центр

– заряженная частица – ион, катион A^+ или анион B^-). Радикальная полимеризация осуществляется под воздействием температуры, облучения, веществ, распадающихся с образованием свободных радикалов R^\cdot . Ионная полимеризация происходит, как правило, под действием кислотно-основных катализаторов.

Поликонденсацией называется реакция соединения большого числа молекул за счет активных функциональных групп, сопровождающаяся выделением малых молекул (низкомолекулярных веществ): H_2O , NH_3 , HCl , H_2 , ROH и др. Например:



Поликонденсация так же, как и полимеризация протекает в три стадии: зарождение цепи – это активация функциональных групп; рост цепи – это взаимодействие функциональных групп и выделение малых молекул, при этом образуются самостоятельные промежуточные соединения, которые сохраняют свою активность при поддержании условий процесса. Поликонденсация – обратимый процесс. Для получения полимера с большой молекулярной массой процесс ведут при повышенной температуре и пониженном давлении. Повышение температуры необходимо для активации функциональных групп, для понижения вязкости среды, а понижение давления способствует устойчивости полимера при повышенной температуре. Процесс поликонденсации может прекратиться в результате установления равновесия, увеличения вязкости среды и снижения при этом подвижности молекул и при нарушении эквивалентности функциональных групп.

В зависимости от требований к получаемому полимеру и условий процесса используют разные способы проведения полимеризации и поликонденсации: для полимеризации – блочный, в растворе, и эмульсионный; для поликонденсации – в расплаве и на границе раздела фаз.

Физические свойства полимеров сильно отличаются от свойств низкомолекулярных веществ, и зависят от строения и молекулярной массы полимера.

Полимеры могут существовать только в двух агрегатных состояниях – жидком (вязкотекучем) или твёрдом (стеклообразном). Кроме того у полимеров есть высокоэластическое состояние, характерное только для них. Это состояние характерно для каучуков, резины и для многих других полимеров в определённом температурном интервале, что придаёт им особую ценность при практическом использовании.

Полимеры способны растворяться в низкомолекулярных веществах. Поскольку подвижность молекул растворителя значительно выше подвижности макромолекул, то на первой стадии растворения наблюдается увеличение объема полимерного образца без изменения формы (*набухание*), а затем уже собственно растворение. Растворы полимеров называются лаками, они име-

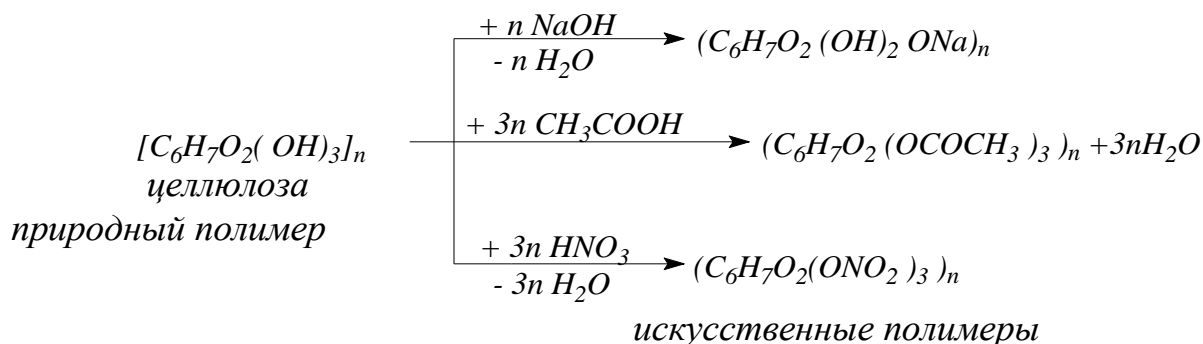
ют большую вязкость, поэтому растворители часто используют как смягчители, пластификаторы. Растворяться могут только линейные полимеры, сетчатые полимеры лишь набухают.

Об отношении полимеров к температуре и механической нагрузке сказано выше. Благодаря целому комплексу особых физических свойств полимеры нашли большое практическое применение.

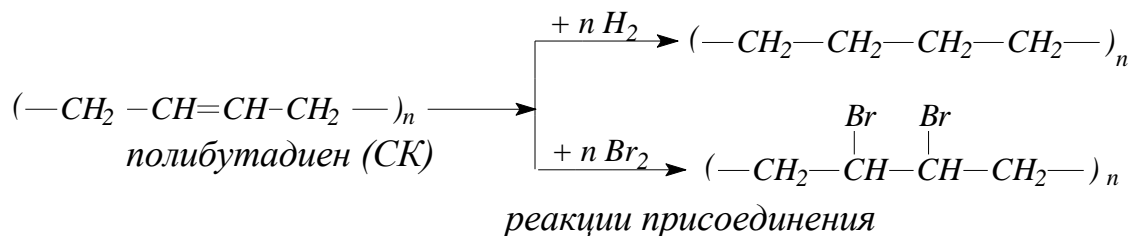
Химические свойства полимеров определяются наличием в их составе определенных функциональных групп, но большая величина и сложность строения макромолекул обуславливают свои особенности. Во-первых, реакции протекают медленно из-за малой подвижности макромолекул; во-вторых, не подчиняются стехиометрическим соотношениям; в-третьих, влияют не только на химический состав, но и на молекулярную массу, и на строение полимера.

Реакции полимеров делятся на две группы:

1. *Реакции звеньев цепи* (полимераналогичные превращения), в результате которых меняется химический состав, но не меняется степень полимеризации и строение полимера.



Производные целлюлозы, полученные её химической переработкой, широко используются для получения волокон, лаков, плёнок, пластмасс и других ценных материалов.

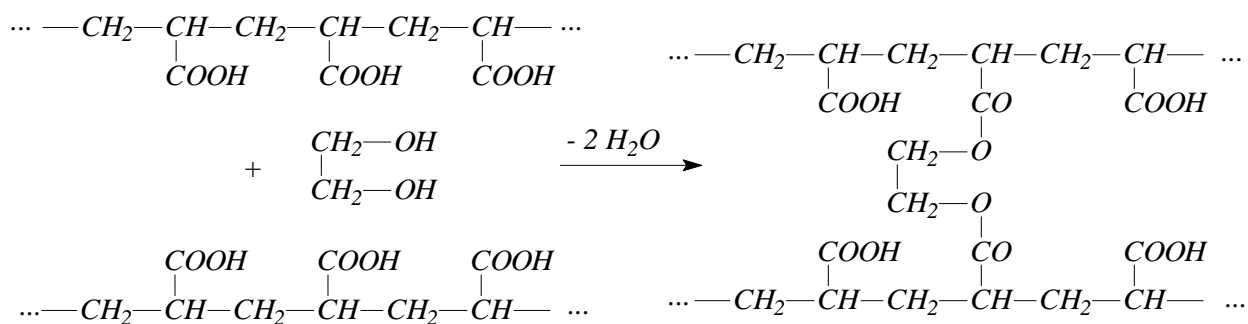


Эти реакции лежат в основе *химической модификации* природных и синтетических полимеров.

2. *Макромолекулярные реакции* всегда приводят к изменению степени полимеризации и часто структуры полимерной цепи. К этим реакциям относятся реакции *деструкции* полимеров, сопровождающиеся уменьшением мо-

лекулярной массы полимера и степени полимеризации, реакции *отверждения*, в результате которых макромолекулы линейного строения образуют сетчатую структуру, часто теряя при этом плавкость и растворимость. Например, деструкция целлюлозы, крахмала дает возможность получать глюкозу, спирт. Деструкция полимеров при их эксплуатации является нежелательным процессом, так как приводит к потере их уникальных физико-механических свойств (*старению*).

