

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

Казанский государственный
энергетический университет

Утверждено
учебным управлением КГЭУ

ХИМИЯ

ПРОГРАММА, МЕТОДИЧЕСКИЕ
УКАЗАНИЯ И КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

Для студентов-заочников
всех специальностей

Казань

2008

X-465
УДК 54

Химия. Программа, методические указания и контрольные задания.
Для студентов-заочников всех специальностей. Урядова Л.Ф.Иевлева Т.А.,
Заббарова Р.С., Кадырова Р.Г. - 3-е изд., перераб. и доп. Казань: Казан. гос.
энерг. ун-т, 2001.

Приведены общие рекомендации по работе над курсом, решение
типовых задач программы дисциплины, методические указания по изучению
курса "Химия", варианты контрольного задания.

ПРЕДИСЛОВИЕ

В общей системе наук химию относят к естественным наукам, так как она занимается изучением явлений и объектов природы. Химия по своей природе является фундаментальной наукой. В любой отрасли человеческой деятельности, связанной с какими-либо проявлениями материального мира, неизбежно приходится сталкиваться с фундаментальными свойствами различных веществ - их прочностью, способностью взаимодействовать с другими веществами, а также с их изменениями при данных условиях. Знание химии необходимо для освоения студентами-заочниками специальных дисциплин, основывающихся на курсе химии или использующих отдельные разделы курса.

Химическая подготовка современного специалиста заключается не в накоплении фактических сведений о свойствах различных материалов, не в запоминании существующих технологических рекомендаций, а в создании химического мышления, необходимого для плодотворной творческой деятельности инженера любой отрасли промышленности. Кроме того, будучи фундаментальной наукой, тесно связанной почти с любым проявлением наших контактов с материальным миром, химия представляет собой неотъемлемую часть общечеловеческой культуры. В процессе изучения химии формируется диалектико-материалистическое мировоззрение, вырабатывается научный взгляд на мир в целом.

Ниже приведена выписка из требований государственного образовательного стандарта к обязательному минимуму содержания основной образовательной программы подготовки специалистов по всем направлениям.

Индекс	Наименование дисциплин и их основные разделы	Всего часов
ЕН.Ф.04	Химия: химические системы: растворы, дисперсные системы, катализаторы и каталитические системы, полимеры и олигомеры; химическая термодинамика и кинетика: энергетика химических процессов, химическое и фазовое равновесие, скорость реакции и методы ее регулирования, колебательные реакции; реакционная способность веществ: химия и периодическая система элементов, кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства веществ, химическая связь, комплементарность; химическая идентификация: качественный и количественный анализ, аналитический сигнал, химический, физико-	150

	химический и физический анализ; химический практикум.	
--	---	--

ОБЩИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО РАБОТЕ НАД КУРСОМ ХИМИИ

Работа студента над курсом химии слагается из следующих элементов: самостоятельное изучение разделов и тем курса по учебникам и учебным пособиям с последующей самопроверкой и решением типовых задач; индивидуальные консультации (очные и письменные); решение контрольной работы; выполнение лабораторного практикума; посещение лекций; сдача зачета по лабораторному практикуму; сдача экзамена по всему курсу.

САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ РАБОТА С КНИГОЙ

Начинать изучение курса необходимо с рассмотрения его содержания по программе, затем приступить к рассмотрению отдельных тем. Сначала знакомятся с содержащимися в данной теме вопросами, их последовательностью, а затем уже приступают к изучению содержания темы. При первом чтении необходимо получить общее представление об излагаемых вопросах. При повторном чтении необходимо параллельно вести конспект, в который заносить все основные понятия и закономерности рассматриваемой темы, математические зависимости и их выводы; химические формулы и уравнения реакций, названия веществ и впервые встретившиеся термины с краткими пояснениями их сущности. По возможности старайтесь систематизировать материал, представляйте его в виде красочных графиков, схем, диаграмм, таблиц - это облегчает запоминание материала и позволяет легко восстановить его в памяти при повторном обращении. Не старайтесь наполнить конспект отдельными фактами и цифрами, их всегда можно отыскать в соответствующих справочных материалах. Вникайте в сущность того или иного вопроса - это способствует более глубокому и прочному усвоению материала.

Переходить к изучению новой темы следует только после полного изучения теоретических вопросов, выполнения самопроверки и решения задач по предыдущей теме.

САМОПРОВЕРКА

Закончив изучение темы, ответьте на вопросы для самопроверки, которые акцентируют внимание на наиболее важных вопросах темы. При этом старайтесь не пользоваться конспектом или учебником. Частое обращение к конспекту показывает недостаточное усвоение основных вопросов темы. Необходимость частого обращения к учебнику показывает неумение правильно конспектировать основные понятия и закономерности

темы. Внесите корректизы в конспект, который впоследствии поможет при повторении материала в период подготовки к экзамену.

ВЫПОЛНЕНИЕ УПРАЖНЕНИЙ И РЕШЕНИЕ ЗАДАЧ

Для более прочного усвоения теоретического материала после самопроверки необходимо выполнить упражнения и решить задачи по пройденной теме. Для этого по всем основным темам приводится литература, указываются страницы учебника и номера задач для решения. При этом, как правило, указываются примеры решения типовых задач.

КОНТРОЛЬНОЕ ЗАДАНИЕ

В процессе изучения курса химии студент должен выполнить контрольную работу, которая включает 20 вопросов и задач. Задачи контрольной работы необходимо выполнять по мере изучения соответствующих тем курса. Неудача при решении задач контрольной работы показывает, что тема не проработана или не решено достаточное количество задач по этой теме. Нужно вернуться к рассмотрению основных положений этой темы, еще раз внимательно разобрать решение типовых задач и прорешать предложенные задачи.

Контрольная работа должна выполняться самостоятельно, поскольку она является формой методической помощи студентам при изучении курса. Преподаватель-рецензент указывает студенту на недостатки в усвоении им материала курса, что позволяет устраниить эти недостатки к зачету и экзамену.

Таблица вариантов контрольного задания приведена в конце настоящего пособия.

КОНСУЛЬТАЦИИ

При возникновении затруднений при изучении теоретической части курса, поиске ответов на вопросы для самопроверки или решении задач следует обращаться за письменной или устной консультацией к преподавателю в институт. При этом необходимо точно указать вопрос, вызывающий затруднение, место в учебнике, где он разбирается.

ЛАБОРАТОРНЫЕ ЗАНЯТИЯ

Для более глубокого изучения химии, как науки, основанной на эксперименте, необходимо выполнить лабораторные работы и написать по этим лабораторным работам отчет, который предъявляется преподавателю при получении зачета.

ЛЕКЦИИ

В период установочной или лабораторно-экзаменационной сессии студентам читаются лекции обзорного характера, на которых проводится обзор наиболее важных тем и разделов курса, а также рассматриваются вопросы, недостаточно полно или точно освещенные в учебной литературе или вызывающие затруднения у большого числа студентов.

ЗАЧЕТ

Студенты сдают зачет после выполнения лабораторных работ. При сдаче зачета студент предъявляет лабораторный журнал с пометкой преподавателя о выполнении работ, предусмотренных планом. Для сдачи зачета необходимо изложить ход лабораторной работы, объяснить наблюдаемые явления, уметь составить уравнения происходящих реакций, сделать вывод из проделанных опытов.

ЭКЗАМЕН

К сдаче экзамена по химии допускаются студенты, имеющие одну засчитенную контрольную работу и зачет по лабораторному практикуму.

**ПРОГРАММА
ДИСЦИПЛИН "ХИМИЯ" И "ХИМИЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ
ХИМИЯ" ЦИКЛА ОБЩИХ МАТЕМАТИЧЕСКИХ И
ЕСТЕСТВЕННО-НАУЧНЫХ ДИСЦИПЛИН ЕН. Ф 04 УЧЕБНЫЕ
ПЛАНЫ ПОДГОТОВКИ СПЕЦИАЛИСТОВ ЗАОЧНОГО
ФАКУЛЬТЕТА КГЭУ**

Учебные планы по дисциплине "Химия" для направлений:

Специальность	Семестры	Экзамены	Контрольные работы	Часы учебных занятий				Самостоятельная работа
				Всего	Лекций	Лаб. раб	Кср	
140600. специальностей 140610.65; 140601.65								
ЗЭХП	1	1	1	150	8	8	1	133
ЗЭТ	1	1	1	150	8	8	1	133

080500. специальности 080502.65; 080507.65

ЗЭПТ	1	1	1	150	8	6	1	135
140100. специальности 140101.65; 140104.65; 140106.65								
ЗТ	1	1	1	150	8	8	1	133
ЗПТ	1	1	1	150	8	8	1	133
ЗЭАП	1	1	1	150	8	8	1	133
140200. специальности 140201.65; 140204.65; 140205.65; 140211.65.								
ЗЭС	1	1	1	100	8	8	1	83
ЗЭ	1	1	1	100	8	8	1	83
ЗЭП	1	1	1	100	8	8	1	83
220.300 специальности 220301.65								
ЗАТ	1	1	1	80	8	8	1	63
210100. специальности 210106.65								
ЗПЭ	1	1	1	150	8	8	1	133

Учебный план по дисциплине "Общая и неорганическая химия" для направления:

280200. специальности 280202.65								
ЗИЗ	1	1	1	255	8	8	1	238

***Учебные планы по дисциплине "Химия"**
(для студентов с сокращенным сроком обучения, имеющих среднее профессиональное образование) для направлений:

Специальность	Семестры	Экзамены	Контрольные работы	Часы учебных занятий				Самостоятельная работа
				Всего	Лекций	Лаб. раб	Кср	
080500. специальности 080502.65; 080507.65								
ЗЭПТу	1	1	1	150	4	4	1	141
140100. специальности 140101.65; 140104.65; 140106.65								
ЗТу	1	1	1	150	4	4	1	141
ЗПТу	1	1	1	150	4	4	1	141
ЗЭу	1	1	1	100	4	2	1	93
140200. специальности 140201.65; 140204.65; 140205.65; 140211.65.								
ЗЭПу	1	1	1	100	4	2	1	93

ЗЭСу	1	1	1	100	4	2	1	93
ЗЭПу	1	1	1	100	4	2	1	93
140.600 специальностей 140610.65;								
ЗЭХПу	1	1	1	150	4	2	1	143

*Учебный план по дисциплине "Общая и неорганическая химия"
(для студентов с сокращенным сроком обучения, имеющих среднне профессиональное образование) для направления:

280200. специальности 280202.65								
ЗИЗ	1	1	1	255	8	4	1	242

*Учебный план – в программе курсивом выделены разделы, которые переаттестовываются преподавателем во время установочной сессии.

2. САМОСТОЯТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ

Химия как раздел естествознания. Предмет химии. Значение химии в изучении природы и развитии техники. Основные понятия и законы химии.

РАЗДЕЛ I. СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

ТЕМА 1. СТРОЕНИЕ АТОМА. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА

Основные сведения о строении атома. Состав атомных ядер. Квантово-механическая модель атома. Квантовые числа. Типы электронных орбиталей. Принцип Паули. Правило Гунда. Строение многоэлектронных атомов. Периодическая система элементов Д.И.Менделеева. Периодическое изменение свойств химических элементов.

ТЕМА 2. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МОЛЕКУЛ. КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА

Образование химической связи. Энергия и длина связи. Основные виды химической связи. Метод валентных связей. Полярность и направленность ковалентной связи. Пространственная структура молекул. *Метод молекулярных орбиталей.* Донорно-акцепторный механизм образования связи. Водородная связь. Комплементарность. Строение простейших молекул. Понятие о силах межмолекулярного взаимодействия. Свойства веществ в различных состояниях. Строение кристаллов. Химическая связь в

твердых телах. *Металлы, полупроводники и диэлектрики.* Реальные кристаллы.

РАЗДЕЛ II. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

ТЕМА 3. ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ. ХИМИЧЕСКОЕ СРОДСТВО

Основные понятия и величины в химической термодинамике. Внутренняя энергия и энталпия системы. Энергетические эффекты химических реакций и фазовых превращений. Термохимические законы. Энталпия образования химических соединений. Термохимические расчеты. Энтропия. Направление и предел протекания процессов в изолированных системах. Энергия Гиббса и ее изменение при химических процессах.

ТЕМА 4. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И РАВНОВЕСИЕ

Скорость гомогенных и гетерогенных химических реакций. Зависимость скорости гомогенных химических реакций от концентрации (давления). Зависимость скорости химической реакции от температуры. Энергия активации. Уравнение Аррениуса. Химическое равновесие в гомогенных и гетерогенных реакциях. Константа равновесия. Фазовые равновесия. Правило фаз. Адсорбционное равновесие. *Основы учения о катализе. Механизм гомогенного и гетерогенного катализа.*

РАЗДЕЛ III. РАСТВОРЫ И ДРУГИЕ ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

ТЕМА 5. ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАСТВОРОВ И ДРУГИХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Общие понятия о дисперсных системах и растворах. *Классификация гетерогенных дисперсных систем.* Способы выражения состава растворов. Растворимость. *Физико-химическая теория растворов Д.И. Менделеева.* Термодинамика растворения и свойства истинных растворов. Изменение энталпии и энтропии при растворении.

Основные свойства растворов неэлектролитов.

ТЕМА 6. ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Электролитическая диссоциация. Сильные и слабые электролиты. Степень и константа диссоциации. Электролитическая диссоциация воды. Водородный показатель. Свойства растворов электролитов. Активность ионов в растворе. Малорастворимые электролиты. Произведение растворимости. Смещение равновесия в водных растворах электролитов. Гидролиз солей. Теории кислот и оснований. *Понятие о коллоидных*

растворах. Структура и свойства коллоидных растворов. Устойчивость и коагуляция коллоидных систем.

РАЗДЕЛ IV. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ. КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ

ТЕМА 7. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Понятие о степени окисления элементов в соединениях. Окислительно-восстановительные реакции, их классификация. Важнейшие окислители и восстановители. Способы составления уравнений окислительно-восстановительных реакций. Направление протекания окислительно-восстановительных реакций.

ТЕМА 8. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Электродные потенциалы и электродвижущие силы. Ряд стандартных потенциалов. Типы электродов и зависимость их равновесных потенциалов от активности потенциал-определяющих ионов в растворах электролитов. Электрохимическая и концентрационная поляризация.

Гальванические элементы. Определение электродвижущей силы гальванических элементов.

Электролиз расплавов и растворов электролитов. *Сущность процесса электролиза. Электролиз с нерастворимыми и растворимыми анодами. Законы Фарадея. Применение электролиза для проведения процессов окисления и восстановления.*

ТЕМА 9. КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ

Основные виды коррозии. Классификация коррозионных процессов. Химическая коррозия. Электрохимическая коррозия. Коррозионная устойчивость металлов в различных средах. Методы защиты металлов от коррозии.

РАЗДЕЛ V. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

ТЕМА 10. ПРОСТЫЕ ВЕЩЕСТВА И ДВОЙНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. КРАТКИЙ ОБЗОР ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ S- И P-ЭЛЕМЕНТОВ

Простые вещества. Металлы и сплавы. *Основы физико-химического анализа. Двойные соединения. Свойства металлов главных подгрупп I и II группы. Свойства p-элементов III-VII групп периодической системы.*

ТЕМА 11. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Структура комплексных соединений. Комплексообразователи и лиганды. Номенклатура и классификация комплексных соединений. Устойчивость комплексных соединений.

ТЕМА 12. ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Классификация и изомерия органических соединений. Номенклатура органических соединений. Природа химической связи в органических соединениях. Углеводороды. Основные свойства углеводородов. Производные углеводородов.

РАЗДЕЛ VI. СПЕЦИАЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ХИМИИ

ТЕМА 13. ХИМИЯ КОНСТРУКЦИОННЫХ И ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Свойства переходных металлов III-VII групп. Свойства переходных металлов VIII группы. Свойства d-элементов I и II группы. Химия полупроводниковых материалов.

ТЕМА 14. ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В ЭНЕРГЕТИКЕ

Полимеры и олигомеры. Методы получения полимеров. Строение и свойства полимеров. Применение полимерных материалов в энергетике.

ТЕМА 15. ХИМИЯ ВОДЫ И ТОПЛИВА. ХИМИЯ И ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Строение и свойства воды. Природные и сточные воды. Основные методы очистки воды. Состав и свойства органического топлива. Экологические проблемы общества. Охрана водного и воздушного бассейнов.

ТЕМА 16. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ЭНЕРГЕТИКЕ, ЭЛЕКТРОНИКЕ И АВТОМАТИКЕ

Химические источники тока. Электрохимические энергоустановки. Электрохимические преобразователи (хемотроны). Электрохимическая анодная обработка металлов и сплавов. Получение и свойства гальваникопокрытий.

ТЕМА 17. ХИМИЧЕСКАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ И АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВА

Качественный и количественный анализ. Аналитический сигнал. Химический, физико-химический и физический анализ.

3. СОДЕРЖАНИЕ ЛЕКЦИЙ

Лекция 1. Обзорная лекция по разделу “Строение вещества”(2 часа).

Лекция 2. Обзорная лекция по разделу “Основные закономерности химических реакций” (2 часа).

Лекция 3. Обзорная лекция по разделу “Растворы и другие дисперсные системы” (2 часа).

Лекция 4. Обзорная лекция по разделу “Окислительно-восстановительные и электрохимические процессы. Коррозия и защита металлов” (2 часа).

4. СОДЕРЖАНИЕ ЛАБОРАТОРНЫХ ЗАНЯТИЙ

Лабораторная работа 1. Концентрация растворов (4 часа).

Лабораторная работа 2. Электродвижущие силы и напряжение гальванических элементов (4 часа).

5. ЛИТЕРАТУРА

Основная

1. Н.В. Коровин. Общая химия. М: Высшая школа, 2005.
2. А.И. Бережной, И.В. Росин, Л.Д. Томина. Химия. М.: Высшая школа, 2005.
3. Л.Ф. Урядова, Н.Д. Чичирова. Химия. Учебно – практическое пособие. Казань: КГЭУ, 2002.
4. Н.В. Коровин, Э.И. Мингуллина, Н.Г. Рыжова. Лабораторные работы по химии. М.: Высшая школа, 2001.

Дополнительная

5. Курс общей химии. Под ред. проф. Н.В. Коровина. М.: Высшая школа, 1990.
6. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия М.: высшая школа, 2002.
7. Т.И. Дробашева. Общая химия, Ростов н/Д: Феникс, 2004 год.

8. Карапетьянц М.Х. Общая и неорганическая химия. М.: химия, 2000.
9. Коруков Н.Г. общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа 2004.
10. Некрасов Б.В. Основы общей химии СПБ.: Лань, 2003.
11. Гольбрайх З.Е. Сборник задач и упражнений по химии. М.:АСТ, 2004.
12. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии. М.: Интеграл–пресс, 2007.
13. Чичиров А.А. Методические указания к выполнению расчетных заданий по курсу «Общая и неорганическая химия» Казань: КГЭУ, 2003.
14. Тестовые задания по общей и неорганической химии с решениями и ответами Р.А.Лидин М.: Бином. Лабораторные знания, 2004.
15. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1991.
16. Краткий справочник физико–химических величин / под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономарева. Л.: Химия, 1983.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ИЗУЧЕНИЮ КУРСА "ХИМИЯ"

Программа курса состоит из введения и шести разделов, которые разбиты на 17 тем. Ниже по каждой теме приводятся ссылки на литературу с указанием глав и параграфов, в которых излагается данная тема, а также страниц учебника и номеров вопросов и задач для самостоятельного решения. Номер учебника, указанный в квадратных скобках, соответствует его номеру в списке литературы. Далее приводятся вопросы для самопроверки, на которые следует отвечать после изучения каждой темы. В завершение приводится перечень знаний и умений, которыми должен обладать студент после теоретического изучения учебника, проработки вопросов и решения задач по указанной теме.

ВВЕДЕНИЕ

Литература. [1], § 1, 2,3;
[2], гл. 1;
[3], с.13-15; вопросы и задачи: с.115 - 117, № 1-1 – 1-40;
[5], примеры решения задач: с.180, № 1, 2; контрольные вопросы и задачи: с.182, №1-6.

Вопросы для самопроверки

1. Укажите место химии среди наук.
2. Что изучает химия?
3. Почему химию относят к фундаментальным наукам?

4. Дайте определения понятиям: материя, вещество, поле, атом, химический элемент, молекула.
5. Дайте определение единице количества вещества.
6. Что называют количеством вещества эквивалента, молярной массой эквивалента?
7. Как вычисляют молярную массу эквивалента элемента и сложного вещества.
8. Перечислите и сформулируйте основные законы химии.

Должен знать: основные понятия химии: атом, химический элемент, молекула, единица количества вещества моль, количество вещества эквивалента элемента и сложного вещества; основные законы химии: закон сохранения и взаимосвязи массы и энергии, закон постоянства состава, закон кратных отношений, закон эквивалентов, закон Авогадро.

Должен уметь: определять молярные массы различных веществ; вычислять молярные массы эквивалентов элементов и сложных веществ; проводить расчеты по уравнениям химических реакций; проводить расчеты, основанные на законе Авогадро и законе эквивалентов.

ТЕМА 1. СТРОЕНИЕ АТОМА. ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

Литература. [1], гл. I, § 1.1-1.5; вопросы для самоконтроля: с.34, №1.7-1.10; контрольные вопросы и задачи: с. 30-31, № 1-30.
[2], гл. II, § 2.1; гл. III;
[3], с. 16-28; вопросы и задачи: с. 118-123, № 2-1 – 2 – 90;
[5], гл.I, контрольные вопросы и задачи: с. 30-31, № 1-30.

Вопросы для самопроверки

1. Перечислите основные этапы в изучении строения атома.
2. Опишите современную квантово-механическую модель строения атома.
3. Дайте определение понятию "изотоп".
4. В чем сущность двойственной корпускулярно-волновой природы электрона?
5. Каков смысл понятий: атомная орбиталь; электронное облако?
6. Охарактеризуйте четыре квантовых числа, которые описывают состояние электрона в атоме.
7. Сформулируйте принцип Паули; правила Клечковского; правило Гунда.
8. Приведите последовательность заполнения электронами уровней и подуровней.

9. Дайте современную формулировку периодического закона Д.И. Менделеева.

10. Опишите строение периодической системы Д.И. Менделеева.

11. Какие элементы периодической системы относятся к *s*-, *p*-, *d*-, *f*-элементам?

Должен знать: современные представления о строении атомов; связь между электронным строением атома и его положением в периодической системе элементов; строение периодической системы; физический смысл периодического закона.

Должен уметь: описывать электронное строение атомов химических элементов и основные свойства по их положению в периодической системе элементов; объяснять периодичность в изменении свойств химических элементов.

ТЕМА 2. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МОЛЕКУЛ. КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА

Литература. [1], гл. II, § 2.1-2.5; гл. III, § 3.1-3.3; гл. IV, § 4.1-4.4 контрольные вопросы: с.48, № 2.4 - 2.7; с.56, № 2.10; с.61, № 2.14, 2.15;

[2], гл. IV, § 4.1 - 4.3;

[3], с. 29-43; вопросы и задачи: с. 124 – 127, № 3-1 – 3-60;

Вопросы для самопроверки

1. Перечислите основные виды химической связи.

2. Каков механизм образования ковалентной связи с позиций метода валентных связей?

3. Перечислите свойства ковалентной связи.

4. Что такое гибридизация атомных орбиталей?

5. Дайте определение σ - и π -связям. Какие электроны могут образовывать эти связи?

6. Изложите сущность метода молекулярных орбиталей.

7. Каковы основные свойства ионной связи?

8. Опишите механизм образования водородной связи.

9. Какие силы межмолекулярного взаимодействия называют дисперсионными, ориентационными и индукционными?

10. Опишите особенности металлической связи.

Должен знать: характеристики и механизм образования ковалентной, ионной, водородной и металлической связи; основные положения метода валентных связей, метода молекулярных орбиталей, теории гибридизации; основные характеристики и особенности водородной связи.

Должен уметь: предсказывать возможную валентность элементов по их электронной конфигурации; описывать химическую связь в простейших молекулах в рамках метода валентных связей (с использованием теории гибридизации атомных орбиталей) и метода молекулярных орбиталей; определять, какой тип кристалла (атомный, молекулярный, ионный, ковалентный или металлический) должно образовывать то или иное химическое вещество; объяснять особенности свойств металлов наличием в них металлической связи.

ТЕМА 3. ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ. ХИМИЧЕСКОЕ СРОДСТВО

Литература. [1], гл. V, § 5.1-5.4; с. 122, № 5.1.-5.9.; с.130, № 5.10. – 5.19; с. 135, № 5.20. – 5.26; с. 142 №5.27. – 5.33;

[2], гл. V;

[3], с. 44-53; вопросы и задачи: с. 128 - 135, № 4-1 – 4-120;

[5], контрольные вопросы и задачи: с. 106-107, № 1-30.

Вопросы для самопроверки

1. Что изучает химическая термодинамика?
2. Как называется раздел термодинамики, изучающий тепловые эффекты химических реакций?
3. Дайте определение понятию "функция состояния". Приведите примеры.
4. Сформулируйте закон Гесса и следствия из него.
5. Дайте определение экзо- и эндотермическим процессам.
6. Какие процессы называются самопроизвольными и несамопроизвольными?
7. Что такое энтропия? Как она изменяется в различных процессах?
8. Что такое энергия Гиббса или изобарно-изотермический потенциал?
9. Что является мерой химического сродства?

Должен знать: определение понятия "функция состояния системы", формулировки первого и второго законов термодинамики, закона Гесса; понятие энталпии, энтропии и характер их изменения в различных процессах.

Должен уметь: по величинам стандартных энталпий образования веществ рассчитывать тепловой эффект химической реакции; рассчитывать изменение энтропии и энергии Гиббса химической реакции при стандартных условиях и определять, является ли рассматриваемый процесс самопроизвольным в прямом направлении.

ТЕМА 4. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И РАВНОВЕСИЕ

Литература. [1], гл. V, § 5.5; гл.V, § 6.1 – 6.3; гл. VII, § 7.1. – 7.3; § 7.5; примеры решения задач: с. 145, № 2; вопросы и задачи для самоконтроля: с. 176, № 7.1 – 7.8; с. 182, № 7.9 – 7.14;
[2], гл. VI;
[3], с. 54-65; вопросы и задачи: с. 136-150, № 5-1 – 6-70;
[5], гл. V с. 140 – 149 контрольные вопросы и задачи: с. 143-144,
№ 1 – 30.

Вопросы для самопроверки

1. Что называется скоростью химической реакции?
2. Какие факторы влияют на скорость химической реакции?
3. Сформулируйте закон действия масс.
4. Что называется константой скорости реакции и от каких факторов она зависит?
5. Что такое молекулярность и порядок реакции.
6. Как и почему изменяется скорость химической реакции при изменении температуры?
7. Что называют энергией активации?
8. От каких факторов зависит скорость химической реакции в гетерогенных системах?
9. Какие реакции называются обратимыми?
10. Какое состояние обратимой реакции называется химическим равновесием?
11. Каков физический смысл константы химического равновесия и от каких факторов она зависит?
12. Что называется адсорбцией?
13. Как влияет изменение температуры на количество адсорбируемого вещества?
14. Как влияет катализатор на скорость химической реакции?
15. В чем сущность гомогенного и гетерогенного катализа?
16. Как влияют катализаторы на величину энергии активации?
17. Как влияют катализаторы на химическое равновесие?

Должен знать: определение понятия скорости гомогенной и гетерогенной химической реакции; характер влияния различных факторов на скорость химической реакции; физический смысл константы скорости химической реакции; закон действия масс; характер влияния температуры на скорость химической реакции; уравнение Аррениуса; условия химического равновесия; физический смысл константы равновесия и факторы, от которых

она зависит; понятие адсорбции и десорбции; характер влияния температуры на процесс адсорбции; сущность гомогенного и гетерогенного катализа; характер влияния катализатора на энергию активации и на положение химического равновесия.

Должен уметь: выражать скорость реакции через изменение концентрации реагентов; вычислять скорость, константу скорости или концентрацию реагента по заданному уравнению скорости и заданным значениям двух из этих переменных; определять энергию активации по данным о зависимости константы скорости от температуры (уравнение Аррениуса); записывать выражение для константы равновесия реакции по полному уравнению реакции; производить численное вычисление константы равновесия по заданным равновесным концентрациям (или давлениям) реагентов и продуктов либо по исходным и равновесным концентрациям участников реакции; объяснять направление смещения положения химического равновесия при изменении температуры, давления и концентрации реагентов; объяснить принцип действия катализатора.

ТЕМА 5. ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАСТВОРОВ И ДРУГИХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Литература. [1], гл. VIII, § 8.1.-8.3; задачи для самоконтроля: с.208, № 8.1 – 8.3;

[2], гл. 7, § 7.1-7.3.

[3], с. 66-78; вопросы и задачи: с. 151-154, № 7-1 – 7-60;

[5], гл. VI, контрольные вопросы и задачи: с. 182-184, № 7-30.

Вопросы для самопроверки

1. Какие дисперсные системы называются растворами?
2. Какие растворы называются газовыми, жидкими, твердыми?
Приведите примеры.
3. Что называется концентрацией раствора?
4. Каковы способы выражения концентрации раствора?
5. Назовите основные положения физико-химической теории растворов Д.И.Менделеева.
6. От каких факторов зависит растворимость различных веществ?
7. Сформулируйте закон Рауля.
8. Почему растворы кипят при более высокой и замерзают при более низкой температуре, чем чистые растворители?
9. Какие величины называются эбулиоскопической и криоскопической константами?
10. Что называется осмотическим давлением, от каких факторов оно зависит?

11. Какова формулировка закона Вант-Гоффа?
12. Как изменяются энタルпия и энтропия системы при растворении?

Должен знать: классификацию дисперсных систем; основные положения физико-химической теории растворов Д.И.Менделеева; способы выражения концентрации растворов; закон Рауля; закон Вант-Гоффа; изменение энталпии и энтропии при растворении; отличие свойств реальных растворов от свойств идеальных растворов.

Должен уметь: вычислять концентрацию растворов: массовую долю, молярность, моляльность, нормальность, мольную долю; переводить концентрацию раствора, заданную в одной из единиц измерения концентрации в любую другую; описывать процесс растворения и характер изменения энталпии и энтропии в этом процессе; объяснять причины влияния давления и температуры на растворимость газов; описывать влияние растворенного вещества на давление паров растворителя; определять молекулярную массу растворенного вещества по данным о влиянии известной концентрации растворенного вещества на повышение температуры кипения, понижение температуры замерзания, осмотическое давление.

ТЕМА 6. ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Литература. [1], гл. VIII, § 8.4-8.7; задачи для самоконтроля: с. 224, №8.10 – 8.12; с. 231, № 8.13, 8.14;

[2], гл. 7, § 7.4-7.7;

[3], с. 79-88; вопросы и задачи: с. 160-167, № 9-1 – 9-117;

[5], гл. VI, примеры решения задач: с. 181-182, примеры № 5, 6; контрольные вопросы и задачи: с. 184, № 31-60.

Вопросы для самопроверки

1. Какие вещества называются электролитами?
2. Что такое электролитическая диссоциация?
3. Что называется степенью электролитической диссоциации?
4. Чем отличаются сильные электролиты от слабых?
5. Как зависит степень электролитической диссоциации от концентрации раствора?
6. Что такое константа диссоциации?
7. Какова взаимосвязь между степенью диссоциации и константой диссоциации слабого электролита?
8. Что называется ионным произведением воды?
9. Что называется водородным показателем?
10. Каково значение pH в нейтральной, кислой, щелочной средах?

11. Что называется произведением растворимости труднорастворимого электролита?
12. Что называется гидролизом?
13. В какую сторону смещается равновесие реакции гидролиза соли при разбавлении раствора? при нагревании раствора? Ответ объясните.
14. Дайте определение понятиям “активность”, “коэффициент активности”.
15. Какие растворы называют коллоидными?
16. Чем определяется устойчивость коллоидных растворов?

Должен знать: основные положения теории электролитической диссоциации; понятия степени диссоциации, константы диссоциации, сильного и слабого электролита, ионного произведения воды, водородного показателя pH, активности и коэффициента активности; понятие произведения растворимости малорастворимых электролитов; сущность процесса гидролиза солей; основы теории кислот и оснований.

Должен уметь: записывать уравнения электролитической диссоциации и выражение для константы диссоциации электролита; рассчитывать водородный показатель pH по заданным концентрациям H⁺ и OH⁻ и наоборот; рассчитывать степень диссоциации слабого электролита по данным о концентрации и значению константы диссоциации этого электролита; рассчитывать активность ионов в растворе; вычислять произведение растворимости для малорастворимого электролита и делать вывод об условиях выпадения осадка этого электролита; записывать ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей и объяснять, какими свойствами, кислыми, основными или нейтральными, должен обладать водный раствор конкретной соли.

ТЕМА 7. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Литература. [1], гл. IX, § 9.1; задачи для самоконтроля: с. 259, № 9.1;
[2], гл. VIII;
[3], с. 89-97; вопросы и задачи: с. 168-173, № 10-1 – 10-120;
[5], гл. VII, контрольные вопросы и задачи: с. 216-218, № 1-20.

Вопросы для самопроверки

1. Какие реакции называются окислительно-восстановительными и чем они отличаются от обменных реакций?
2. Что называется степенью окисления или окислительным числом атома?

3. Какие вещества называются окислителями и какие восстановителями?

4. Какие элементы периодической системы Д.И. Менделеева обладают наиболее сильными окислительными и восстановительными свойствами?

5. Назовите наиболее часто применяемые окислители и восстановители.

6. Приведите классификацию окислительно-восстановительных реакций.

7. Каковы основные этапы метода электронного баланса при составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций?

8. Каким образом можно предсказать вероятность протекания окислительно-восстановительной реакции?

Должен знать: правила определения степени окисления элементов; сущность процессов окисления и восстановления; основные виды окислительно-восстановительных реакций; важнейшие окислители и восстановители.

Должен уметь: определять степени окисления элементов в соединениях и отличать окислительно-восстановительные реакции от обменных; описывать окислительно-восстановительную способность элементов и их соединений по их положению в периодической системе элементов; составлять и уравнивать окислительно-восстановительные реакции методом электронного баланса; определять направление протекания окислительно-восстановительных реакций по величине изменения энергии Гиббса ΔG .

ТЕМА 8. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Литература. [1], гл. IX, § 9.2-9.7; задачи для самоконтроля: с. 275, № 9.10 – 9.12;

[2], гл. IX, § 9.1-9.3;

[3], с. 98-106; вопросы и задачи: с. 174-180, № 11-1 – 11-90;

[5], гл. VII, примеры решения задач: с. 213 – 216; контрольные вопросы и задачи: с. 218-223, № 21-90.

Вопросы для самопроверки

1. Что называется стандартным электродным потенциалом?
2. Как устроен стандартный водородный электрод?
3. Какие факторы влияют на потенциал металлического электрода?
4. Что такое ряд напряжений металлов? Каков принцип его построения?
5. Что называется гальваническим элементом?
6. Какие реакции протекают при работе гальванического элемента?

7. Как определить электродвижущую силу гальванического элемента?
8. Изложите сущность процесса электролиза расплавов и растворов солей.
9. Какова последовательность электродных процессов на катоде электролизера?
10. Какова последовательность электродных процессов на аноде электролизера?
11. Что такое выход по току и от каких факторов он зависит?
12. Приведите формулировки законов Фарадея.

Должен знать: понятие стандартного электродного потенциала; устройство водородного электрода; принцип работы гальванического элемента; уравнение Нернста; сущность процесса электролиза расплавов и

растворов электролитов; последовательность восстановления катионов на катоде и окисления анионов на аноде; законы Фарадея.

Должен уметь: вычислять электродные потенциалы при нестандартных условиях; составлять схему гальванических элементов с указанием анода, катода и направления движения электронов; вычислять ЭДС гальванического элемента, в том числе и для нестандартных условий; составлять схемы процесса электролиза расплавов и растворов электролитов с нерастворимыми и растворимыми электродами; проводить расчеты количества вещества, образующегося при электролизе, времени электролиза или силы тока с использованием законов Фарадея.

ТЕМА 9. КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ

Литература. [1], гл. XI, § 10.1-10.4; задачи для самоконтроля: с. 327, № 10.4. – 10.10; с.337, № 10.11 – 10.15;

[2], гл. IX, § 9.4;

[3], с. 107-112; вопросы и задачи: с. 181-182, № 12-1 – 12-30;

[5], гл. VIII, контрольные вопросы и задачи: с. 242-243, № 1-30.

Вопросы для самопроверки

1. Что называется коррозией металлов?
2. Какие виды коррозии вы знаете?
3. В чем сущность химической и электрохимической коррозии металлов?
4. В чем отличие электрохимической коррозии от химической?
5. Каковы причины возникновения коррозионных микрогальванических элементов?
6. Охарактеризуйте анодный и катодный процессы при электрохимической коррозии.

7. Какие существуют методы защиты от коррозии?

8. Приведите примеры и объясните сущность анодной и катодной защиты металлов.

Должен знать: сущность процессов химической и электрохимической коррозии металлов; причины, вызывающие и ускоряющие коррозионные процессы; методы защиты металлов от коррозии, их сущность.

Должен уметь: предвидеть коррозионную стойкость металла по величине его электродного потенциала и характеру среды; описывать анодный и катодный процессы при коррозии с водородной и кислородной деполяризацией; определять, анодным или катодным является покрытие на основном металле и объяснять механизм защиты от коррозии.

ТЕМА 10. ПРОСТЫЕ ВЕЩЕСТВА И ДВОЙНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. КРАТКИЙ ОБЗОР ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ S - И P - ЭЛЕМЕНТОВ

Литература. [1], гл. XI, § 11.1-11.6; контрольные вопросы и задачи для самоконтроля: с. 361, № 11.21 – 11.26; с. 365: № 11.27 – 11.30;-

286, № 1-30.

[5], гл. IX, контрольные вопросы и задачи с. 285 – 286, № 1.30.

[7], гл. IV, § 4.1, с.101 – 108; § 4.2, с. 126 – 135.

Вопросы для самопроверки

1. Какие вещества называются простыми?

2. Дайте определение явлению аллотропии.

3. Что такое полиморфизм?

4. Перечислите характерные особенности металлов и сплавов.

5. Что лежит в основе физико-химического анализа?

6. Какие соединения называются двойными?

7. Перечислите и охарактеризуйте наиболее важные двойные соединения.

8. Как и почему изменяются свойства s-металлов I и II групп по мере увеличения порядкового номера?

9. Напишите в общем виде электронные формулы p-элементов III - VII групп; какую валентность в невозбужденном и возбужденном состояниях проявляют эти элементы?

10. Перечислите основные свойства p-элементов III-VII групп периодической системы элементов.

Должен знать: определение понятий: простое вещество, аллотропия, полиморфизм; характерные особенности металлов и сплавов; основные свойства двойных соединений: гидридов, оксидов, сульфидов, галогенидов, нитридов, карбидов; основные свойства *s*-металлов I и II групп и *p*-элементов III-VII групп периодической системы.

Должен уметь: разбираться в основах физико-химического анализа; записывать электронные формулы *s*-элементов I и II групп и *p*-элементов III-VII групп и пояснить проявляемые ими валентности; объяснять, какие свойства *p*-элементов позволяют использовать их в качестве конструкционных, электротехнических и полупроводниковых материалов.

ТЕМА 11. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Литература. [1], гл. III, § 3.3-3.4; контрольные вопросы и задачи для самоконтроля: с. 82, № 3.10 – 3.13;
с. 295-297.

[2], гл. IV, § 4.3; гл. VII, § 7.4;

[5], гл. X, контрольные вопросы и задачи: с. 295-297 № 1.30

Вопросы для самопроверки

1. Какие соединения называются комплексными?
2. Что такое комплексообразователь?
3. Для каких элементов периодической системы Д.И. Менделеева характерно образование комплексных соединений?
4. Что называют координационным числом комплексообразователя?
5. Что такое лиганда? Какие виды лигандов вы знаете?
6. На какие классы подразделяются комплексные соединения?
7. Как происходит электролитическая диссоциация комплексных соединений?
8. Что называют константой нестабильности комплексного иона?

Должен знать: строение комплексных соединений в соответствии с координационной теорией Вернера; номенклатуру и классификацию комплексных соединений; как ведут себя комплексные соединения в водных растворах.

Должен уметь: указывать внешнюю и внутреннюю сферы комплексного соединения, ион-комплексообразователь и его заряд, лиганды, координационное число; называть комплексное соединение; записывать уравнение электролитической диссоциации и выражение для константы нестабильности комплексного иона; объяснять механизм образования химических связей в комплексных соединениях.

ТЕМА 12. ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Литература. [1], гл. XIII, § 13.1-13.3;

[5], гл. XI, контрольные вопросы и задачи: с. 311, № 1-15;

[7], гл. VI, § 6.2; 6.3, с. 382-414.

Вопросы для самопроверки

1. Изложите основные положения теории химического строения органических соединений А.М.Бутлерова.

2. Какие соединения называются изомерами?

3. Какие виды изомерии вы знаете?

4. Проведите классификацию органических соединений.

5. Какие органические соединения называются углеводородами?

6. На какие классы подразделяются углеводороды?

7. Какова природа химических связей в различных углеводородах?

8. Какие функциональные производные углеводородов вы знаете?

9. Перечислите наиболее важные свойства производных углеводородов.

Должен знать: основные положения теории химического строения органических соединений А.М.Бутлерова; принципы классификации и номенклатуры органических соединений; природу одинарных, кратных и ароматических связей; основные свойства углеводородов и их функциональных производных.

Должен уметь: классифицировать и называть органические соединения в соответствии с международными правилами; показывать строение изомеров и определять вид изомерии; описывать основные свойства углеводородов различных классов: алканов, алкенов, алкинов, ароматических и алициклических углеводородов; объяснять влияние функциональных групп в производных углеводородов на их свойства.

ТЕМА 13. ХИМИЯ КОНСТРУКЦИОННЫХ И ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Литература. [1], гл. IX, § 11.7-11.9;

[5], гл. XII, контрольные вопросы и задачи: с. 349, № 1-30;

[7], гл. IX, § 4.3., с. 213.

Вопросы для самопроверки

1. Какие элементы называются переходными?

2. Каковы особенности электронного строения переходных элементов?

3. Напишите в общем виде электронные формулы переходных элементов и укажите возможные валентности элементов.

4. Какие свойства переходных металлов позволяют использовать их в качестве конструкционных и электротехнических материалов?

5. Какими общими свойствами обладают полупроводниковые материалы?

Должен знать: особенности электронного строения переходных металлов; основные физические и химические свойства *d*-металлов; причины наличия полупроводниковых свойств у простых веществ и соединений химических элементов.

Должен уметь: записывать электронные формулы *d*-металлов и объяснять их валентные возможности; связывать особенности физических и химических свойств *d*-металлов с их использованием в качестве конструкционных и электротехнических материалов.

ТЕМА 14. ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В ЭНЕРГЕТИКЕ

Литература. [1], гл. XIV, § 14.1-14.4

[5], гл. XIII, контрольные вопросы и задачи: с. 369, № 1-22;

[7], гл. XI, § 6.4; 6.5, с. 417-434.

Вопросы для самопроверки

1. Дайте определение понятиям полимеры и олигомеры.
2. Какие методы получения полимеров вы знаете?
3. Дайте определение реакции полимеризации.
4. Каковы отличительные особенности реакции поликонденсации?
5. Какую форму и структуру могут иметь макромолекулы полимеров?
6. От чего зависят химические свойства полимеров?
7. Чем определяются механические и электрические свойства полимеров?
8. Перечислите области применения полимерных материалов в энергетике.

Должен знать: отличительные особенности реакции полимеризации и реакции поликонденсации; соотношение между строением полимеров и их свойствами; какие материалы получают на основе полимеров и как их используют в энергетике.

Должен уметь: записывать схемы реакций получения наиболее широко используемых полимерных материалов; проводить связь между строением полимеров и их химическими, механическими и электрическими свойствами.

ТЕМА 15. ХИМИЯ ВОДЫ И ТОПЛИВА. ХИМИЯ И ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Литература. [1], гл. XII, § 12.3; гл. XIII, § 13.4; гл. XV, § 15.1.-15.4.

[5], гл. XIV, § 14.1. – 14.7; контрольные задачи: с. 397, № 1-31;

[7], гл. VI, § 6.2, с. 382.

Вопросы для самопроверки

1. Опишите строение молекулы воды.
2. Какова роль воды в природе и технике?
3. Опишите химические и физические свойства воды.
4. Приведите причины существенного отличия свойств воды от свойств водородных соединений других элементов VI группы.
5. Охарактеризуйте состав природных вод.
6. Что такое жесткость воды?
7. Чем определяется щелочность воды?
8. Как определяют окисляемость воды?
9. Перечислите основные методы очистки воды.
10. Как удаляют кислород из воды?
11. Каким образом умягчают воду?
12. В чем заключается сущность ионного обмена?
13. Как химически обессоливают воду?
14. Как электрохимическим методом удаляют ионные примеси из воды?
15. Какие виды топлива вы знаете?
16. Как рассчитать теплоту сгорания топлива?
17. Назовите способы обработки твердого топлива.
18. Опишите состав нефти.
19. Приведите состав природного газового топлива.
20. Перечислите основные отрасли, использующие топливо.
21. Назовите основные причины загрязнения водного и воздушного бассейнов энергетическими агрегатами.
22. Назовите основные способы снижения вредных выбросов энергетических агрегатов.

Должен знать: химические и физические свойства воды; состав природных вод; понятие жесткости, щелочности, окисляемости воды; основные методы очистки воды: деаэрация, умягчение, ионный обмен,

химическое обессоливание, электродиализ; состав топлива и способы его переработки; экологические проблемы общества и пути их решения.

Должен уметь: описывать строение молекулы воды и объяснять причины её аномальных свойств; рассчитывать жесткость воды и её изменение после умягчения и обессоливания; рассчитывать теплоту сгорания топлива; описывать сущность процессов, происходящих при обработке твердых и жидкых топлив.

ТЕМА 16. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ЭНЕРГЕТИКЕ, ЭЛЕКТРОНИКЕ И АВТОМАТИКЕ

Литература. [1], гл. IX, § 9.8; примеры решения задач: с. 427-

[2], гл. IX, § 9.2;

[5], гл. XVI, контрольные вопросы и задачи: с. 428-430, № 1-30.

Вопросы для самопроверки

1. Каков принцип действия химических источников тока?
2. Какие устройства называются топливными элементами?
3. Какие устройства называются аккумуляторами?
4. Какие факторы определяют напряжение аккумулятора при заряде и разряде?
5. Какие устройства называют электрохимическими преобразователями (хемотронами)?
6. Перечислите и охарактеризуйте способы электрохимической обработки металлов и сплавов.
7. Что называют гальваническими покрытиями?
8. Какие основные области применения гальванопокрытий вы знаете?
9. Как получают гальванопокрытия?

Должен знать: принцип действия химических источников тока, электрохимических энергоустановок, электрохимических преобразователей (хемотронов); сущность и виды электрохимической анодной обработки металлов и сплавов; способы получения и свойства гальванопокрытий.

Должен уметь: записывать уравнения реакций, происходящих в гальванических элементах, аккумуляторах (при их зарядке и разрядке), в топливных элементах и в электрохимических преобразователях (хемотронах).

ТЕМА 17. ХИМИЧЕСКАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ И АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВА

Литература. [1], гл. XVI, § 16.1-16.3; вопросы для самоконтроля: с. 515, № 16.9 – 16.12.

Вопросы для самопроверки

1. Что такое химическая идентификация вещества?
2. Перечислите известные вам методы количественного анализа.
3. Какие методы анализа относят к химическим методам и какие к инструментальным?
4. Какие принципы лежат в основе известных вам методов анализа?
5. Изложите основы гравиметрического метода анализа.
6. Какие методы с применением титрования вы знаете и в каких случаях они применяются?
7. Какие основные электрохимические методы используются при анализе?
8. На чем основан хроматографический метод анализа и каковы области его применения?
9. Перечислите основные оптические методы анализа.

Должен знать: понятие о качественном и количественном анализе; наиболее распространенные методы химического и инструментального анализа и области их применения.

Должен уметь: объяснять принципы, лежащие в основе методов качественного и количественного анализа веществ.

ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ. КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

Каждый студент выполняет вариант контрольной работы, обозначенный двумя последними цифрами его учебного шифра в зачетной книжке.

1. ХИМИЧЕСКИЙ ЭКВИВАЛЕНТ

Примеры решения задач

Химический эквивалент – это реальная или условная частица вещества, которая может замещать, присоединять, высвобождать или быть каким-либо другим образом эквивалентно одному иону водорода в кислотно-основных, ионообменных реакциях или одному электрону в окислительно–восстановительных реакциях.

Эквивалент элемента (\mathcal{E}), атомная масса (A) и валентность (B) связаны соотношением:

$$\mathcal{E} = A/B.$$

Масса одного эквивалента элемента или вещества называется молярной массой эквивалента $M_{\mathcal{E}}$. Размерность – г/моль.

Пример 1.

Определите молярную массу эквивалента следующих элементов и соединений: алюминия, серы, хлороводородной кислоты, серной кислоты, гидроксида кальция, сульфата алюминия.

Молярная масса эквивалента элемента $M_{\text{Э}}$ определяется по формуле

$$M_{\text{Э}} = M/B, \quad (1)$$

где M – молярная масса элемента, г/моль; B - валентность элемента.