При действии двухатомного спирта на полиакриловую кислоту можно получить пространственный полимер:



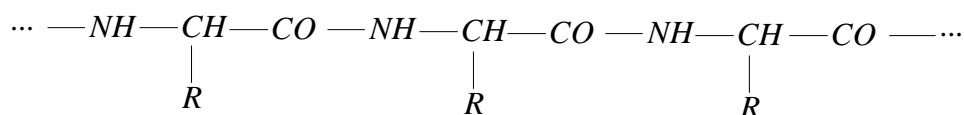
В зависимости от количества взятого спирта (отвердителя) получится полимерная сетка разной частоты и продукт будет иметь разные физико-механические свойства. Аналогичным примером может служить реакция вулканизации каучука, которая может привести к образованию резины (при малых количествах серы) или эбониту (при больших количествах серы).

Полимерные материалы широко используются в строительной практике для внешней и внутренней отделки зданий, покрытия полов, гидро-, звуко- и теплоизоляции. Из них изготавливают санитарно-техническое, электротехническое оборудование. Полимеры в чистом виде при производстве строительных материалов используются крайне редко. Из них обычно составляют различные композиции, пластмассы с добавлением пластификаторов, отвердителей, стабилизаторов, красителей и др. При этом стремятся снизить расход полимера в формовочных массах, добавляя к ним наполнители, которые кроме того повышают механическую прочность полимеров.

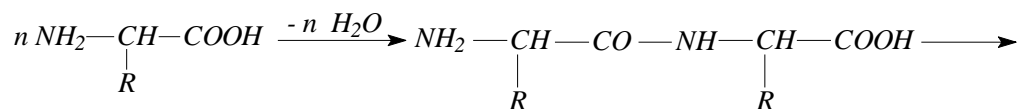
Решение типовых задач

Задача 1. Приведите примеры полимеров природного и синтетического происхождения. Укажите их элементарное звено и проведите классификацию по составу, строению и методу образования, напишите схемы реакций образования.

Решение. Белки – природные полимеры на основе α -аминокислот

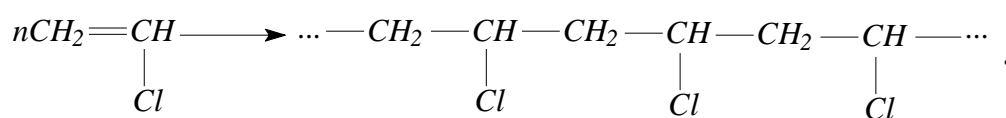


Повторяющийся фрагмент цепи —NH—CHR—CO— является элементарным звеном полимера. Этот полимер образуется в результате реакции поликонденсации молекул α -аминокислот:

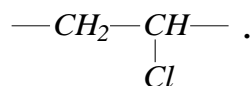


Образующийся полимер является гетероцепным, так как скелет его макромолекулы образован атомами азота и углерода, имеет линейное строение, так как получается при взаимодействии мономеров с двумя функциональными группами: —NH_2 и —COOH .

Полихлорвинил (ПХВ) – синтетический полимер, который получают реакцией полимеризации хлорэтилена (или хлорвинила)

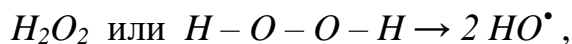


Реакция образования полимера, протекает за счет разрыва C=C связей и последовательного присоединения молекул друг к другу. При этом образуется карбоцепной полимер линейного строения, т.е. скелет молекулы полихлорвинила образован атомами углерода и, так как исходный мономер бифункционален, молекула полимера растет в двух направлениях и имеет элементарное звено



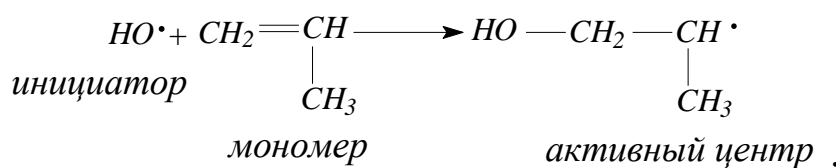
Задача 2. Разберите механизм цепной полимеризации пропилена, используя в качестве инициатора перекись водорода, а в качестве регулятора – диметиламин $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$.

Решение. Перекись водорода сравнительно легко в условиях проведения процесса распадается на свободные радикалы:

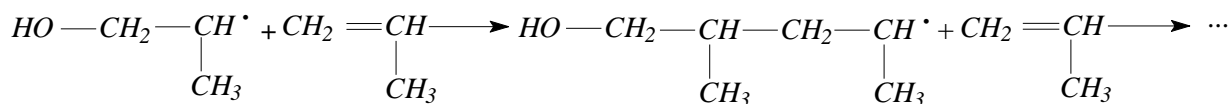


которые и будут выступать в качестве инициатора процесса радикальной цепной полимеризации пропилена.

Зарождение цепи:

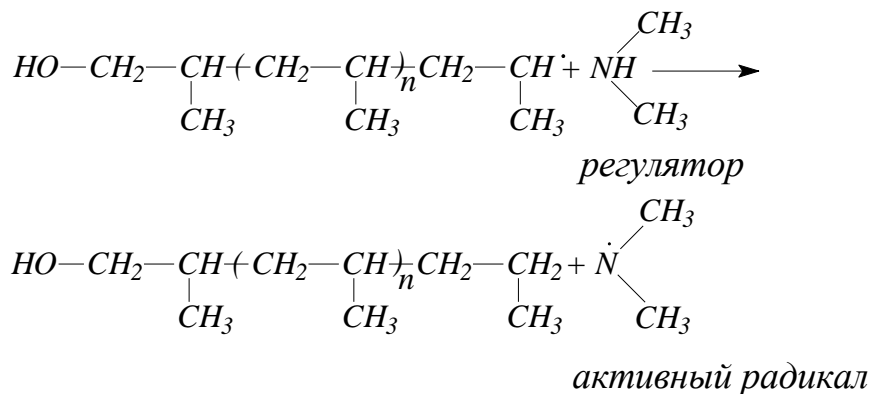


Рост цепи:



Образуется полимерный радикал с элементарным звеном $-\underset{\text{CH}_3}{C}H-$

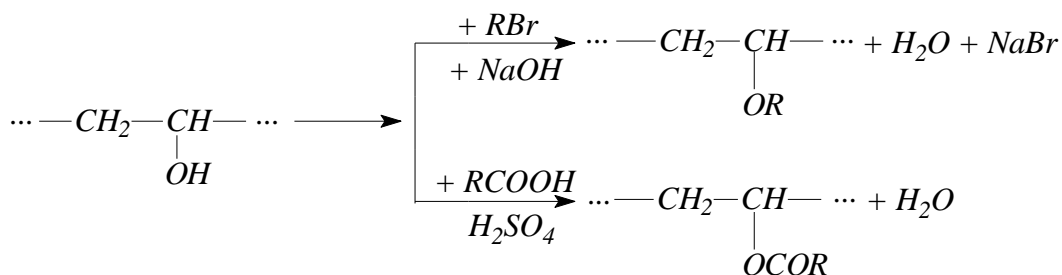
Обрыв цепи – это поглощение активного центра и прекращение роста полимерной молекулы:



Процесс полимеризации не прекращается, так как образующийся радикал диметиламина активен и служит инициатором зарождения новой цепи.