Для алюминия молярная масса эквивалента равна:

$$M_{\text{ЭAl}} = M_{\text{Al}} / B_{\text{Al}} = 27/3 = 9 \text{ г/моль}$$

Для серы величина молярной массы эквивалента будет переменной в зависимости от значения ее валентности:

$$M_{\text{ЭS}} = M_S / B_S = 32/2 = 16 \text{ г/моль};$$

$$M_{\text{ЭS}} = 32/4 = 8 \text{ г/моль};$$

$$M_{\text{ЭS}} = 32/6 = 5,6 \text{ г/моль};$$

Молярная масса эквивалента кислоты определяется по формуле:

$$M_{\text{Э(кислоты)}} = M_{\text{кислоты}} / n_H, \quad (2)$$

где $M_{\text{кислоты}}$ – молярная масса кислоты; n_H – число атомов водорода, которое замещается в реакции (основность кислоты).

Определяем молярную массу эквивалента хлороводородной кислоты:

$$M_{\text{ЭHCl}} = M_{\text{HCl}} / n_H = 36,5 / 1 = 36,5 \text{ г/моль}.$$

Молярная масса эквивалента серной кислоты равна:

$$M_{\text{ЭH}_2\text{SO}_4} = M_{\text{H}_2\text{SO}_4} / n_H = 98 / 2 = 49 \text{ г/моль}.$$

Молярная масса эквивалента основания определяется по формуле:

$$M_{\text{Э(основания)}} = M_{\text{основания}} / n_{\text{OH}}, \quad (3)$$

где M – молярная масса основания; n_{OH}^- – число OH^- – групп, которое замещается в реакции (кислотность).

Молярная масса эквивалента гидроксида кальция равна:

$$M_{\text{ЭCa(OH)}_2} = M_{\text{Ca(OH)}_2} / n_{\text{OH}}^- = 74 / 2 = 37 \text{ г/моль}$$

Молярная масса эквивалента соли определяется по формуле:

$$M_{\text{Э(соли)}} = M_{\text{соли}} / B_{\text{Me}} \cdot n_{\text{Me}}, \quad (4)$$

где M – молярная масса соли; B_{Me} – валентность металла, n_{Me} – число атомов металла.

Молярная масса эквивалента сульфата алюминия равна:

$$M_{\text{ЭAl}_2(\text{SO}_4)_3} = M_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} / (B_{\text{Al}}^{3+} \cdot n_{\text{Al}}^{3+}) = 342 / (3 \cdot 2) = 57 \text{ г/моль}.$$

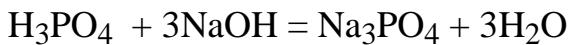
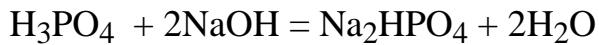
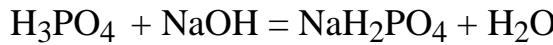
Пример 2.

Определите: а) молярную массу эквивалента фосфорной кислоты при взаимодействии ее со щелочью с образованием продуктов NaH_2PO_4 ,

Na_2HPO_4 , Na_3PO_4 ; б) молярную массу эквивалента гидроксида меди (II) при взаимодействии его с хлороводородной кислотой с образованием $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$ и CuCl_2 .

Молярные массы эквивалентов кислот и оснований зависят от числа обмениваемых ионов водорода и гидроксогрупп в уравнениях реакции.

а) Составляем уравнение взаимодействия фосфорной кислоты с гидроксидом натрия:

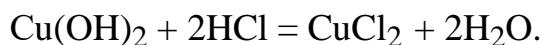
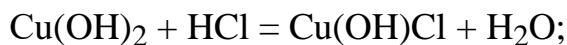


В первой реакции в молекуле фосфорной кислоты замещается один атом водорода, во второй реакции замещается два атома водорода, в третьей реакции замещаются три атома водорода. Молярная масса эквивалента кислоты, рассчитываемая по формуле (2), в каждом случае будет равна:

$$M_{\text{Э}} \text{H}_3\text{PO}_4 = M_{\text{H}_3\text{PO}_4} / n_H = 98/1 = 98 \text{ г/моль}$$

$$M_{\text{Э}} \text{H}_3\text{PO}_4 = 98/3 = 32,7 \text{ г/моль.}$$

б) Составляем уравнения взаимодействия гидроксида меди (II) с хлороводородной кислотой:



В первой реакции одна группа OH^- замещается на хлорид – ион т.е. $n_{\text{OH}^-} = 1$; во второй реакции замещаются две гидроксильные группы – $n_{\text{OH}^-} = 2$, тогда:

$$M_{\text{Э}} \text{Cu}(\text{OH})_2 = M_{\text{Cu}(\text{OH})_2} / n_{\text{OH}^-} = 97,5 \text{ г/моль};$$

$$M_{\text{Э}} \text{Cu}(\text{OH})_2 = 97,5/2 = 48,7 \text{ г/моль.}$$

Пример 3.

Рассчитайте молярную массу эквивалента оксида марганца.

Молярная масса эквивалента окиси рассчитывается по формуле:

$$M_{\text{Э}} (\text{оксида}) = M_{\text{Э}} (\text{O}) + M_{\text{Э}} (\text{элемента}). \quad (5)$$

Рассчитываем эквиваленты кислорода и марганца по формуле (1):

$$M_{\text{Э}} (\text{O}) = 16/2 = 8 \text{ г/моль};$$

$$M_{\text{Э}} (\text{Mn}) = 55/4 = 13,7 \text{ г/моль}$$

Тогда эквивалент оксида марганца (IV) будет:

$$M_{\text{Э}} (\text{MnO}_2) = M_{\text{Э}} (\text{O}) + M_{\text{Э}} (\text{Mn}) = 8 + 13,7 = 21,7 \text{ г/моль.}$$

Пример 4.

Хлорид металла содержит 69% хлора. Вычислить молярную массу эквивалента металла.

По закону эквивалентов все вещества реагируют друг с другом пропорционально молярным массам их эквивалентов:

$$m_1/M_{\text{Э}1} = m_2/M_{\text{Э}2}$$

где m_1 и m_2 — массы взаимодействующих веществ, г; $M_{\text{Э}1}$, $M_{\text{Э}2}$, — молярные массы их эквивалентов, г/моль.

Запишем уравнение закона эквивалентов для условия задачи:

$$m_{\text{Cl}}/M_{\text{ЭCl}} = m_{\text{Me}}/M_{\text{ЭMe}}$$

Отсюда молярная масса эквивалента металла будет равна:

$$M_{\text{ЭMe}} = (m_{\text{Me}} \cdot M_{\text{ЭCl}})/m_{\text{Cl}}.$$

Находим массовую долю металла в хлориде:

$$\omega_{\text{Me}} = 100\% - \omega_{\text{Cl}} = 100 - 69 = 31\%.$$

Молярную массу эквивалента хлора находим по формуле (1):

$$M_{\text{ЭCl}} = 35,5/1 = 35,5 \text{ г/моль.}$$

Тогда молярная масса эквивалента будет равна:

$$M_{\text{ЭMe}} = (31 \cdot 35,5)/69 = 15,95 \text{ г/моль.}$$

Пример 5.

Сколько граммов цинка вступило в реакцию с кислотой, если при этом выделилось 2,8 л водорода при н.у. ?

Так как одно из веществ взято в газообразном состоянии, то закон эквивалентов запишется:

$$m/M_{\text{Э}1} = V_2/V_{M_{\text{Э}2}}$$

где V_2 — объем газообразного вещества, л или мл; $V_{M_{\text{Э}2}}$ — объем одного моля эквивалента газообразного вещества, л.

Запишем закон эквивалентов для данной задачи:

$$m_{\text{Zn}}/M_{\text{ЭZn}} = V_{\text{H}_2}/M_{\text{ЭH}_2}$$

Молярную массу эквивалента цинка находим по формуле (1):

$$M_{\text{ЭZn}} = 65,4/2 = 32,7 \text{ г/моль.}$$

Объем, занимаемый эквивалентом водорода находящегося в газообразном состоянии при н.у., равен 11,2 л.

Тогда:

$$m_{Zn} = (M_{OZn} \cdot V_{H_2}) / V_{MEOH_2}$$

$$m_{Zn} = (32,7 \cdot 2,8) / 11,2 = 8,17 \text{ г.}$$

Пример 6.

Какой объем занимает один моль эквивалентов кислорода при н.у.?

Молярная масса эквивалента кислорода по формуле (1) равна:

$$M_{EO} = 16/2 = 8 \text{ г/моль.}$$

Известно, что один моль кислорода O_2 имеет массу 32 г/моль и занимает объем при н.у. 22,4 л, тогда один моль эквивалентов O_2 при н.у. будет занимать объем v_{MEO_2} :

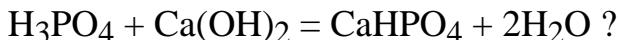
$$\begin{aligned} 32 \text{ г/моль } O_2 &= 22,4 \text{ л} \\ 8 \text{ г/моль } O_2 &= v_{MEO_2} \\ v_{MEO_2} &= (8 \cdot 22,4) / 32 = 5,6 \text{ л} \end{aligned}$$

Контрольные задания

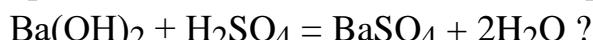
1. Один грамм четырехвалентного металла соединяется с 0,27 г кислорода. Вычислите атомную массу металла.

2. Два грамма двухвалентного металла вытесняют 1,12 л водорода при н.у. Вычислите молярную массу эквивалента металла и его атомную массу.

3. Чему равна молярная масса эквивалента фосфорной кислоты в реакции



4. Чему равна молярная масса эквивалента $Ba(OH)_2$ в реакции



5. Какой объем водорода выделится при взаимодействии 3,25 г цинка с соляной кислотой при н.у. ?

6. Чему равна молярная масса эквивалента железа в оксиде железа, если известно, что 80 г Fe_2O_3 содержат 56 г железа ?

7. Определите молярную массу эквивалента кадмия, если известно, что при растворении 10 г кадмия в соляной кислоте выделяется 2 л водорода при н.у.

8. В каком количестве NaOH содержится столько же молей эквивалентов, сколько в 168 г KOH?

9. 0,934 г металла вытеснили из кислоты 348 мл водорода при н.у. Определите молярную массу эквивалента металла.

10. Какой объем водорода потребуется для реакции с 5,6 л кислорода при получении воды при н.у.?

2. СТРОЕНИЕ АТОМА. ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

Примеры решения задач

Пример 1.

Напишите полные электронные формулы и сокращенные элементов с порядковыми номерами 11, 17 и 23. Определите валентность этих элементов в нормальном и возбужденном состояниях.

Элемент с порядковым номером 11 – натрий. Натрий располагается в третьем периоде в первой группе, главная подгруппа. Он относится к s-элементам. Порядковый номер показывает величину положительного заряда ядра и число электронов в оболочке атома. В атоме натрия 11 электронов и величина заряда ядра (+11).

Полная электронная формула натрия будет:

$$1s^2 \ 2s^2 \ 2p^6 \ 3s^1.$$

В сокращенную электронную формулу элемента входят подуровни с валентными электронами. Для s-элементов сокращенная электронная формула в общем, виде:

$$\dots ns^{1\div 2},$$

где n – номер внешнего уровня или номер периода, в котором находится элемент.

Для натрия сокращенная электронная формула будет:

$$\dots 3s^1.$$

Сокращенная электронная формула в виде квантовых ячеек имеет вид:

$$\dots 3s \ \boxed{\uparrow} .$$

Валентность элемента определяется числом неспаренных электронов, находящихся на внешнем энергетическом уровне. Так как на внешнем энергетическом уровне в атоме натрия находится один электрон, его валентность равна 1.

Переменная валентность возможна в случае, когда на внешнем уровне атома имеются спаренные электроны, которые могут разъединяться и переходить на другие подуровни и свободные атомные орбитали. Но этот переход возможен только в пределах одного квантового уровня

В атоме натрия на внешнем уровне нет спаренных электронов, поэтому у него возможно только одно валентное состояние.

Элемент с порядковым номером 17 – хлор. Хлор располагается в 3 периоде, 7 группе, главной подгруппе. Относится к р – элементам. Заряд ядра атома (+17) и в оболочке атома 17 электрона.

Полная электронная формула хлора:

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5.$$

Сокращенная электронная формула для р – элементов:

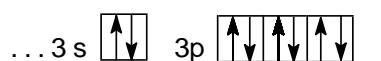
$$\dots ns^2 np^{1\div 6},$$

где n – номер внешнего уровня или номер периода, в котором находится элемент.

Для хлора сокращенная электронная формула будет:

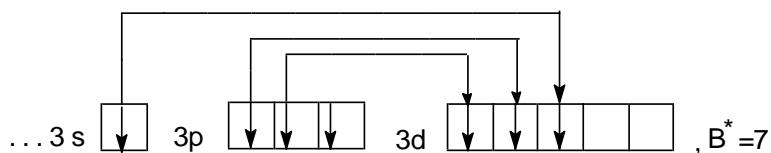
$$\dots 3s^2 3p^5.$$

Сокращенная электронная формула хлора в виде квантовых ячеек имеет вид:



Так как на внешнем энергетическом уровне атома хлора в нормальном состоянии имеется один неспаренный электрон, то его валентность в этом состоянии равна 1.

При возбуждении атома спаренные электроны 3p – подуровня разъединяются и переходят на свободный d – подуровень третьего энергетического уровня:



Число неспаренных электронов на внешнем уровне увеличивается до 7. Валентность хлора в возбужденном состоянии максимально равна 7.

Элемент с порядковым номером 23 – ванадий. Ванадий располагается в 4 периоде, 5 группе, побочной подгруппе. Относится к d – элементам. Заряд ядра атома ванадия (+23), число электронов в оболочке – 17.

Полная электронная формула ванадия:

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2.$$

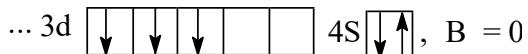
Сокращенная электронная формула d – элементов в общем, виде:

$$\dots (n-1)d^{1\div 10} ns^2.$$

Для ванадия будет:

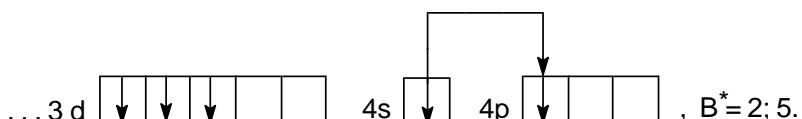
$$\dots 3d^3 4s^2.$$

Сокращенная электронная формула ванадия в виде квантовых ячеек:



Так как на внешнем $4s$ – подуровне в нормальном состоянии нет неспаренных электронов, валентность ванадия будет равна 0.

При возбуждении атома происходит разъединение внешних спаренных $4s$ – электронов, один из которых перейдет на свободный $4p$ – подуровень (так как распаривание электронов возможно только в пределах одного энергетического уровня и на $3d$ – подуровень электрон не сможет перейти, т.к. это другой уровень):



Валентность ванадия в возбужденном состоянии будет равна 2, и максимальная валентность – 5.

Контрольные задания

11. Сколько протонов, нейтронов и электронов содержится в атомах элементов с порядковыми номерами 34 и 47? Напишите их полные электронные формулы. Укажите валентные электроны, число неспаренных электронов.

12. Напишите электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 48 и 80. Укажите их положение в периодической системе: период, группа, подгруппа.

Дайте определение понятию "изотоп".

13. Напишите электронные формулы атомов элементов с порядковыми номерами 19, 28, 62. К какому типу (s -, p -, d -, f -) относятся эти элементы?

Сколько p -орбиталей возможно для данного значения главного квантового числа n и почему?

14. Напишите электронные формулы атомов хлора и марганца. Являются ли они электронными аналогами? Укажите их валентные электроны. К какому типу элементов (s -, p -, d -, f -) они относятся?

15. Укажите порядковые номера элементов, электронная формула которых имеет окончание $\dots ns^1$. Напишите полную электронную формулу элемента шестого периода ($n=6$).

16. Для элементов с порядковыми номерами 13 и 42 укажите число протонов, нейтронов и электронов. Напишите электронные формулы, укажите валентные электроны, число неспаренных электронов. К каким элементам (s -, p -, d - или f -) они относятся? Укажите их положение в периодической системе: период, группа, подгруппа.

17. Для атомов элементов с порядковыми номерами 20, 40 и 52 укажите число протонов, нейтронов и электронов. Напишите электронные формулы этих элементов, укажите валентные электроны.

Какие орбитали заполняются раньше: $5s$ или $4d$ и почему?

18. Напишите электронные формулы атомов с порядковыми номерами 12, 36 и 44. Укажите валентные электроны. К какому типу (s -, p -, d -, f -) относятся эти элементы?

19. Напишите электронные формулы атомов серы и хрома. Являются ли они электронными аналогами? Укажите их валентные электроны. К какому типу элементов (s -, p -, d -, f -) они относятся?

20. Укажите порядковые номера элементов, электронная формула которых имеет окончание ... ns^2np^3 . Напишите полную электронную формулу элемента четвертого периода ($n=4$). Сформулируйте правило Гунда и объясните его на примере электронных формул рассмотренных выше элементов.

21. Напишите электронную формулу атомов элемента с порядковым номером 35. Укажите его электронные аналоги и запишите их сокращенные электронные формулы в общем виде.

Приведите современную формулировку периодического закона Д.И.Менделеева.

22. Назовите элементы, имеющие по два электрона на подуровнях:
а) $4p$; б) $4d$; в) $4f$. Напишите электронные формулы атомов этих элементов и укажите их положение в периодической системе: период, группа, подгруппа.

23. Укажите порядковый номер элемента, в атоме которого завершается заполнение электронами третьего квантового уровня. Напишите его электронную формулу.

Сформулируйте принцип Паули.

24. Напишите электронные формулы элементов второго периода. Укажите валентные электроны.

Что такое степень окисления атома и как степень окисления связана с номером группы, в которой находится тот или иной элемент?

25. Укажите порядковый номер элемента с окончанием электронной формулы ... $6s^26p^3$. Назовите для него элемент, являющийся электронным аналогом.

26. Назовите элементы, имеющие по одному электрону на подуровне:
а) $3d$; б) $4d$; в) $5p$. Напишите электронные формулы атомов этих элементов и укажите их положение в периодической системе: период, группа, подгруппа.

Могут ли d -электроны находиться на втором энергетическом уровне?
Дайте пояснение.

27. Назовите элементы 4-го периода, атомы которых содержат наибольшее число неспаренных d -электронов. Напишите их электронные формулы.

Сформулируйте правила Клечковского и покажите их выполнение на примере элементов 4-го периода.

28. Укажите порядковый номер элемента, электронная формула которого имеет окончание ... $5s^25p^5$. Напишите его полную электронную формулу.

Могут ли f -электроны находиться на третьем энергетическом уровне? Дайте пояснение.

29. Напишите электронные формулы двух p -элементов 5-го периода: с одним неспаренным электроном и двумя неспаренными электронами. Назовите их порядковые номера, число протонов и нейтронов в их атомах.

Дайте объяснение понятию "электронной орбитали".

30. Укажите порядковый номер элемента, в атоме которого завершается заполнение электронами четвертого квантового уровня. Сколько подуровней включает четвертый квантовый уровень? Какое максимальное число электронов может находиться на четвертом энергетическом уровне? Ответ поясните.

3 ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Примеры решения задач

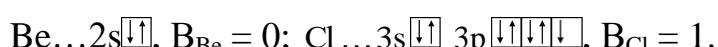
Пример 1.

Постройте и охарактеризуйте молекулу BeCl_2 .

Запишем сокращенные электронные формулы элементов, из которых состоит данная молекула.

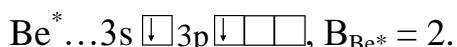


По электронной формуле в виде квантовых ячеек определим валентности элементов в нормальном состоянии:

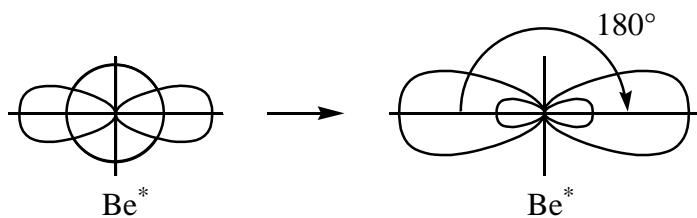


В нормальном состоянии валентность бериллия равна 0, поэтому он не может взаимодействовать с хлором, валентность которого равна 1.

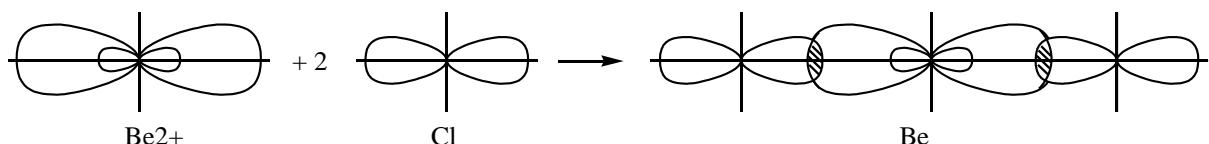
Необходимо перевести магний в возбужденное двух – валентное состояние:



В возбужденном состоянии в атоме бериллия в образовании связи с хлором будут одновременно участвовать $3s$ – и $3p$ – электроны, в результате чего произойдет их взаимное смешение, т.е. гибридизация. Из двух простых электронных облаков образуются два гибридных с выровненной электронной плотностью. Данный тип гибридизации (из одного s – электронного облака и одного p – электронного облака) называется sp^1 – гибридизацией. Графически эти электронные облака будут иметь вид:



С p – электронами хлора будут перекрываться гибридные электронные облака магния, валентный угол между которыми 180^0 :



Характеристика молекулы. Молекула BeCl_2 – линейная, так как угол между связями 180^0 . Связь между, бериллием и хлором полярна, так как это атомы с разной электроотрицательностью, и общая электронная пара смешена в сторону более электроотрицательного хлора. Молекула в целом неполярна, так как симметрична.

По типу перекрывания электронных облаков – это τ – перекрывание, так как происходит вдоль линии, соединяющей ядра атомов

Пример 2.

Постройте и охарактеризуйте молекулу AlCl_3 .

Запишем сокращенные формулы алюминия и хлора:

$$\text{Al} \dots 3s^2 3p^1; \quad \text{Cl} \dots 3s^2 3p^5$$

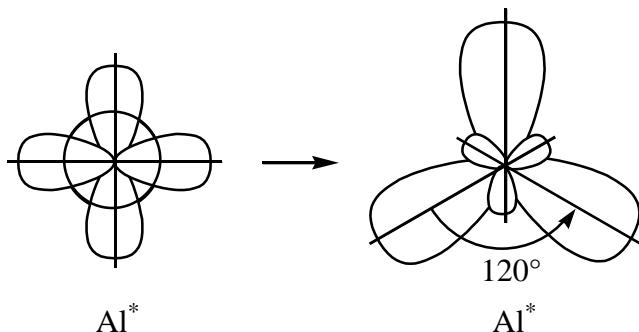
По электронной формуле в виде квантовых ячеек определяем валентности алюминия и хлора.

$$\text{Al} \dots 3s\boxed{\uparrow\downarrow} 3p\boxed{\downarrow\quad\quad}, B_{\text{Al}} = 1; \text{Cl} \dots 3s\boxed{\uparrow\downarrow} 3p\boxed{\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow}, B_{\text{Cl}} = 1.$$

Для образования соединения AlCl_3 необходимо перевести атом алюминия в возбужденное трехвалентное состояние:

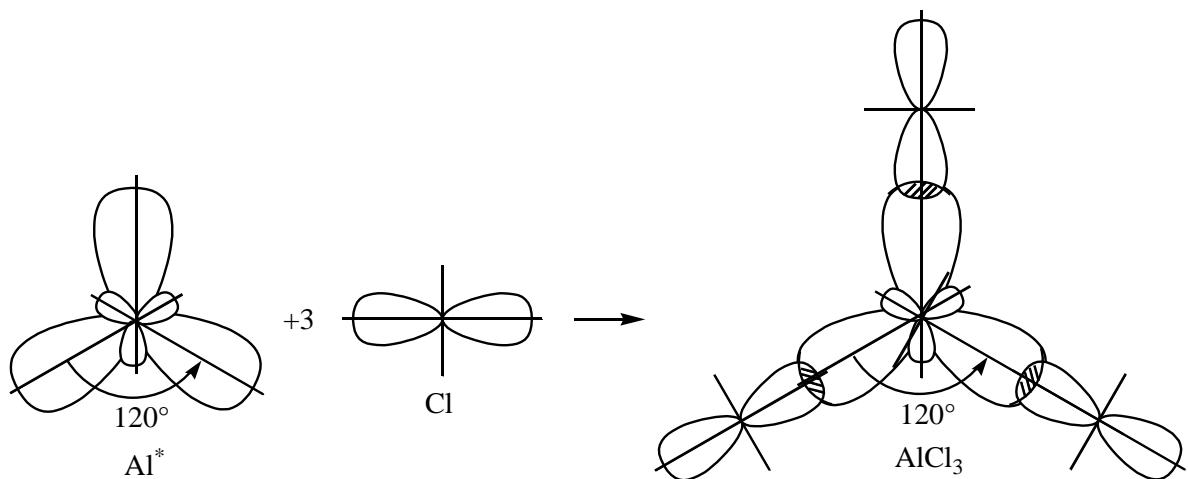
$$\text{Al}^* \dots 3s\boxed{\quad} 3p\boxed{\downarrow\downarrow\downarrow}, B_{\text{Al}} = 3.$$

При этом в атоме алюминия произойдет sp^2 – гибридизация, так как в образовании связи с хлором будут одновременно участвовать один s – электрон и два p – электрона. В результате образуется три гибридных облака под углом 120^0 .



Произошел переход $\text{Al} \dots 3s^2 3p^1$ в $\text{Al}^* \dots 3s^1 3p^2$.

В образовании связи с p – электронами хлора будут участвовать гибридные облака алюминия:



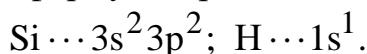
Характеристика молекулы. Молекулы AlCl_3 – это плоский треугольник, с углом между связями 120° .

Тип перекрывания электронных облаков – τ перекрывание, так как происходит по линии, соединяющей ядра атомов. Связь между алюминием и хлором полярна, так как это элементы с разной электроотрицательностью и область взаимного перекрывания электронных облаков смещена в сторону более электроотрицательного хлора. Молекула в целом неполярна, так как симметрична.

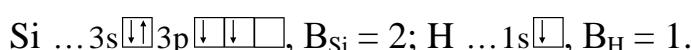
Пример 3.

Постройте и охарактеризуйте молекулу SiH_4 .

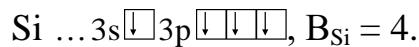
Запишем сокращенные формулы кремния и водорода:



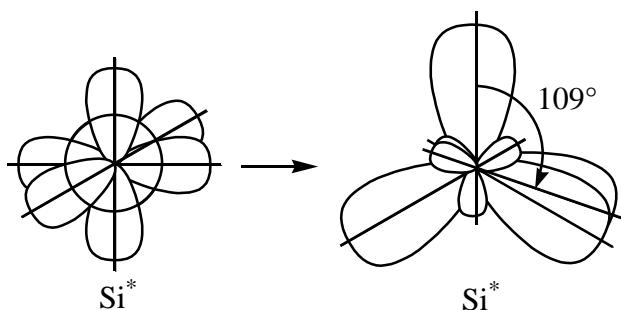
Определяем валентности кремния и водорода:



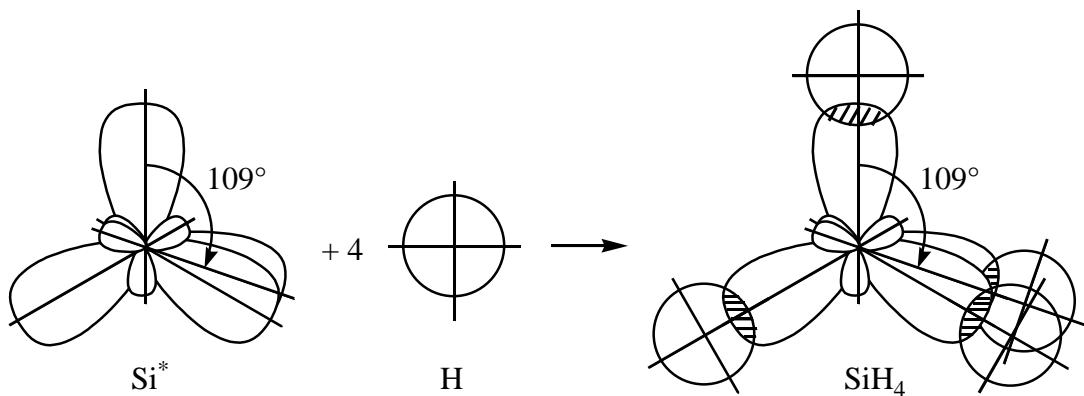
Для образования соединения SiH_4 необходимо перевести атом кремния в возбужденное четырехвалентное состояния:



При этом в атоме кремния происходит sp^3 – гибридизация (смещение одного s – и трех p – электронов), в результате образуются четыре гибридных облака под углом 109° .



В образовании связи с s – электронами водорода будут участвовать гибридные облака кремния:



Характеристика молекулы.

Молекула SiH_4 – тетраэдрическая пирамида с углом между связями 109° . Тип перекрывания электронных облаков – τ – перекрывание. Связь между кремнием и водородом полярна, так как это элементы с разной электроотрицательностью, общая электронная пара смещена в сторону водорода. Молекула в целом неполярная, так как симметрична.

Контрольные задания

31. Какая химическая связь называется ионной? Каков механизм ее образования? Приведите примеры соединений с ионной связью.

32. Какую химическую связь называют ковалентной? Приведите примеры соединений с полярной и неполярной ковалентной связью.

33. Объясните механизм образования молекулы O_2 по методу валентных связей и молекулярных орбиталей.

34. Опишите с позиций метода валентных связей электронное строение молекулы BF_3 .

35. Опишите электронное строение молекулы H_2O в рамках метода валентных связей.

36. Опишите химическую связь в молекуле F_2 в рамках метода молекулярных орбиталей.

37. Покажите перекрывание атомных орбиталей и охарактеризуйте химические связи в молекуле метана CH_4 с позиций теории валентных связей. Полярна ли молекула CH_4 ?

38. Опишите основные свойства ковалентной связи. Почему молекула BeF_2 неполярна?

39. Опишите донорно-акцепторный механизм образования химической связи. Приведите примеры.

40. Как метод молекулярных орбиталей объясняет парамагнетизм молекулы O_2 ?

4. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Примеры решения задач

Тепловым эффектом химической реакции называется изменение энергии системы при протекании в ней химической реакции при условии, что система не совершает никакого другого работы, кроме работы расширение.

Если в результате реакции теплота выделяется, т.е. энталпия реакции понижается ($\Delta H < 0$), то реакция называется экзотермической. Реакция, протекающая с поглощением теплоты, т.е. с повышением энталпии ($\Delta H > 0$), называется эндотермической.

Тепловые эффекты реакции рассчитывают по следствию из закона Гесса на основании стандартных теплот образования энталпий веществ – ΔH^0 298 образования вещества. Стандартные теплоты образования простых веществ равны нулю.

Следствие из закона Гесса: тепловой эффект реакции равен разности между суммой теплот образования продуктов реакции и суммой теплот образования исходных веществ, взятых с учетом их стехиометрических коэффициентов.

По следствию из закона Гесса можно рассчитывать и другие термодинамические функции: энталпию, энтропию, энергию Гиббса.

$$\Delta H_{\text{р-ции}}^0 = \sum \Delta H_{298\text{обрprod.}}^0 - \sum \Delta_{298\text{брисх.}}^0;$$

$$\Delta S_{\text{р-ции}}^0 = \sum S_{298\text{прод.}}^0 - \sum S_{298\text{исх.}}^0;$$

$$\Delta G_{\text{р-ции}}^0 = \sum \Delta G_{298\text{обрprod.}}^0 - \sum \Delta G_{298\text{брисх.}}^0.$$

Критерием самопроизвольного протекания процесса является изобарно–изотермический потенциал или энергия Гиббса, которую можно рассчитать по формуле (через энталпию и энтропию):

$$\Delta G_{\text{р-ции}}^0 = \Delta H_{\text{р-ции}}^0 - T \Delta S_{\text{р-ции}}.$$

В изобарно–изотермических условиях самопроизвольно протекают процессы с уменьшением энергии Гиббса:

$$\Delta G < 0.$$

Состояния равновесия системы достигается при $\Delta G = 0$, т.е.

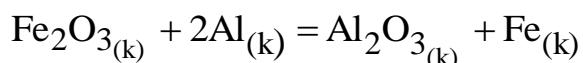
$0 = \Delta H - T \Delta S$. Из этого уравнения можно найти температуру, при которой наступает состояния равновесия:

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

Все стандартные значения термодинамических функций приведены в справочных таблицах 1, 2, 3.

Пример 1.

Вычислите тепловой эффект реакции :



при 298 К и постоянная давлении.