Задача 3. Рассмотрите химические особенности поливинилового спирта, представьте схемы возможных превращений и их влияние на свойства вновь образующихся продуктов.

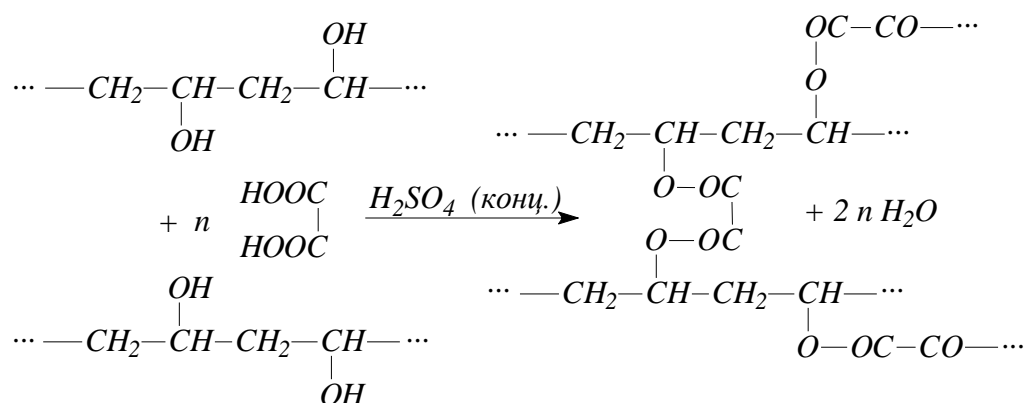
Решение. Макромолекулы поливинилового спирта $-(CH_2-CH(OH))_n-$ имеют в своем составе большое количество свободных групп $-OH$, которые придают полимеру свойства спиртов. Это реакции образования алкоголятов, простых и сложных эфиров, дегидратации, окисления:



Приведенные реакции не влияют на строение полимера и не меняют его степень полимеризации, изменяется его функциональная группа, следовательно меняются его химические и физические свойства. Это реакции звеньев цепи, которые позволяют изменять свойства полимера и вероятные области его применения.

Но если воздействовать на поливиниловый спирт двухосновной кислотой в присутствии небольших количеств серной кислоты при нагревании, то возможно образование межмолекулярных сложных эфиров, что приведет к

переходу линейного полимера в сетчатый, к резкому возрастанию его молекулярной массы, потере растворимости, плавкости, пластичности. Это будет макромолекулярная реакция:



Для решения контрольных задач воспользуйтесь табл. 6.1.

Таблица 6.1

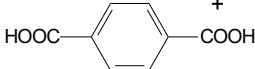
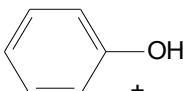
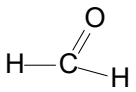
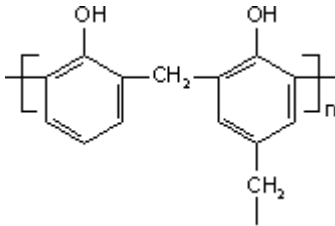
Формулы и названия наиболее распространенных полимеров
и их исходных мономеров

Формула мономера	Название мономера	Формула полимера	Название полимера
Полимеризационные полимеры			
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	Этилен	$[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_n$	Полиэтилен
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Пропилен	$[-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-]_n$	Полипропилен
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	Винилбензол (стирол)	$[-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-]_n$	Поливинилбензол (полистирол)

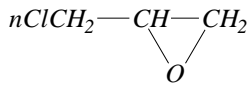
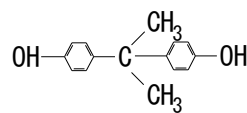
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	Хлорэтилен (винилхлорид)	$\left[\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}} \right]_n$	Поливинилхлорид (ПВХ)
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{OCOCH}_3 \end{array}$	Винилацетат	$\left[\text{CH}_2-\underset{\text{OCOCH}_3}{\text{CH}} \right]_n$	Поливинилацетат (ПВА)
$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	Тетрафторэтилен	$\left[\text{CF}_2-\text{CF}_2 \right]_n$	Политетрафторэтилен (тефлон, фторопласт)
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	Метилловый эфир метакриловой кислоты (метилметакрилат)	$\left[\text{CH}_2-\underset{\text{COOCH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right]_n$	Полиметилметакрилат (плексиглас)
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{CN} \end{array}$	Нитрил акриловой кислоты (акрилонитрил)	$\left[\text{CH}_2-\underset{\text{CN}}{\text{CH}} \right]_n$	Полиакрилонитрил (нитрон)
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	Бутадиен-1,3 (дивинил)	$\left[\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2 \right]_n$	Полибутадиен (каучук СКБ)

Продолжение табл. 6.1

Формула мономера	Название мономера	Формула полимера	Название полимера
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2-метилбутадиен-1,3 (изопрен)	$\left[\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2 \right]_n$	Полиизопрен (натуральный каучук)
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	2-хлорбутадиен-1,3 (хлоропрен)	$\left[\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2 \right]_n$	Полихлоропрен
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ + \\ \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	Бутадиен + стирол	$\left[\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right]_n$	Полибутадиенстирол (бутадиенстирольный каучук)

Поликонденсационные полимеры			
Формула мономера	Название мономера	Формула полимера	Название полимера
$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ 	Этиленгликоль + терефталевая кислота	$\left[\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO} \right]_n$	Полиэфир – полиэтилен- терефталат (лавсан)
$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$ + $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$	Адипиновая кислота + гекса- метилендиамин	$\left[\text{OC}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH} \right]_n$	Полиамид (найлон)
$\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_5-\text{COOH}$	Аминокапроновая кислота	$\left[\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CO} \right]_n$	Полиамино- капроновая кислота (капрон)
 + 	Фенол + формальдегид		Фенолофор- мальдегидные смолы: новолак, резол, резит (фенопласты)
$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	Этиленгликоль	$\left[\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \right]_n$	Полиэфир – полиэтилен- гликоль

Окончание табл. 6.1.

Формула мономера	Название мономера	Формула полимера	Название полимера
$n\text{ClCH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2$  + 	Эпихлоргидрин + 2,2-дифенил- пропан	$\left[\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2 \right]_n$	Эпоксидная смола
$\text{HO}-\text{Si}(\text{R})(\text{R}')-\text{OH}$	Диалкилсиландиол	$\left[\text{Si}(\text{R})(\text{R}')-\text{O} \right]_n$	Кремний- органический полимер

Задачи для самостоятельного решения

301. Что понимают под элементарным звеном и степенью полимеризации макромолекул полимера? Укажите элементарное звено следующих полимеров: полистирола, новолака, полиэфира.

302. Рассмотрите три физических состояния аморфного полимера. Какое из них и почему свойственно только высокомолекулярным соединениям? Приведите примеры высокоэластичных материалов и условия потери этого свойства.

303. В чем отличие реакции полимеризации от реакции поликонденсации? Разберите на примерах. Какая реакция лежит в основе получения синтетического каучука и плексигласа?

304. Какие вещества используются в качестве мономеров? Как влияет функциональность мономера на строение получаемых из них полимеров? Ответ иллюстрируйте соответствующими уравнениями реакций.

305. Какие полимерные материалы называют фенопластами? Каково их применение в строительной практике? Приведите схему и условия получения термо- и реактопластов на их основе.