На основании следствия из закона Гесса и табличных данных стандартных энталпий Fe_2O_3 и Al_2O_3 учитывая, что энталпия простых веществ (Al и Fe) равны нулю, составляем уравнение:

$$\begin{aligned} \Delta H_{298\text{р-ций}}^0 &= (\Delta H_{298\text{Al}_2\text{O}_3}^0 + \Delta H_{298\text{Fe}}^0) - (\Delta H_{298\text{Fe}_2\text{O}_3}^0 + 2\Delta_{298\text{Al}}^0) = \\ &= -1676,0 - (-822,16) = -853,84 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Данная реакция является экзотермическая, так как $\Delta H_{298\text{р-ции}}^0 < 0$, т.е. протекает с выделением тепла.

Пример 2.

Вычислите изменения энтропии в газообразной системе в результате протекания реакции $\text{CH}_4(\text{г}) + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}(\text{г}) + 3\text{H}_2(\text{г})$ при 298 К и постоянном давлении.

По следствию из закона Гесса можно записать:

$$\Delta S_{298\text{p-ции}}^0 = (S_{298\text{CO}}^0 + 3S_{298\text{H}_2}^0) - (S_{298\text{CH}_4}^0 + S_{298\text{H}_2}^0)$$

Значения стандартных энтропий находим в таблице и подставляем в уравнение и рассчитываем энтропию реакции:

$$\Delta S_{298\text{p-ций}}^0 = (197,54 + 3 \cdot 130,58) - (186,19 + 188,7) = 214,39 \text{ Дж/к} \cdot \text{моль.}$$

Пример 3.

Определите температуру Т, при которой установится равновесие реакции $\text{CaO}(\text{k}) + \text{CO}_2(\text{k}) = \text{CaCO}_3(\text{k})$.

Определяем величины изменения энтальпии и энтропии реакции:

$$\Delta H_{298\text{p-ции}}^0 = \Delta H_{298\text{CaCO}_3}^0 - (\Delta H_{298\text{CaO}}^0 + \Delta H_{298\text{CO}_2}^0),$$

$$\Delta H_{298\text{p-ции}}^0 = -1207,1 - [(-635,5) - (-393,51)] = -178,09 \text{ кДж/моль;}$$

$$\Delta S_{298\text{p-ции}}^0 = S_{298\text{CaCO}_3}^0 - (S_{298\text{CaO}}^0 + S_{298\text{CO}_2}^0),$$

$$\Delta H_{298\text{p-ции}}^0 = 92,88 - (39,7 + 213,68) = -160,5 \text{ дж/моль} \cdot \text{К} = -0,1605 \text{ кДж}$$

$$\text{В состоянии равновесия } \Delta H_{298\text{p-ции}}^0 = T \cdot \Delta S_{298\text{p-ции}}^0.$$

Тогда температура будет равна:

$$T = \Delta H_{298\text{p-ции}}^0 / \Delta S_{298\text{p-ции}}^0.$$

$$T = -178,09 / -0,1605 = 1106 \text{ К.}$$

Пример 4.

В каком направлении при стандартных условиях может самопроизвольно протекать реакция $3\text{SO}_2(\text{г}) \leftrightarrow \text{S}_{(\text{ромб})} + 2\text{SO}_3(\text{г})$?

Изменение энергии Гиббса реакции определяют по уравнению:

$$\Delta G_{298\text{p-ции}}^0 = \Delta H_{298\text{p-ции}}^0 - T \Delta S_{298\text{p-ции}}^0.$$

Температура Т – абсолютная температура (для стандартных условий Т=298 К). Энтальпию и энтропию реакции рассчитывают по следствию из закона Гесса:

$$\Delta H_{298\text{p-ции}}^0 = (\Delta H_{298\text{S}}^0 + 2\Delta H_{298\text{SO}_3}^0) - 3\Delta H_{298\text{SO}_2}^0$$

$$\Delta H_{298\text{p-ции}}^0 = [(0 + 2 \cdot (-395,2) - 3 \cdot (-296,9)] = +100,3 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H_{298\text{p-ции}}^0 = (S_{298\text{S}}^0 + 2S_{298\text{SO}_3}^0) - 3 \cdot S_{298\text{SO}_2}^0$$

$$\Delta H_{298\text{р-ции}}^0 = (31,9 + 2 \cdot 256,2) - 3 \cdot 248,1 = -200 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К} = 0,200 \text{ кДж/моль}\cdot\text{К}$$

ль·К.

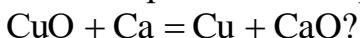
Рассчитываем энергию Гиббса реакции:

$$\Delta G_{298\text{р-ции}}^0 = 100,3 - 298 \cdot (-0,200) = +159,9 \text{ кДж/моль.}$$

Так как $\Delta G_{298\text{р-ции}}^0 > 0$, то данная реакция самопроизвольно может протекать в обратном направлении.

Пример 5.

Возможно, ли самопроизвольно протекание реакции



Записываем энергию Гиббса по следствию из закона Гесса:

$$\Delta G_{298\text{р-ции}}^0 = (G_{298\text{Cu}}^0 + \Delta G_{298\text{CaO}}^0) - (G_{298\text{CuO}}^0 + \Delta G_{298\text{Ca}}^0)$$

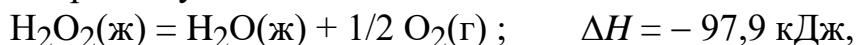
Подставляем конкретные значения в уравнения с учетом, что энергия Гиббса простых веществ равны нулю.

$$\Delta G_{298,\text{р-ции}}^0 = -604,2 - (-129,7) = -47,45 \text{ кДж/моль.}$$

Так как $-\Delta G_{298\text{р-ции}}^0 < 0$, то самопроизвольное протекание данной реакции возможно.

Контрольные задания

41*. Исходя из теплоты образования $\text{H}_2\text{O}(\text{j})$ и теплового эффекта реакции при стандартных условиях



вычислите ΔH_{298}^0 перекиси водорода H_2O_2 .

Таблица 1. Стандартные теплоты (энталпии) образования ΔH_{298}^0 некоторых веществ

Вещество	Состояние	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	Вещество	Состояние	ΔH_{298}^0 , кДж/моль
Al_2O_3	к (кристаллическое)	-1674	CaO	к	-635,1
CO	г (газообразное)	-110,5	CaCO_3	к	-1206
CO_2	г	-396,3	FeO	к	-263,7
CH_4	г	-74,85	H_2O	ж (жидкое)	-285,84
C_2H_2	г	226,75	H_2O	г	-241,84
C_2H_6	г	-84,67	H_2S	г	-20,15
CS_2	г	115,3	MgO	к	-601,2

SO ₂	г	-296,9		Fe ₂ O ₃	к	-821,3
-----------------	---	--------	--	--------------------------------	---	--------

42*. При сгорании газообразного этана C₂H₆ образуются CO₂(г) и H₂O(ж). Напишите термохимическое уравнение этой реакции и вычислите ее тепловой эффект.

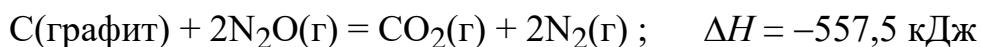
43*. Сожжены с образованием H₂O(г) равные объемы водорода и ацетилена C₂H₂, взятые при одинаковых условиях. В каком случае выделится больше теплоты? Во сколько раз?

44*. Вычислите тепловой эффект реакции при стандартных условиях



45*. Вычислите тепловой эффект реакции восстановления оксида цинка углем с образованием CO, если теплота образования ZnO(к) при стандартных условиях равна -348 кДж/моль.

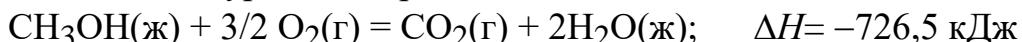
46*. Исходя из теплоты образования газообразного диоксида углерода ($\Delta H_{298}^{\circ} = -396,3$ кДж/моль) и термохимического уравнения



вычислите теплоту образования N₂O(г).

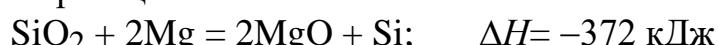
47*. При взаимодействии газообразных метана CH₄ и сероводорода H₂S образуются сероуглерод CS₂(г) и водород. Напишите термохимическое уравнение этой реакции и вычислите ее тепловой эффект при стандартных условиях.

48*. Исходя из уравнения реакции



вычислите стандартную теплоту образования метилового спирта CH₃OH(ж).

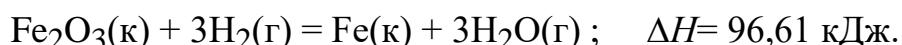
49. Исходя из реакции



вычислите стандартную теплоту образования SiO₂(к), если стандартная теплота образования MgO(к) равна -601,2 кДж/моль.

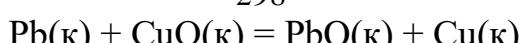
50*. Вычислите теплоту образования CaC₂(к) исходя из стандартных теплот образования CaO(к) и CO(г) и стандартного теплового эффекта реакции CaO(к) + 3C(к) = CaC₂(к) + CO(г); $\Delta H = 460$ кДж.

51*. Восстановление Fe₂O₃ водородом протекает по уравнению



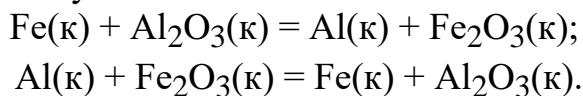
Возможна ли эта реакция при стандартных условиях, если изменение энтропии $\Delta S = 0,1387$ кДж/(моль·К)?

52.** Рассчитайте значение ΔG_{298}° реакции



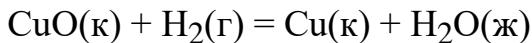
и установите, в каком направлении она может протекать самопроизвольно при стандартных условиях.

53.** Укажите, какая из двух реакций будет протекать самопроизвольно при стандартных условиях:



Ответ подтвердите расчетом.

54.** Установите возможность (или невозможность) самопроизвольного протекания реакции

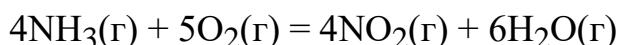


при стандартных условиях. Ответ подтвердите расчетом.

Таблица 2. Стандартные энергии Гиббса образования ΔG_{298}° некоторых веществ

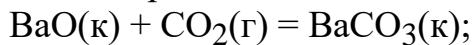
Вещество	Состояние	ΔG_{298}° , кДж/моль	Вещество	Состояние	ΔG_{298}° , кДж/моль
Al_2O_3	к	-1580	Fe_2O_3	к	-741,5
BaCO_3	к	-528,4	H_2O	ж	-237,2
BaO	к	-1139	H_2O	г	-228,4
CO_2	г	-394,4	NH_3	г	-16,7
CuO	к	-127,0	NO_2	г	-51,8
H_2S	г	-33,3	PbO	к	-188,5
SO_2	г	-300,4	FeO	к	-244,3

55.** Определите возможность или невозможность самопроизвольного протекания реакции



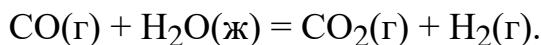
при стандартных условиях. Ответ подтвердите расчетом.

56.** Определите, какая из реакций



термодинамически возможна при стандартных условиях. Ответ подтвердите расчетом.

57. На основании стандартных теплот образования * и стандартных энтропий соответствующих веществ *** вычислите ΔG_{298}° реакции, протекающей по уравнению



58. Вычислите ΔG_{298}° для реакции

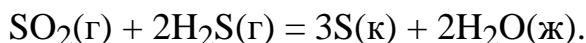


при 25, 500 и 1500 °С. Зависимостью ΔH_{298}° * и ΔS_{298}° *** от температуры пренебречь. Сделайте вывод о возможности протекания реакции при указанных температурах.

Таблица 3. Стандартные абсолютные энтропии S_{298}° некоторых веществ

Вещество	Состояние	S_{298}° , Дж/(моль·К)	Вещество	Состояние	S_{298}° , Дж/(моль·К)
CO	г	197,4	CaCO ₃	к	92,90
CO ₂	г	213,6	H ₂	г	130,6
CaO	к	39,70	H ₂ O	ж	70,1

59*. Вычислите ΔG_{298}° реакции и определите принципиальную возможность или невозможность осуществления при стандартных условиях реакции



60*. Можно ли оксид железа FeO восстановить алюминием при стандартных условиях? Ответ подтвердите расчетом.

5. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Примеры решения задач

Химическая кинетика изучает скорости химических реакций и механизмы их протекания, а также факторы, влияющие на них.

Скорость химической реакции равна изменению количества вещества в единицу времени в единице объема реакционного пространства:

$$v = \pm \Delta C / \Delta t,$$

где ΔC – изменение молярного концентрации, Δt – промежуток времени.

Единицы измерения скорости (моль/л · с).

Скорость химической реакции зависит от природы реагирующих веществ, концентрации реагентов, температуры, давления, присутствия катализатора.

Влияние природы реагирующих веществ.

Реакция протекает в направлении разрушения менее прочных связей и образования веществ с более прочными связями.

Реакция водорода (H₂) с фтором (F₂) при комнатной температуре протекает практически мгновенно с взрывом (H₂ + F₂ → 2HF), с бромом

(Br_2) медленно даже при нагревании ($H_2 + F_2 + 2HBr$), с кислородом (O_2) – при комнатной температуре не протекает, а при 700^0C проходит быстро с взрывом ($2H_2 + O_2 = 2H_2O$).

Влияние концентрации.

С увеличением концентрации чаще происходят столкновения молекул реагирующих веществ – скорость возрастает. Эта зависимость описывается основным кинетическим уравнением. Для гомогенной системы скорость необратимой реакции $aA + bB \rightarrow cC + dD$ равна:

$$v = k \cdot C_A^{n_A} \cdot C_B^{n_B},$$

где C_A и C_B – молярные концентрации взаимодействующих веществ; k – константа скорости прямой реакции; n_A и n_B – коэффициенты, называемые порядком реакции по веществам А и В.

Общий порядок реакции (n) определяется как сумма порядков реакции по каждому реагенту:

$$n = n_A + n_B + \dots$$

Для простых гомогенных реакций, протекающих в однородной среде в одну стадию, порядок реакции по компонентам совпадает со стехиометрическими коэффициентами в уравнении реакции. Зависимость скорости реакции от концентрации в этом случае выражается законом действующих масс, по которому скорость реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях их стехиометрических коэффициентов.

$$v = k \cdot C_A^a \cdot C_B^b.$$

Физический смысл константы скорости химической реакции в том, что она численно равна скорости реакции при концентрации реагирующих веществ 1 моль/л. Константа скорости реакции зависит от природы реагирующих веществ, температуры и катализатора, но не зависит от концентрации реагентов.

Для гетерогенных реакций (протекающих на границе раздела фаз) концентрация твердой фазы, как величина постоянная, в выражение скорости реакции не входит.

Например, для реакции $S_{(T)} + O_{2(G)} = SO_{2(G)}$ закон действующих масс для прямой реакции запишется так:

$$v = k \cdot C_{O_2}.$$

Влияние температуры.

Необходимым условием взаимодействия молекул является их столкновение. Но не все столкновения молекул эффективны и приводят к образованию продуктов реакции. Среди всех молекул, имеющихся в системе, можно выделить активные молекулы. Эти молекулы обладают определенной

энергией, достаточной для того, чтобы их столкновения были эффективными. Поскольку кинетическая энергия молекулы растет с повышением температуры (следствие увеличения скорости теплового движения молекулы), число активных молекул в общей их массе возрастает при возрастании температуры.

Правило Вант–Гоффа: скорость большинства химических реакций при увеличении на 10 К увеличивается в 2–4 раза.

$v_2 = v_1 \cdot \gamma^{(T_2 - T_1)/10}$, где v_2 и v_1 – скорости реакции при температурах T_2 – T_1 ; γ – температурный коэффициент, значение которого для многих реакций лежит в пределах 2–4.

Это уравнение можно записать и через константы скоростей химических реакций:

$$k_2 = k_1 \gamma^{(T_2 - T_1)},$$

где k_2 и k_1 – константы скоростей реакции при температурах T_2 и T_1 .

Уравнение Аррениуса устанавливает более точную зависимость константы скорости химической реакции от температуры:

$$k = k_0 \cdot e^{(-E_a/RT)},$$

где k – константа скорости реакции; k_0 – предэкспоненциальный множитель, учитывающей вероятность столкновения частиц; e – основание натурального логарифма; R – универсальная газовая постоянная; T – температура; E_a – энергия активации.

Энергия активации – это тот избыток энергии по сравнению со средней энергией молекул при данной температуре, которым должны обладать молекулы реагирующих веществ, чтобы они могли вступить в химическую реакцию.

Энергия активации тратится на преодоление межмолекулярных взаимодействий, на преодоление сил отталкивания между электронными оболочками реагирующих частиц при их сближении, на ослабление химических связей внутри реагирующих частиц и т.д.

Чем больше величина энергии активации реакции, тем сильнее зависит скорость этой реакции от температуры.

После математических преобразований уравнение Аррениуса принимает вид:

$$\lg\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = \frac{E_a}{2,3R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right),$$

где k_2 и k_1 – константы скоростей химических реакций при температурах T_2 и T_1 .

Влияние давления на скорость реакции.

При записи кинетического уравнения реакции для газообразных систем вместо концентрации (С) пишут давление (Р) реагентов, так как изменение давления в системе аналогично изменению концентрации. Увеличение давления в системе вызывает уменьшение объема системы во столько же раз, при этом концентрация реагентов в единице объема увеличивается так же. При уменьшении давления происходит увеличение объема системы, при этом концентрации в единице объема уменьшится соответственно.

Примеры и решения задач.

Пример 1.

Скорость какой реакции больше, если за единицу времени в единице объема образовалось в результате первой реакции 9г водяного пара, в результате второй реакции – 3,65г хлористого водорода?

Скорость реакции измеряется количеством молей вещества, которое образуется в единице объема за единицу времени. Молярная масса воды $M_{H_2O} = 18\text{г/моль}$, молярная масса хлористого водорода $M_{HCl} = 36,5\text{г/моль}$, тогда скорость первой реакции,

$$v_1 = \frac{9}{18} = 0,5 \text{ моль/л·с},$$

а скорость второй реакции

$$\text{будет } v_2 = \frac{3,65}{36,5} = 0,1 \text{ моль/л.}$$

Скорость образования водяных паров больше, так как число молей образования водяного пара больше, чем число молей образования хлористого водорода.

Пример 2.

Реакция между веществами А и В выражается уравнением: $A + 2B \rightarrow C$. Начальная концентрация вещества А равна 0,3 моль/л, а вещества В – 0,5 моль/л. Константа скорости равна 0,4. Определить скорость реакции по истечении некоторого времени, когда концентрация вещества А уменьшается на 0,1 моль/л.

Концентрация вещества А уменьшилась на 0,1 моль/л. Следовательно, исходя из уравнения реакции, концентрация вещества В уменьшилась на 0,2 моль/л, так как перед веществом В стоит коэффициент 2. Тогда концентрация вещества А через некоторое время станет равной $0,3 - 0,1 = 0,2$ моль/л, а концентрация В – $0,5 - 0,2 = 0,3$ моль/л.

Определяем скорость реакции:

$$v = k \cdot C_A \cdot C_B^2 = 0,4 \cdot 0,2 \cdot 0,3^2 = 0,0072 \text{ моль/л·с}$$

Пример 3.

Как изменится скорость реакции: $2\text{NO}(\Gamma) + \text{O}_2(\Gamma) \rightarrow 2\text{NO}_2(\Gamma)$, если увеличить концентрацию NO в 3 раза? Согласно закону действующих масс запишем выражение для скорости реакции:

$$v_1 = k \cdot C_{\text{NO}}^2 \cdot C_{\text{O}_2}.$$

При увеличении концентрации NO в 3 раза скорость реакции будет:

$$v_2 = k \cdot (3C_{\text{NO}})^2 \cdot C_{\text{O}_2} = 9k \cdot C_{\text{NO}}^2 \cdot C_{\text{O}_2},$$

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{(9k \cdot C_{\text{NO}}^2 \cdot C_{\text{O}_2})}{(k \cdot C_{\text{NO}}^2 \cdot C_{\text{O}_2})} = 9,$$

$$v_2 = 9 \cdot v_1$$

Скорость реакции увеличится в 9 раз.

Пример 4.

Определите, как изменится скорость реакции, $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$, если увеличить давление в системе в 2 раза.

Увеличение давления в системе в 2 раза вызовет уменьшение объема системы в 2 раза, при этом концентрации реагирующих веществ возрастут в 2 раза.

Согласно закону действующих масс запишем начальную скорость реакции $v_1 = k \cdot C_{\text{SO}_2}^2 \cdot C_{\text{O}_2}$ и при увеличении давления в 2 раза:

$$v_2 = k \cdot (2C_{\text{SO}_2})^2 \cdot 2C_{\text{O}_2} = 8k \cdot C_{\text{SO}_2}^2 \cdot C_{\text{O}_2}.$$

Тогда

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{(8k \cdot C_{\text{SO}_2}^2 \cdot C_{\text{O}_2})}{(k \cdot C_{\text{SO}_2}^2 \cdot C_{\text{O}_2})} = 8, v_2 = 8 \cdot v_1.$$

Скорость реакции увеличится в 8 раз.

Пример 5.

Рассчитайте исходные концентрации веществ A и B в системе $\text{A} + 3\text{B} = 2\text{C}$, если равновесные концентрации веществ A равна 0,1 моль/л, веществ B равна 0,2 моль/л, вещества C – 0,7 моль/л.

Находим концентрацию вещества A, израсходованную на реакцию, составляя пропорцию по уравнению реакции:

2 моль/л C получено из 1 моль/л A,

0,7 моль/л C $\rightarrow x$ моль/л · A.

$$x = \frac{0,7 \cdot 1}{2} = 0,35 \text{ моль/л A.}$$

Следовательно, исходная концентрация вещества A равна:

$$C_{\text{исх.}}^{\text{A}} = C_{\text{равн.}}^{\text{A}} + C_{\text{изр.}}^{\text{A}}$$

$$C_{\text{исх.}}^A = 0,1 + 0,35 = 0,45 \text{ моль/л.}$$

Находим концентрацию вещества В, израсходованную на реакцию.

Составляем пропорцию по уравнению реакции:

2 моль/л С получено из 3 моль/л В

0,7 моль/л С → x моль/л В

$$x = \frac{0,7 \cdot 3}{2} = 1,05 \text{ моль/л А.}$$

Тогда исходная концентрация вещества В равна:

$$C_{\text{исх.}}^B = C_{\text{равн.}}^B + C_{\text{изр.}}^B$$

$$C_{\text{исх.}}^B = 0,2 + 1,05 = 1,25 \text{ моль/л.}$$

Пример 6.

При температуре 40° С образовалось 0,5 моль/л вещества А. Сколько моль/л А образуется, если повысить температуру до 80° С? Температурный коэффициент реакции равен 2.

По правилу Вант-Гоффа запишем выражение скорости реакции при 80° С:

$$v_{80} = v_{40} \cdot \gamma^{(80-40)/10}.$$

Подставив в уравнение данные задачи, получим:

$$v_{80} = 0,5 \cdot 2^{(80-40)/10} = 0,5 \cdot 2^4 = 8 \text{ моль/л.}$$

При 80° С образуется 8 моль/л вещества А.

Пример 7.

Рассчитайте изменение константы скорости реакции, имеющей энергию активации 191 кДж/моль, при увеличении температуры от 330 до 400 К.

Запишем уравнение Аррениуса для условия задачи:

$$\lg \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E_a}{2,3R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = 5,$$

где R – универсальная газовая постоянная, равная 8,32 Дж/(К·моль).

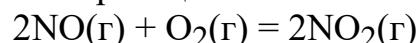
$$\lg \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{191 \cdot 10^3}{2,3 \cdot 8,32} \left(\frac{1}{330} - \frac{1}{400} \right) = 5,$$

откуда изменение константы скорости будет:

$$\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = 10^5.$$

Контрольные задания

61. Скорость химической реакции



при концентрациях реагирующих веществ $[NO]=0,3$ моль/л и $[O_2]=0,15$ моль/л составила $1,2 \cdot 10^{-3}$ моль/(л·с). Найдите значение константы скорости реакции.

62. На сколько градусов следует повысить температуру системы, чтобы скорость протекания в ней реакции возросла в 30 раз ($\gamma=2,5$)?

63. Во сколько раз следует увеличить концентрацию оксида углерода в системе



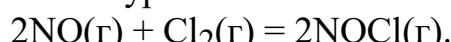
чтобы скорость реакции увеличилась в 4 раза?

64. Во сколько раз следует увеличить давление, чтобы скорость реакции образования NO_2 по реакции



возросла в 1000 раз?

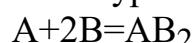
65. Реакция идет согласно уравнению



Концентрации исходных веществ до начала реакции составляли: $[NO]=0,4$ моль/л; $[Cl_2]=0,3$ моль/л. Во сколько раз изменится скорость реакции по сравнению с первоначальной в тот момент, когда успеет прореагировать половина оксида азота?

66. Во сколько раз увеличится константа скорости химической реакции при повышении температуры на 40° , если $\gamma=3,2$?

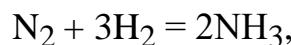
67. Напишите выражение для скорости химической реакции, протекающей в гомогенной системе по уравнению



и определите, во сколько раз увеличится скорость этой реакции, если :

- а) концентрация A уменьшится в 2 раза;
- б) концентрация A увеличится в 2 раза;
- в) концентрация B увеличится в 2 раза;
- г) концентрация обоих веществ увеличится в 2 раза.

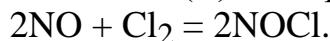
68. Во сколько раз следует увеличить концентрацию водорода в системе



чтобы скорость реакции возросла в 100 раз?

69. Вычислите температурный коэффициент скорости реакции, если константа скорости ее при $100^\circ C$ составляет 0,0006, а при $150^\circ C$ 0,072.

70. Реакция между оксидом азота (II) и хлором протекает по уравнению



Как изменится скорость реакции при увеличении:

- а) концентрации оксида азота в 2 раза;
- б) концентрации хлора в 2 раза;
- в) концентрации обоих веществ в 2 раза?

6. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Примеры решения задач

Химическим равновесием называется такое состояние системы, при котором скорости прямой и обратной химических реакций равны, и концентрации реагирующих веществ не изменяются с течением времени.

Количественной характеристикой химического равновесия является константа равновесия. Константа равновесия при постоянной температуре равна отношению произведения равновесных концентраций продуктов реакции к произведению равновесных концентраций исходных веществ, взятых в степенях их стехиометрических коэффициентов, и является величиной постоянной.

В общем случае для гомогенной реакции $m\text{A} + n\text{B} \leftrightarrow p\text{C} + q\text{D}$ константа равновесия равна:

$$K_C = \frac{(C^p(C) \cdot C^q(D))}{(C^m(A) \cdot C^n(B))}.$$

Это уравнение выражаем законом действующих масс для обратимой реакции.

При изменении внешних условий происходит смещение химического равновесия, выражющееся в изменении равновесных концентраций исходных веществ и продуктов реакции. Направление смещения равновесия определяется принципом Ле-Шателье: если на систему, находящуюся в равновесии, оказывается внешнее воздействие, то равновесие смещается в том направлении, которое ослабляет внешнее воздействие.

Химическое равновесие можно сместить влиянием изменения концентрации реагирующих веществ, температуры, давления.

При увеличении концентрации исходных веществ равновесие сместится в соответствии с принципом Ле-Шателье в сторону продуктов реакции, а при увеличении концентраций продуктов – в сторону исходных веществ.

При изменении температуры (ее увеличении) равновесие смещается в сторону эндотермической реакции ($\Delta H > 0$), идущей с поглощением тепла, т.е. увеличивается скорость прямой реакции, и равновесие смещается в сторону продуктов реакции. В случае экзотермической реакции ($\Delta H < 0$), при увеличении температуры увеличится скорость обратной реакции, которая будет обеспечивать поглощение тепла, и равновесие сместится в сторону исходных веществ.

Если в реакции участвуют вещества в газообразном состоянии, то химическое равновесие можно сместить изменением давления. Увеличение давления равносильно увеличению концентрации реагирующих веществ. При увеличении давления равновесие смещается в сторону реакции с меньшим числом молей газообразных веществ, а при уменьшении давления – в сторону реакции с большим числом молей газообразных веществ.

Пример 1.

Рассчитайте исходные концентрации вещества А и В в гомогенной системе $A+3B \rightleftharpoons 2C$, если равновесные концентрации $A=0,1$ моль/л, $B=0,2$ моль/л, $C=0,7$ моль/л.

Известно, что исходная концентрация вещества равна сумме равновесной и концентрации, ушедшей на реакцию, т.е. прореагировавшей:

$$C_{\text{исх.}} = C_{\text{равн.}} + C_{\text{прореаг.}}$$

Чтобы найти $C_{\text{исх.}}^A$ надо знать, сколько вещества А прореагировало.

Рассчитываем $C_{\text{прореаг.}}^A$, составляя пропорцию по уравнению реакций:

$$\begin{array}{l} 2 \text{моль/л С получено из } 1 \text{ моль/л А} \\ 0,7 \text{ моль/л С} \quad \quad \quad x \text{ моль/л А,} \end{array}$$

$$x = (0,7 \cdot 1) / 2 = 0,35 \text{ моль/л}$$

Тогда:

$$C_{\text{исх.}}^A = C_{\text{равн.}}^A + C_{\text{прореаг.}}^A,$$

$$C_{\text{исх.}}^A = 0,1 + 0,35 = 0,45 \text{ моль/л.}$$

Рассчитываем исходную концентрацию вещества В:

$$C_{\text{исх.}}^B = C_{\text{равн.}}^B + C_{\text{прореаг.}}^B.$$

Для нахождения $C_{\text{прореаг.}}^B$ составим пропорцию:

$$\begin{array}{l} 2 \text{ моль/л С получено из } 3 \text{ моль/л В} \\ 0,7 \text{ моль/л С} \quad \quad \quad x \text{ моль/л В} \\ x = (0,7 \cdot 3) / 2 = 1,05 \text{ моль/л} \end{array}$$

Тогда исходная концентрация В равна:

$$C_{\text{исх.}}^B = 0,2 + 1,05 = 1,25 \text{ моль/л.}$$

Пример 2.

Рассчитайте равновесные концентрации веществ в системе $A+B \rightleftharpoons C+D$ при условии, что исходные концентрации веществ: $A=1$ моль/л, $B=5$ моль/л. Константа равновесия равна 1.

Предположим, что к моменту равновесия вещества А прореагировало x молей. Исходя из уравнения реакции, равновесные концентрации будут:

$$C_{\text{равн.}}^D = C_{\text{прореаг.}}^A; C_{\text{равн.}}^D = C_{\text{прореаг.}}^A$$

$$C_{\text{равн.}}^A = C_{\text{исх.}}^A - C_{\text{прореаг.}}^A = (1-x);$$

$$C_{\text{равн.}}^B = C_{\text{исх.}}^B - C_{\text{прореаг.}}^B = (5-x); C_{\text{равн.}}^C = C_{\text{исх.}}^C - C_{\text{прореаг.}}^C = (5-x),$$

так как по уравнению реакции вещества В ушло на реакции столько же, сколько прореагировало вещества А.

Подставляем значения равновесных концентраций в константу равновесия и находим х.

$$K_C = (C_{\text{равн.}}^C \cdot C_{\text{равн.}}^D) / (C_{\text{равн.}}^A \cdot C_{\text{равн.}}^B)$$

$$1 = x^2 / (1 - x) \cdot (5 - x), x = 5/6 \text{ моль/л}$$

Тогда: $C_{\text{равн.}}^C = 5/6 \text{ моль/л}; C_{\text{равн.}}^D = 5/6 \text{ моль/л};$

$$C_{\text{равн.}}^A = 1 - 5/6 = 1/6 \text{ моль/л}; C_{\text{равн.}}^B = 5 - 5/6 = 4 1/6 \text{ моль/л}.$$

Пример 3.

В системе установилось равновесие: $2AB + B_2 \leftrightarrow 2AB; \Delta H > 0$.

В каком направлении сместится равновесие при уменьшении температуры?

Данная прямая реакция является эндотермической, т.е. идет с поглощением тепла, поэтому при уменьшении температуры в системе, равновесие в соответствии с принципом Ле-Шателье сместится влево, в сторону обратной реакции, которая является экзотермической.

Пример 4.

Равновесие системы $A + B \leftrightarrow AB$ установилось при следующих концентрациях веществ: $C(A)=C(B)=C(AB)=0,01 \text{ моль/л}$. Рассчитайте константу равновесия и исходные концентрации веществ.