306. Приведите схему реакции получения полистирола. Разберите механизм цепной полимеризации стирола, используя в качестве инициатора перекись бензоила ($C_6H_5CO - O - O - OCC_6H_5$), а в качестве регулятора метилмеркаптан (CH_3SH). Дайте полную классификацию этого полимера.

307. Приведите схему реакции получения полиэфира. Дайте полную классификацию этого полимера, укажите основные направления его практического применения и главную реакцию старения.

308. Что такое пластмассы? Назовите главные составляющие пластмасс. Какие свойства пластмасс отличают их от других материалов и оказываются наиболее ценными в процессе их эксплуатации. Ответ иллюстрируйте конкретными примерами.

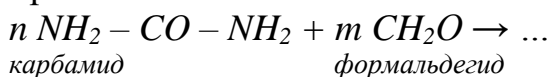
309. Приведите пример реакции сополимеризации при получении синтетического каучука. Какой процесс используют для улучшения физико-механических свойств каучука? Приведите схемы соответствующих реакций.

310. Приведите схему реакции получения эпоксидного полимера. Укажите возможность и условия его использования.

311. Опишите процесс растворения полимеров. Как он зависит от состава и строения полимера? Какие вещества называются пластификаторами, в чем суть их действия и когда они применяются? Назовите пути использования растворов полимеров.

312. Что понимают под старением полимеров? Какие процессы происходят при старении полимера? Рассмотрите процесс на примере резины. Каковы методы борьбы со старением?

313. Напишите схемы реакций получения карбамидоформальдегидного полимера:

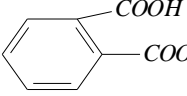


При каком соотношении n и m будет получаться линейный или сетчатый полимер и в каком случае полимер будет термопластичным, а в каком терморезактивным? Укажите возможные направления их использования.

314. Какие реакции протекают при отверждении терморезактивных полимеров и какое влияние они оказывают на строение и свойства полимеров? Ответ проиллюстрируйте на примере резолы, мочевиноформальдегидного полимера.

315. Напишите схему уравнения реакции поликонденсации глицерина

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ | \quad | \quad | \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$$

и ортофталевой кислоты . Охарактеризуйте образующийся полимер и укажите область его применения.

316. Опишите способы проведения реакций поликонденсации и полимеризации. Укажите их достоинства, недостатки и области использования получаемых продуктов.

317. Отметьте принципиальную разницу между макрореакциями и реакциями звеньев цепи полимера на примере полибутадиена. Где нашли применение эти реакции? Ответ иллюстрируйте схемами соответствующих уравнений реакций.

318. К какому классу полимеров относится полиацетатное волокно? Каким методом оно получается? Запишите схему происходящей химической реакции.

319. Что обозначают такие понятия как мономер, олигомер, полимер? Какова средняя степень полимеризации полипропилена, имеющего среднюю молярную массу $\bar{M} = 28000$ г/моль?

320. Какие полимеры называются стереорегулярными? Какие особые свойства они имеют по сравнению с другими полимерами того же состава? Напишите структурные формулы натурального, синтетического каучуков. В каких условиях образуются стереорегулярные полимеры?

Раздел 7. ХИМИЧЕСКАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ

7.1. КАЧЕСТВЕННЫЙ И КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Содержание материала для самостоятельного изучения

Качественный химический анализ: алгоритм идентификации; качественный анализ анионов и катионов и его применение для идентификации строительных материалов. Количественный химический анализ: гравиметрический и титриметрический методы исследования, их использование для изучения свойств конструкционных материалов, используемых в строительстве.

Литература: [1 – гл. 16, §§ 16.1, 16.2].

Основные теоретические положения

Идентификация катионов и анионов неорганических веществ

Методы химического качественного анализа базируются на ионных реакциях, которые позволяют идентифицировать элементы в форме тех или иных ионов. В ходе реакций образуются труднорастворимые соединения, окрашенные комплексные соединения, происходит окисление или восстановление с изменением цвета раствора. Такие аналитические реакции называются *качественными*. Вещества, которые используют для проведения аналитических реакций, называются *реактивами* или *реагентами*.

Реактивы, дающие общие реакции, могут быть *групповыми* и служить для отделения одной группы ионов от другой. *Селективными* (избирательными) являются такие реактивы, которые взаимодействуют с небольшим числом ионов. *Специфические* реактивы реагируют только с одним ионом. Такие реактивы позволяют обнаружить искомый ион в присутствии других ионов. Примером может служить щелочь, применяемая для обнаружения ионов аммония, а также крахмал, позволяющий обнаруживать йод.

Качественные реакции на некоторые катионы приведены в табл. 7.1, на анионы – в табл. 7.2.

Таблица 7.1

Качественные реакции на катионы

Катион	Воздействие или реактив	Наблюдаемая реакция
Н ⁺ (кислая среда)	лакмус	красное окрашивание
	метиловый оранжевый	розовое окрашивание
Li ⁺	пламя	карминово-красное окрашивание
Na ⁺	пламя	желтое окрашивание

Продолжение табл. 7.1

Катион	Воздействие или реактив	Наблюдаемая реакция
K ⁺	пламя	фиолетовое окрашивание
NH ₄ ⁺	щелочь, нагрев	появляется запах аммиака, посинение лакмусовой бумажки в парах: $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{NH}_3\uparrow + \text{H}_2\text{O}$
Mg ²⁺	(NH ₄) ₂ CO ₃	образуется белый аморфный осадок: $2\text{Mg}^{2+} + 2\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{MgOH})_2\text{CO}_3\downarrow + \text{CO}_2\uparrow$
	гидрофосфат натрия Na ₂ HPO ₄ в присутствии NH ₄ OH и NH ₄ Cl	образуется белый кристаллический осадок: $\text{Mg}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{MgNH}_4\text{PO}_4\downarrow$

	NaOH	образуется белый аморфный осадок: $Mg^{2+} + 2OH^{-} \rightarrow Mg(OH)_2 \downarrow$
Ag ⁺	Cl ⁻	выпадает белый осадок: $Ag^{+} + Cl^{-} \rightarrow AgCl \downarrow$
Ca ²⁺	пламя	кирпично-красное окрашивание
	(NH ₄) ₂ CO ₃	образуется белый осадок: $Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow CaCO_3 \downarrow$
	оксалат аммония (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	образуется белый осадок: $Ca^{2+} + C_2O_4^{2-} \rightarrow CaC_2O_4 \downarrow$
Ba ²⁺	пламя	желто-зеленое окрашивание
	SO ₄ ²⁻	выпадает белый осадок, нерастворимый ни в щелочах, ни в кислотах: $Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4 \downarrow$
Pb ²⁺	I ⁻ (KI)	выпадает золотисто-желтый осадок: $Pb^{2+} + 2I^{-} \rightarrow PbI_2 \downarrow$
	SO ₄ ²⁻	выпадает белый осадок, растворимый в щелочах: $Pb^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4 \downarrow$
Zn ²⁺	H ₂ S	образуется белый осадок: $Zn^{2+} + H_2S \rightarrow ZnS \downarrow + 2H^{+}$
Cu ²⁺	вода	гидратированные ионы Cu ²⁺ имеют голубую окраску
	избыток аммиака NH ₃	образуется темно-синий раствор аммиаката меди
	гексацианоферрат (II) калия (желтая кровяная соль) K ₄ [Fe(CN) ₆]	образуется красно-коричневый осадок: $2Cu^{2+} + [Fe(CN)_6]^{4-} \rightarrow Cu_2[Fe(CN)_6] \downarrow$

Окончание табл. 7.1

Катион	Воздействие или реактив	Наблюдаемая реакция
Fe ²⁺	гексацианоферрат (III) калия (красная кровяная соль) K ₃ [Fe(CN) ₆]	выпадает темно-синий осадок (турнбулева синь): $3Fe^{2+} + 2[Fe(CN)_6]^{3-} \rightarrow Fe_3[Fe(CN)_6]_2$
Zn ²⁺	H ₂ S	образуется белый осадок: $Zn^{2+} + H_2S \rightarrow ZnS \downarrow + 2H^{+}$
Pb ²⁺	I ⁻ (KI)	выпадает золотисто-желтый осадок: $Pb^{2+} + 2I^{-} \rightarrow PbI_2 \downarrow$
	SO ₄ ²⁻	выпадает белый осадок: $Pb^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4 \downarrow$
Al ³⁺	избыток	выпадает осадок гидроксида алюминия:

	щелочи NaOH	$Al^{3+} + 3OH^- \rightarrow Al(OH)_3 \downarrow$, который при дальнейшем приливании щелочи растворяется
Fe^{3+}	гексацианоферрат (II) калия (желтая кровавая соль) $K_4[Fe(CN)_6]$	выпадает темно-синий осадок (берлинская лазурь): $4 Fe^{3+} + 3[Fe(CN)_6]^{4-} \rightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \downarrow$
	SCN^- (роданид калия $KCNS$)	появляется ярко-красное окрашивание: $Fe^{3+} + 3CNS^- \rightarrow Fe(CNS)_3$

Таблица 7.2

Качественные реакции на анионы

Анион	Реактив	Наблюдаемая реакция
OH^- (щелочная среда)	лакмус	синее окрашивание
	фенолфталеин	малиновое окрашивание
Cl^-	Ag^+	выпадает белый творожистый осадок: $Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl \downarrow$
Br^-	Ag^+	выпадает светло-желтый творожистый осадок: $Ag^+ + Br^- \rightarrow AgBr \downarrow$
I^-	Ag^+	выпадает желтый творожистый осадок: $Ag^+ + I^- \rightarrow AgI \downarrow$
NO_3^-	дифениламин $(C_6H_5)_2NH$	образуется вещество интенсивного синего цвета
S^{2-}	ацетат свинца $Pb(CH_3COOH)_2$	образуется черный осадок: $Pb^{2+} + S^{2-} \rightarrow PbS \downarrow$

Продолжение табл. 7.2

Анион	Реактив	Наблюдаемая реакция
SO_4^{2-}	Ba^{2+} $(BaCl_2)$	выпадает белый мелкокристаллический осадок: $Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4 \downarrow$
CO_3^{2-}	H^+ (HCl)	выделяется углекислый газ: $2H^+ + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 \uparrow$
SiO_3^{2-}	H^+	появляется гель кремниевой кислоты белого цвета: $2H^+ + SiO_3^{2-} \rightarrow H_2SiO_3 \downarrow$
PO_4^{3-}	Ag^+	выпадает светло-желтый осадок: $3Ag^+ + PO_4^{3-} \rightarrow Ag_3PO_4 \downarrow$
	магнезиальная	образуется белый кристаллический осадок:

	смесь MgCl ₂ +NH ₄ Cl+ NH ₄ OH	PO ₄ ³⁻ +Mg ²⁺ +NH ₄ ⁺ →MgNH ₄ PO ₄ ↓
--	---	--

Количественный анализ – определение содержания (массы, концентрации и т.п.) или количественных соотношений компонентов в анализируемом образце.

Все методы количественного анализа делят на химические и инструментальные. Это разделение условное, так как многие инструментальные методы основаны на использовании химических законов и свойств веществ. В данном пособии рассмотрены только химические методы анализа: гравиметрический и титриметрический.

Гравиметрический метод (гравиметрия) – основан на измерении массы определяемого компонента, выделенном в чистом виде либо в виде соединения определённого состава. Соединение, в виде которого осаждается определяемый элемент, называется *осаждаемой формой*, а соединение, в виде которого взвешивается определяемое вещество, – *гравиметрической (весовой) формой*.

Сущность *титриметрического анализа (титриметрии)* состоит в определении концентрации веществ, проводимом титрованием.

Титрование осуществляется путём прибавления к точно измеренному объёму исследуемого раствора одного вещества по каплям из бюретки стандартного раствора другого вещества. Раствор, концентрация которого определяется, называется исследуемым, а второй, концентрация которого точно известна, – *рабочим* или *титрантом*. Титрование ведётся до *точки эквивалентности*. В точке эквивалентности количества эквивалентов реагирующих веществ равны.

Если индексом «1» обозначить раствор исследуемого вещества, а индексом «2» – рабочий раствор, то в точке эквивалентности

$$c_{э(1)} \cdot V_{(1)} = c_{э(2)} \cdot V_{(2)},$$

где $c_{э}$ – молярная концентрация эквивалента, моль/л;

V – объём раствора, л (мл).

Это математическое выражение *закона эквивалентов применимо к растворам*.

Измерив в процессе титрования объёмы исследуемого и рабочего растворов, а также, зная концентрацию рабочего раствора, можно вычислить концентрацию раствора исследуемого вещества.

В методе кислотно-основного титрования, сущность которого состоит во взаимодействии

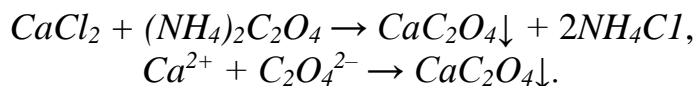


точка эквивалентности определяется по изменению окраски *кислотно-основных индикаторов*, таких как метилоранж, фенолфталеин, бромтимоловый синий и др.

Решение типовых задач

Задача 1. Какой реагент применяют для обнаружения в растворе катионов кальция? Напишите уравнение реакции.

Решение. Для обнаружения в растворе катионов кальция используют оксалат аммония:



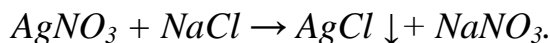
Образуется белый мелкокристаллический осадок оксалата кальция CaC_2O_4 .

Задача 2. Что является признаком протекания качественной реакции между йодом и крахмалом?

Решение. Раствор йода окрашивает крахмальный клейстер в синий цвет.

Задача 3. Какова масса осадка, образующегося при смешивании 50 мл раствора нитрата серебра с молярной концентрацией 0,2 моль/л и 100 мл раствора хлорида натрия с молярной концентрацией 0,1 моль/л?

Решение. Напишем уравнение химической реакции взаимодействия нитрата серебра с хлоридом натрия:



Из уравнения реакции видно, что для взаимодействия требуется 1 моль $AgNO_3$ и 1 моль $NaCl$.

Рассчитаем количество ν нитрата серебра ($AgNO_3$), содержащееся в 50 мл его раствора с молярной концентрацией 0,2 моль/л и количество хлорида натрия ν ($NaCl$) в 100 мл его раствора с молярной концентрацией 0,1 моль/л, воспользовавшись формулой (4,5):

$$\nu(AgNO_3) = c_M \cdot V = 0,2 \text{ моль/л} \cdot 0,05 \text{ л} = 0,01 \text{ моль},$$

$$\nu(NaCl) = c_M \cdot V = 0,1 \text{ моль/л} \cdot 0,1 \text{ л} = 0,01 \text{ моль}.$$

Исходя из того, что согласно уравнению реакции количество осадка $AgCl$ составляет также 0,01 моль, рассчитаем массу осадка по формуле: $m = M \cdot \nu$, где M – молярная масса;

$$m(AgCl) = (108 + 35,5) \text{ г/моль} \cdot 0,01 \text{ моль} = 1,435 \text{ г} \approx 1,44 \text{ г}.$$

Ответ: 1,44 г.

Задача 4. Рассчитайте объем раствора соляной кислоты с молярной концентрацией 0,5 моль/л, необходимый для нейтрализации 50 мл раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией 0,2 моль/л.

Решение. HCl и $NaOH$ – соответственно одноосновная кислота и одно-кислотное основание, поэтому $c_э = c_m$. Тогда, согласно закону эквивалентов:

$$\begin{aligned}c_m(HCl) \cdot V(HCl) &= c_m(NaOH) \cdot V(NaOH), \\0,5 \text{ моль/л} \cdot V(HCl) &= 0,2 \text{ моль/л} \cdot 50 \text{ мл}.\end{aligned}$$

Следовательно,

$$V(HCl) = \frac{0,2 \cdot 50}{0,5} = 20 \text{ мл.}$$

Ответ: 20 мл.

Задачи для самостоятельного решения

321. Какую окраску имеет продукт взаимодействия роданида калия $KCNS$ с ионом Fe^{3+} ? Напишите уравнение реакции в молекулярной, ионно-молекулярной и сокращенной ионной форме. Какова молярная концентрация раствора гидроксида натрия, необходимого для нейтрализации 40 мл раствора уксусной кислоты с молярной концентрацией 0,5 моль/л?

322. Укажите цвет раствора, получившегося при взаимодействии ионов Cu^{2+} с избытком аммиака? Напишите уравнение реакции. Рассчитайте объем раствора серной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 0,2 моль/л, необходимый для нейтрализации 40 мл раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией эквивалента 0,15 моль/л.

323. Укажите формулу реагента на ионы Ba^{2+} и напишите уравнение реакции их взаимодействия. Рассчитайте объем раствора хлорида кальция с молярной концентрацией 0,1 моль/л, необходимый для осаждения карбонат-ионов из 200 мл раствора карбоната калия с молярной концентрацией 0,15 моль/л.

324. Напишите уравнение реакции качественного обнаружения ионов Ca^{2+} . Какова масса осадка, образующегося при смешивании 200 мл раствора карбоната натрия с молярной концентрацией 0,1 моль/л и 100 мл раствора хлорида кальция с молярной концентрацией 0,15 моль/л?

325. Раствор какого вещества используется для селективного обнаружения ионов железа (II) в растворе? Напишите уравнение реакции. Сколько граммов хлорида бария должен содержать раствор для осаждения сульфат-ионов из 100 мл раствора сульфата натрия с молярной концентрацией 0,1 моль/л?

326. Раствор какого реагента можно использовать для обнаружения ионов Al^{3+} в растворе? Напишите уравнение реакции. Какой объем раствора соляной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 0,2 моль/л необходим для нейтрализации 20 мл раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией эквивалента 0,25 моль/л?

327. Раствор какого реагента можно использовать для обнаружения ионов силикат-ионов SiO_3^{2-} в растворе? Что является признаком протекания качественной реакции с ионами водорода сильных кислот? Напишите уравнение реакции. Сколько граммов нитрата серебра должен содержать раствор для осаждения хлорид-ионов из 200 мл раствора соляной кислоты с молярной концентрацией 0,01 моль/л?

328. Какого цвета и состава образуется осадок при взаимодействии ионов меди (II) с раствором $K_4[Fe(CN)_6]$? Напишите уравнение реакции. Сколько граммов оксалата аммония должен содержать раствор для осаждения ионов кальция из 50 мл раствора нитрата кальция с молярной концентрацией 0,01 моль/л?

329. В какой цвет окрашивают пламя ионы натрия? Опишите суть пламенной фотометрии. Сколько граммов уксусной кислоты должен содержать раствор для нейтрализации 150 мл раствора гидроксида калия с молярной концентрацией 0,2 моль/л?

330. В какой цвет окрашивают пламя ионы калия? Опишите суть пламенной фотометрии. Сколько граммов азотной кислоты должен содержать раствор для нейтрализации 100 мл раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией 0,1 моль/л?

331. С помощью какого реагента можно обнаружить ионы Mg^{2+} в растворе? Напишите уравнение реакции. Опишите суть химического метода анализа, основанного на точном измерении массы определяемого вещества или его составных частей, выделяемых в виде соединений постоянного состава. Приведите пример.

332. Какие вещества являются реагентами на ионы кальция? Напишите уравнения химических реакций. Опишите сущность титриметрического метода химического анализа. Отметьте достоинства и недостатки этого метода. Приведите пример.

333. Какого цвета и состава образуется осадок при взаимодействии ионов свинца (II) с йодидом калия? Напишите уравнение реакции. Какой объем 0,3 н. раствора кислоты требуется для нейтрализации раствора, содержащего 0,32 г $NaOH$ в 40 мл раствора?

334. Какой реагент обнаруживает ионы цинка в растворе? Напишите уравнение реакции. Какой объем 0,5 н. раствора кислоты необходим для нейтрализации раствора, содержащего 0,2 г $NaOH$?

335. Какой ион в растворе образует черный осадок с сульфид-ионом S^{2-} ? Напишите уравнение реакции. Для осаждения ионов серебра, содержащихся в 100 мл раствора $AgNO_3$, потребовалась 50 мл 0,2 н. раствора HCl . Чему равна молярная концентрация эквивалента раствора $AgNO_3$?

336. Действием какого реагента обнаруживается силикат-ион (SiO_3^{2-}) в растворе? Напишите уравнение реакции. Какого вещества и сколько останется в избытке, если к 75 см³ 0,15 М раствора H_2SO_4 прибавить 125 см³ 0,2 н. раствора KOH ?

337. Какой реагент является наиболее селективным для обнаружения катионов аммония? Напишите уравнение реакции. На нейтрализацию 31 мл 0,16 н. раствора $NaOH$ требуется 217 мл раствора H_2SO_4 . Чему равна молярная концентрация эквивалента раствора H_2SO_4 ?

338. Действием какого раствора можно доказать присутствие карбонат-иона? Напишите характерное уравнение химической реакции. Для нейтрализации 50 мл серной кислоты потребовалось добавить 20 мл 0,5 н. раствора $NaOH$. Определите молярную концентрации и молярную концентрации эквивалента раствора кислоты.

339. Какой реактив доказывает присутствие нитрат-ионов в растворе? Напишите уравнение реакции. Сколько граммов уксусной кислоты должен содержать раствор для нейтрализации 150 мл раствора гидроксида калия с молярной концентрацией 0,2 моль/л?

340. Что является качественным реагентом на фосфат-ионы? Напишите уравнение реакции. Сколько граммов сульфата аммония должен содержать раствор для осаждения сульфата бария из 30 мл раствора нитрата бария с молярной концентрацией 0,15 моль/л?

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изложенная в сжатой форме теория, не заменяя углубленного изучения данного материала по учебнику, помогает выделить главное, на что необходимо обратить внимание при самостоятельном изучении материала. В пособии подробно разобраны типовые задачи, что позволит студентам осознанно подойти к решению контрольных заданий и правильно их оформить.

Составленное таким образом учебное пособие, несомненно, поможет студентам заочной формы обучения выработать навыки самостоятельной работы с литературой, научиться применять теоретические знания для решения конкретных задач.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Основной

1. Коровин, Н.В. Общая химия: учеб. для технических напр. и спец. вузов / Н.В. Коровин. – М.: Высшая шк., 2008. – 558 с.

2. Глинка, Н.Л. Общая химия: учеб. пособие / Н.Л. Глинка. – М.: КНОРУС, 2010. – 752 с.
3. Сидоров, В.И. Общая химия: учеб. пособие / В.И. Сидоров, Е.Е. Платонова, Т.П. Никифорова. – М.: АСВ, 2002. – 220 с.

Дополнительный

1. Хомченко, И.Г. Общая химия: учеб. / И.Г. Хомченко. – М.: ООО Новая волна, 2005. – 461 с.
2. Задачи и упражнения по общей химии: учеб. пособие / Б.И. Адамсон, О.Н. Гончарук, В.К. Камышова и [др.]; под ред. Н.В. Коровина. – М.: Высшая шк., 2008. – 255 с.
3. Пресс, И.А. Основы общей химии для самостоятельного изучения: учеб. пособие / И.А. Пресс. – СПб.: Лань, 2012. – 448 с.
4. Гаршин, А.П. Общая и неорганическая химия в схемах, рисунках, таблицах, химических реакциях: учеб. пособие / А.П. Гаршин. – СПб.: Питер, 2011. – 284 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Варианты контрольных заданий

Варианты	Контрольная работа	Номера задач, относящихся к данному заданию								
		1	21	41	61	81	101	121	141	161
01	1	1	21	41	61	81	101	121	141	161
	2	181	201	221	241	261	281	301	330	321
02	1	2	22	42	62	82	102	122	142	162
	2	182	202	222	242	262	282	302	331	322
03	1	3	23	43	63	83	103	123	143	163
	2	183	203	223	243	263	283	303	332	323
04	1	4	24	44	64	84	104	124	144	164
	2	184	204	224	244	264	284	304	333	324
05	1	5	25	45	65	85	105	125	145	165
	2	185	205	225	245	265	285	305	334	325
06	1	6	26	46	66	86	106	126	146	166

	2	186	206	226	246	266	286	306	335	326
07	1	7	27	47	67	87	107	127	147	167
	2	187	207	227	247	267	287	307	336	327
08	1	8	28	48	68	88	108	128	148	168
	2	188	208	228	248	268	288	308	337	328
09	1	9	29	49	69	89	109	129	149	169
	2	189	209	229	249	269	289	309	338	329
10	1	10	30	50	70	90	110	130	150	170
	2	190	210	230	250	270	290	310	339	330
11	1	11	31	51	71	91	111	131	151	171
	2	191	211	231	251	271	291	311	340	331
12	1	12	32	52	72	92	112	132	152	172
	2	192	212	232	252	272	292	312	321	332
13	1	13	33	53	73	93	113	133	153	173
	2	193	213	233	253	273	293	313	322	333
14	1	14	34	54	74	94	114	134	154	174
	2	194	214	234	254	274	294	314	323	334
15	1	15	35	55	75	95	115	135	155	175
	2	195	215	235	255	275	295	315	324	335
16	1	16	36	56	76	96	116	136	156	176
	2	196	216	236	256	276	296	316	325	336
17	1	17	37	57	77	97	117	137	157	177
	2	197	217	237	257	277	297	317	326	337
18	1	18	38	58	78	98	118	138	158	178
	2	198	218	238	258	278	298	317	327	338
19	1	19	39	59	79	99	119	139	159	179
	2	199	219	239	259	279	299	319	328	339

Продолжение приложения

Варианты	Контроль- ная работа	Номера задач, относящихся к данному заданию								
		20	1	20	40	60	80	100	120	140
	2	200	220	240	260	280	300	320	340	330
21	1	1	22	43	64	85	106	127	148	169
	2	190	202	223	243	264	286	307	339	331
22	1	2	23	44	65	86	107	128	149	170
	2	193	203	224	244	265	287	308	338	332
23	1	3	24	45	66	87	108	129	150	171
	2	194	204	225	245	266	288	309	337	333
24	1	4	25	46	67	88	109	130	151	172
	2	195	205	226	246	267	289	310	336	334
25	1	5	26	47	68	89	110	131	152	173
	2	196	206	227	247	268	300	311	336	335

26	1	6	27	48	69	90	111	132	153	174
	2	197	207	228	248	269	290	312	335	336
27	1	7	28	49	70	91	112	133	154	175
	2	198	208	229	249	270	291	313	334	337
28	1	8	29	50	71	92	113	134	155	176
	2	199	209	230	250	271	292	314	333	338
29	1	9	30	51	72	93	114	135	156	177
	2	192	210	231	251	272	293	315	332	339
30	1	10	31	52	73	94	115	136	157	178
	2	193	211	232	252	273	294	316	331	340
31	1	11	32	53	74	95	116	137	158	179
	2	200	212	233	253	274	295	317	330	329
32	1	12	33	54	75	96	117	138	159	180
	2	183	213	239	254	275	296	307	329	328
33	1	13	34	55	76	97	118	139	160	161
	2	184	214	234	255	276	297	318	328	327
34	1	14	35	56	77	98	119	140	155	162
	2	185	215	235	256	277	298	319	327	326
35	1	15	36	57	78	99	120	124	141	180
	2	186	216	236	257	278	299	321	326	325
36	1	16	37	58	79	100	101	121	142	161
	2	187	217	237	258	279	300	301	325	324
37	1	17	38	59	80	81	102	122	143	162
	2	188	218	238	260	280	281	302	324	323
38	1	18	39	560	61	82	103	123	141	164
	2	189	219	239	241	261	282	304	323	322
39	1	19	40	41	62	83	104	125	142	163
	2	188	220	221	242	262	283	324	322	321

Продолжение приложения

Варианты	Контроль- ная работа	Номера задач, относящихся к данному заданию								
		40	1	20	21	42	63	84	105	126
	2	189	202	225	243	265	300	305	321	340
41	1	1	23	44	65	85	106	127	145	166
	2	191	203	224	245	263	286	306	335	339
42	1	2	24	45	66	87	107	128	146	167
	2	192	204	225	246	266	287	307	336	338
43	1	3	25	46	67	88	108	129	147	168
	2	194	205	226	247	267	288	308	337	337
44	1	4	26	47	68	89	109	130	148	169
	2	194	206	227	248	268	284	309	338	336
45	1	5	27	48	69	90	110	131	149	171
	2	195	207	228	250	269	289	310	339	335

46	1	6	28	49	70	91	111	132	154	175
	2	196	208	229	249	270	290	311	340	334
47	1	7	29	50	71	92	112	133	155	176
	2	197	209	230	252	271	291	312	334	333
48	1	8	30	51	73	93	113	135	156	178
	2	198	210	231	251	273	292	315	333	332
49	1	9	31	52	74	94	114	136	157	179
	2	199	211	232	254	274	294	316	332	331
50	1	10	32	53	78	95	115	137	158	180
	2	181	203	221	251	276	295	301	331	330
51	1	12	34	56	72	99	116	122	159	169
	2	200	211	239	258	275	296	318	330	321
52	1	13	35	57	74	100	120	121	144	175
	2	182	212	234	252	276	291	317	329	322
53	1	12	36	58	80	85	102	123	160	161
	2	183	213	235	253	277	292	318	328	323
54	1	15	37	59	61	84	104	124	141	162
	2	184	214	236	254	279	294	319	327	324
55	1	16	38	60	62	83	105	125	142	163
	2	186	215	237	255	280	295	320	326	325
56	1	17	33	41	63	82	101	126	143	164
	2	187	216	238	256	278	296	301	325	326
57	1	18	40	42	61	81	102	127	144	165
	2	188	217	239	257	271	297	302	324	327
58	1	19	21	43	62	87	103	128	145	166
	2	189	218	240	258	272	298	303	323	328
59	1	20	22	41	63	88	104	129	146	167
	2	185	219	223	259	273	299	304	322	329

Продолжение приложения

Варианты	Контроль- ная работа	Номера задач, относящихся к данному заданию								
		60	1	1	24	42	64	89	105	130
	2	190	220	222	260	274	300	305	321	335
61	1	3	25	43	65	90	106	131	148	169
	2	191	201	221	250	275	281	301	330	336
62	1	4	26	44	66	91	107	132	149	170
	2	192	202	222	251	276	282	302	331	337
63	1	5	27	45	67	92	108	133	150	171
	2	193	203	223	252	277	283	303	332	338
64	1	6	28	46	68	93	109	134	151	172
	2	194	204	224	253	278	284	304	333	339
65	1	7	29	47	69	94	110	135	152	173
	2	195	205	225	254	279	285	305	334	340

66	1	8	30	48	70	95	111	136	153	174
	2	196	206	226	255	280	286	306	335	334
67	1	9	31	49	71	96	112	137	154	175
	2	197	207	227	256	261	287	307	336	333
68	1	10	32	50	72	97	113	138	155	176
	2	198	208	228	257	262	288	308	337	332
69	1	11	33	51	73	98	114	139	156	177
	2	199	209	229	258	263	289	309	338	331
70	1	12	34	52	74	99	115	140	157	178
	2	200	210	225	259	264	290	310	339	330
71	1	13	35	53	75	100	116	121	158	179
	2	181	211	230	260	265	291	311	340	321
72	1	14	36	54	76	86	117	122	159	180
	2	182	212	231	241	266	292	312	321	322
73	1	15	37	55	77	85	118	123	160	162
	2	153	213	232	242	267	293	313	322	323
74	1	16	38	56	78	84	119	124	141	161
	2	184	214	233	243	268	294	314	323	324
75	1	17	39	57	79	83	120	125	142	163
	2	185	215	234	244	269	295	315	324	325
76	1	18	40	58	80	82	101	126	143	164
	2	186	216	235	245	270	296	316	325	326
77	1	19	23	59	61	81	102	127	144	165
	2	187	217	236	246	271	297	317	326	327
78	1	20	21	60	62	100	103	128	145	166
	2	188	218	237	247	272	298	318	327	328
79	1	4	22	51	63	99	104	129	146	167
	2	189	219	239	248	273	300	319	328	329

Продолжение приложения

Варианты	Контроль- ная работа	Номера задач, относящихся к данному заданию								
		80	1	5	23	52	64	98	105	130
	2	190	220	240	249	274	281	320	329	321
81	1	6	24	53	65	97	106	131	148	169
	2	191	211	231	250	275	282	301	321	322
82	1	7	25	54	66	96	107	132	149	170
	2	192	212	232	251	276	283	302	322	323
83	1	8	26	55	67	95	108	133	150	171
	2	193	213	233	252	277	284	303	323	324
84	1	9	27	56	68	94	109	134	151	172
	2	194	214	234	253	278	285	304	324	325
85	1	10	28	57	69	93	110	135	152	173
	2	195	215	235	254	279	286	305	325	326

86	1	11	29	58	70	92	111	136	153	174
	2	196	216	236	255	280	287	306	325	327
87	1	12	30	59	71	91	112	137	154	175
	2	197	217	237	256	264	288	307	327	328
88	1	13	31	60	72	90	113	138	155	176
	2	198	218	238	257	265	289	308	328	329
89	1	14	32	41	73	89	114	139	156	177
	2	199	219	239	258	266	290	309	329	330
90	1	15	33	42	74	88	115	140	157	178
	2	200	220	240	259	267	291	310	330	331
91	1	16	34	43	75	87	116	131	158	179
	2	181	201	221	260	268	292	311	331	332
92	1	17	35	44	76	86	117	132	159	180
	2	182	202	222	241	269	293	312	332	333
93	1	18	36	45	77	85	118	133	160	161
	2	183	203	223	242	270	294	313	333	334
94	1	19	37	46	78	84	119	134	141	162
	2	184	204	224	243	261	295	314	334	335
95	1	20	38	47	79	83	120	135	142	163
	2	185	205	225	244	262	296	315	335	336
96	1	1	39	48	80	82	110	136	143	164
	2	186	206	226	245	263	297	316	336	337
97	1	2	40	49	61	81	111	137	144	165
	2	187	207	227	246	271	298	317	337	338
98	1	3	24	50	62	100	112	138	145	166
	2	188	208	228	247	272	299	318	338	339
99	1	4	25	51	63	99	113	139	146	167
	2	187	209	229	248	273	300	319	339	321
100	1	5	26	52	64	98	114	140	147	168
	2	190	210	230	249	274	281	320	340	340

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	3
Раздел 1. Основные химические понятия и стехиометрические законы	
1.1. Основные стехиометрические законы и расчеты по уравнениям реакций.....	4
1.2. Основные классы неорганических соединений.....	13
Раздел 2. Строение вещества	
2.1. Строение атома. Периодическая система элементов Д.И. Менделеева....	19
2.2. Химическая связь и строение простых молекул.....	26
2.3. Окислительно-восстановительные реакции.....	33
Раздел 3. Общие закономерности химических процессов	
3.1. Энергетика химических процессов.....	39
3.2. Химическая кинетика и равновесие.....	46

Раздел 4. Растворы. Дисперсные системы	
4.1. Способы выражения количественного состава растворов.....	55
4.2. Общие свойства растворов.....	61
4.3. Ионные реакции в водных растворах электролитов.....	66
4.4. Водородный показатель рН. Гидролиз солей.....	74
4.5. Гетерогенные дисперсные системы.....	80
Раздел 5. Электрохимические системы	
5.1. Электродные потенциалы и электродвижущие силы.....	86
5.2. Электролиз.....	92
5.3. Коррозия и защита металлов от коррозии.....	98
Раздел 6. Полимеры	
6.1. Методы получения, строение и свойства полимеров.....	105
Раздел 7. Химическая идентификация	
7.1. Качественный и количественный химический анализ.....	117
Заключение.....	125
Библиографический список	125
Приложение. Варианты контрольных заданий.....	126

Учебное издание

**ГАЛИНА ГЕОРГИЕВНА КРИВНЕВА
ЛАРИСА ГЕОРГИЕВНА БАРСУКОВА**

**ГАЛИНА ЮРЬЕВНА ВОСТРИКОВА
ОЛЬГА БОРИСОВНА КУКИНА
ОЛЬГА ВАЛЕНТИНОВНА СЛЕПЦОВА**

ХИМИЯ

учебное пособие для студентов заочной формы обучения
всех направлений подготовки бакалавров

Отпечатано в авторской
редакции

Подписано в печать . Формат 60x84 1/16. Уч.-изд. л. .
Усл.-печ. л. . Бумага писчая. Тираж 500 экз. Заказ № ____ .

Отпечатано: отдел оперативной полиграфии издательства
учебной литературы и учебно-методических пособий Воронежского ГАСУ
394006 Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84