Константа равновесия равна:

$$K_C = C(AB) / (C(A) \cdot C(B)).$$

Рассчитываем исходные концентрации веществ:

$$C_{\text{исх.}}^A = C_{\text{равн.}}^A + C_{\text{прореаг.}}^A; C_{\text{исх.}}^B = C_{\text{равн.}}^B + C_{\text{прореаг.}}^B.$$

По уравнению реакции:

$$C_{\text{прореаг.}}^A = C_{\text{равн.}}^{AB} = 0,01 \text{ моль/л},$$

$$C_{\text{прореаг.}}^B = C_{\text{равн.}}^{AB} = 0,01 \text{ моль/л}.$$

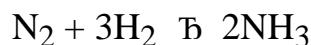
Тогда:

$$C_{\text{исх.}}^A = 0,01 + 0,01 = 0,02 \text{ моль/л}$$

$$C_{\text{исх.}}^B = 0,01 + 0,01 = 0,02 \text{ моль/л}.$$

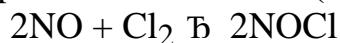
Контрольные задания

71. Константа равновесия гомогенной системы $C_{\text{исх.}}^A = 0,01 + 0,01 =$



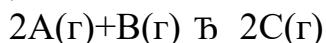
при температуре 400 °С равна 0,1. Равновесные концентрации водорода и аммиака соответственно равны 0,2 моль/л и 0,08 моль/л. Вычислите равновесную и начальную концентрации азота.

72. Исходные концентрации оксида азота (II) и хлора в системе



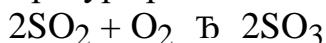
составляют соответственно 0,5 моль/л и 0,2 моль/л. Вычислите константу равновесия, если к моменту наступления равновесия прореагировало 20% оксида азота (II).

73. При некоторой температуре равновесные концентрации реагентов обратимой химической реакции



составили $[\text{A}] = 0,04$ моль/л, $[\text{B}] = 0,06$ моль/л, $[\text{C}] = 0,02$ моль/л. Вычислите константу равновесия и исходные концентрации веществ А и В.

74. При некоторой температуре равновесные концентрации в системе



составляли соответственно: $[\text{SO}_2] = 0,04$ моль/л, $[\text{O}_2] = 0,06$ моль/л, $[\text{SO}_3] = 0,02$ моль/л. Вычислите константу равновесия и исходные кон-

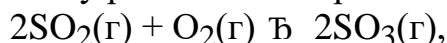
центрации оксида серы (IV) и кислорода.

75. При состоянии равновесия системы



концентрации участвующих веществ были: $[\text{N}_2] = 0,3$ моль/л; $[\text{H}_2] = 0,9$ моль/л; $[\text{NH}_3] = 0,4$ моль/л. Рассчитайте, как изменятся скорости прямой и обратной реакции, если давление увеличится в 5 раз. В каком направлении сместится равновесие?

76. Вычислите константу равновесия обратимой реакции



если равновесная концентрация $[\text{SO}_3] = 0,04$ моль/л, а исходные концентрации веществ $[\text{SO}_2] = 1$ моль/л, $[\text{O}_2] = 0,8$ моль/л.

77. Равновесие системы



установилось при следующих концентрациях реагирующих веществ: $[\text{CO}] = [\text{Cl}_2] = [\text{COCl}_2] = 0,001$ моль/л. Определите константу равновесия и исходные концентрации окиси углерода и хлора.

78. Исходные концентрации оксида углерода (II) и паров воды равны и составляют 0,03 моль/л. Вычислите равновесные концентрации CO, H₂O и H₂ в системе



если равновесная концентрация CO₂ оказалась равной 0,01 моль/л. Вычислите константу равновесия.

79. Определите равновесную концентрацию водорода в системе



если исходная концентрация HJ составляла 0,05 моль/л, а константа равновесия K=0,02.

80. Константа равновесия системы



при некоторой температуре равна 1. Вычислите процентный состав смеси в состоянии равновесия, если начальные концентрации CO и H₂O составляют по 1 моль/л.

7. РАСТВОРЫ. КОНЦЕНТРАЦИЯ РАСТВОРОВ

Примеры решения задач

Количественный состав раствора выражается с помощью понятия «концентрация», под которым понимается содержание растворенного вещества в единице массы или объема раствора. Чаще всего для выражения состава раствора используют массовую долю, молярную концентрацию (молярность), эквивалентную концентрацию, титр раствора.

Массовая доля – это отношение массы растворенного вещества к общей массе раствора:

$$\omega(v) = m(v) \cdot 100\% / m(p - pa), \quad (1)$$

где – $\omega(v)$ массовая доля растворенного вещества; $m(v)$ – масса растворенного вещества, г; $m(p - pa)$ – масса раствора, г.

Масса раствора является суммой масс растворенного вещества и растворителя. Поэтому можно записать

$$\omega(v) = m(v) \cdot 100\% / (m(v) + m(\text{H}_2\text{O})) \quad (2)$$

Массовую долю выражают в долях единицы или в процентах.

Если известен объем раствора и его плотность, то процентную концентрацию можно рассчитать по формуле:

$$\omega(v) = m(v) \cdot 100\% / V(p - pa) \cdot \rho(p - pa), \quad (3)$$

где $V(p - pa)$ – объем раствора, мл; $\rho(p - pa)$ – плотность раствора, г/мл.

Молярная концентрация – (молярность) показывает число молей растворенного вещества, содержащего в 1 л раствора:

$$C_M = m(v) / (M \cdot V(p - pa)), \quad (4)$$

где C_M – молярная концентрация моль/л, $V(p - pa)$ – объем раствора, л; $m(v)$ – масса растворенного вещества, (г); M – молярная масса растворенного вещества, г/моль.

Молярная концентрация выражается в моль/л. Эта размерность иногда обозначается М, например: 3М КОН.

Молярная концентрация эквивалента (нормальность, эквивалентная концентрация, нормальная концентрация) показывает, сколько молей эквивалентов растворенного вещества содержится в 1 л раствора:

$$C_H = m(v)/M_{\text{Э}(v)} \cdot V(p - pa), \quad (5)$$

C_H – молярная концентрация эквивалента (моль/л), $m(v)$ – масса растворенного вещества, г; V – объем, (л); $M_{\text{Э}}$ – молярная масса эквивалентов вещества, г/моль.

Молярная концентрация эквивалентов вещества выражается в моль/л. Это размерность иногда изображается н., например 2н. КОН.

Титр (T) – число граммов растворенного вещества в 1 мл раствора. Титр можно рассчитать по формуле:

$$T = m(v)/V(p - pa), \quad (6)$$

где $m(v)$ – масса вещества, в г; $V(p - pa)$ – объем раствора, в мл. Единицы измерения титра – г/мл.

Пример 1.

В воде объемом 240 мл растворили 40 г NaCl. Рассчитайте массовую долю (%) полученного раствора.

В этой задаче раствор состоит из 240 г воды (т.к. плотность воды 1г/моль) и 40 г растворенного вещества NaCl. Масса раствора будет:

$$m(p - pa) = m(H_2O) + m(NaCl), m(p - pa) = 240 + 40 = 280 \text{ г}.$$

Далее решаем задачу по формуле (2):

$$\omega = m(NaCl) \cdot 100\% / m(p - pa), \omega = 40 \cdot 100\% / 280 = 14,28\%.$$

Пример 2.

Рассчитайте процентную концентрацию сульфата магния в растворе, содержащем 55 г MgSO₄ 0,5 л раствора. Плотность раствора $\rho = 1,1$ г/мл.

Для решения задачи можно воспользоваться формулой (3):

$$\omega = m(MgSO_4) \cdot 100\% / V(p - pa) \cdot \rho(p - pa).$$

Подставляя данные задачи, получим:

$$\omega = 55 \cdot 100\% / 500 \cdot 1,1 = 10\%$$

Пример 3.

Рассчитайте молярность, нормальность и титр 31% раствора, HNO₃, плотность которого равна 1,2 г/мл.

Из определения молярной и нормальной концентраций известно, что если в задаче не указан объем раствора, то концентрации рассчитываются на 1л раствора. Эти концентрации можно найти по формулам (4) и (5) и (6).

$$C_M = m(HNO_3) / (M(HNO_3) \cdot V(p - pa));$$

$$C_H = m(HNO_3) / M_{\text{Э}}(HNO_3) \cdot V(p - pa));$$

$$T = m(HNO_3) / V(p - pa).$$

Молярную массу HNO_3 находят по периодической таблице элементов Д. И. Менделеева, складывая атомные массы водорода, азота и кислорода $M(HNO_3) = 63$ г/моль. Молярную массу эквивалента HNO_3 находят по формуле:

$$M_{\text{Э}}(HNO_3) = M(HNO_3) / n(H^+), M_{\text{Э}}(HNO_3) = 63 / 1 = 63 \text{ г/моль}.$$

Неизвестную массу HNO_3 можно найти по формуле расчета процентного концентрации:

$$\omega(HNO_3) = m(HNO_3) 100\% / (V(p - pa)) \cdot \rho(p - pa).$$

Отсюда масса азотной кислоты будет равна:

$$m(HNO_3) = (31 \cdot 1000 \cdot 1,2) = 372 \text{ г.}$$

Находим молярную концентрацию, нормальную и титр раствора:

$$C_M = 372 / (63 \cdot 1) = 5,9 \text{ моль/л}, C_H = 372 / (63 \cdot 1) = 5,9 \text{ моль/л};$$

$$T = 372 : 1000 = 0,372 \text{ г/мл.}$$

Пример 4.

Какой объем 2М раствора Na_2SO_4 нужно взять для приготовления 800 мл 0,5 н раствора?

Так как молярная концентрация связана с молярной массой растворенного вещества, а нормальная – с молярной массой эквивалента, то для решения этой задачи необходимо найти:

$$M(Na_2SO_4) = 23 \cdot 2 + 32 + 16 \cdot 4 = 142 \text{ г/моль},$$

$$M_{\text{Э}}(Na_2SO_4) = M(Na_2SO_4) / (B(Na^+) \cdot n(Na^+)) = 142 / (1 \cdot 2) = 71 \text{ г/моль.}$$

Рассчитываем массу Na_2SO_4 , которая должна находиться в 800 мл 0,5 н раствора из формулы (5):

$$C_H = m(Na_2SO_4) / (M_{\text{Э}}(Na_2SO_4) \cdot V(p - pa));$$

$$m(Na_2SO_4) = C_H \cdot (M_{\text{Э}}(Na_2SO_4) \cdot V(p - pa));$$

$$m(Na_2SO_4) = 0,5 \cdot 71 \cdot 0,8 = 28,4 \text{ г.}$$

Рассчитываем объем 2М раствора Na_2SO_4 , которую надо взять, чтобы в нем содержалось 28,4 г Na_2SO_4 , из формулы (4):

$$C_M = m(Na_2SO_4) / (M(Na_2SO_4) \cdot V(p - pa));$$

$$V(p - pa) = m(Na_2SO_4) / C_M \cdot M(Na_2SO_4);$$

$$V(p - pa) = 28,4 / 2 \cdot 142 = 0,1 \text{ л.}$$

Пример 5.

Сколько литров 0,05 н H_2SO_4 можно приготовить из 50 мл 96% раствора H_2SO_4 с плотностью, равной 1,84 г/мл?

Рассчитываем массу H_2SO_4 , которая содержится в 50 мл 96% раствора из формулы (3):

$$\omega = (m(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot 100\%) / (V(p-pa) \cdot \rho(p-pa)),$$

отсюда:

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = (\omega \cdot V(p-pa) \cdot \rho(p-pa)) / 100;$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = (96 \cdot 50 \cdot 1,84) / 100 = 88,32 \text{ г.}$$

Для перехода к нормальной концентрации необходимо рассчитать величину молярной массы эквивалента H_2SO_4 по формуле:

$$M_{\Theta}(\text{H}_2\text{SO}_4) = M(\text{H}_2\text{SO}_4) / n(\text{H}^+);$$

$$M_{\Theta}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 / 2 = 49 \text{ г/моль.}$$

Рассчитываем сколько литров 0,05н H_2SO_4 можно приготовить, имея 50 мл 96% раствора H_2SO_4 по формуле (5):

$$C_H = m(\text{H}_2\text{SO}_4) / (M_{\Theta}(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V(p-pa));$$

$$V(p-pa) = m(\text{H}_2\text{SO}_4) / (C_H \cdot M_{\Theta}(\text{H}_2\text{SO}_4));$$

$$V(p-pa) = 88,32 / (0,05 \cdot 49) = 36,05 \text{ л.}$$

Контрольные задания

81. Какой объем 10%-ного раствора гидроксида калия ($\rho=1,08 \text{ г/см}^3$) можно приготовить из 15 г KOH?

82. В 450 мл воды растворили 50 г гидроксида натрия. Рассчитайте процентную концентрацию полученного раствора.

83. Сколько граммов сульфата натрия нужно взять для приготовления 10 л 8%-ного раствора ($\rho=1,075 \text{ г/см}^3$)?

84. Плотность 10%-ного раствора гидроксида натрия равна 1,1 г/см³. Сколько граммов гидроксида натрия потребуется для приготовления 40 мл этого раствора?

85. Чему равна молярность раствора едкого калия, если 600 мл его содержат 16,8 г едкого калия?

86. Вычислите молярную концентрацию раствора сульфата калия, в 20 мл которого содержится 2,74 г растворенного вещества.

87. В 100 мл раствора содержится 1 г хлорида натрия. Рассчитайте молярность этого раствора.

88. Сколько граммов хлорида бария содержится в 0,025 л 0,25 н. раствора?

89. В 33,3 мл воды растворили 16,7 г серной кислоты. Плотность полученного раствора $1,28 \text{ г/см}^3$. Рассчитайте нормальную концентрацию этого раствора.

90. Рассчитайте молярную концентрацию 8%-ного раствора сульфата натрия ($\rho = 1,075 \text{ г/см}^3$).

91. Какое количество 20%-ного раствора хлорида калия ($\rho = 1,13 \text{ г/см}^3$) потребуется для приготовления 10 л 0,05 М раствора хлорида калия?

92. Рассчитайте молярную концентрацию 0,6 н. раствора нитрата алюминия.

93. Какое количество 2 М раствора серной кислоты потребуется для приготовления 500 мл 0,05 М раствора серной кислоты?

94. Вычислите массовую долю (в процентах) и молярность 8 н. раствора азотной кислоты, плотность которого равна $1,246 \text{ г/см}^3$.

95. Сколько литров 0,1 н. раствора HNO_3 можно приготовить из 0,07 л 30%-ного раствора HNO_3 ($\rho = 1,180 \text{ г/см}^3$)?

96. Какой объем 2М раствора Na_2CO_3 нужно взять для приготовления 1 л 0,25 н. раствора?

97. Сколько миллилитров 96%-ного раствора серной кислоты ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$) нужно взять для приготовления 1 л 0,25 н. раствора?

98. Сколько миллилитров концентрированной соляной кислоты ($\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$), содержащей 38% HCl , нужно взять для приготовления 1 л 2 н. раствора?

99. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента (нормальность) концентрированной соляной кислоты ($\rho = 1,18 \text{ г/см}^3$) с массовой долей 36,5%.

100. В 1 кг воды растворено 666 г KOH ($\rho = 1,395 \text{ г/см}^3$). Найдите молярность раствора.

8. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Примеры решения задач.

Электролитами называют вещества, расплавы и растворы которых проводят электрический ток. Для них характерна ионная проводимость.

Условно электролиты делят на слабые и сильные электролиты. Слабые электролиты – вещества, которые в растворах лишь частично диссоциируют на ионы, и в которых наряду с ионами содержатся недиссоциированные молекулы.

К слабым электролитам относят соединения с полярными ковалентными связями: кислоты H_2CO_3 , H_2S , HCN , HNO_2 , H_2SO_3 и др; основания р – и д – элементов $\text{B}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, NH_4OH и др., воду (H_2O).

Слабые электролиты характеризуются степенью диссоциации α и константой диссоциации K_D , которые связаны между собой уравнением:

$$\alpha = \sqrt{K_D / C_M},$$

где, α – степень диссоциации слабого электролита; K_D – его константа диссоциации; C_M – концентрация раствора, моль/л.

Данное уравнение называется законом разведения Оствальда.

Сильные электролиты – при растворении, в воде или расплаве практически полностью диссоциируют на ионы, вследствие чего хорошо проводят электрический ток. К сильным электролитам относятся соединения с ионными или сильно полярными связями: кислоты HCl , HBr , HJ , HClO_4 , H_2SO_4 , HNO_3 ; основания LiOH , NaOH , KOH , RbOH , CsOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$; соли.

В растворах сильных электролитов из-за полной их диссоциации возрастает число ионов в растворе, и увеличиваются силы межмолекулярного взаимодействия между ними.

Каждый ион окружен ионной атмосферой, образованной противоположно заряженными ионами, поэтому концентрацию ионов заменяют их активностью, т.е. условного (эффективной) концентрацией:

$$a = \gamma C,$$

где – коэффициент активности, c – концентрация иона в растворе, моль/л.

В разбавленных растворах электролитов коэффициент активности иона зависит от ионного силы раствора J , которая равна:

$$J = 0,5 \sum C_i \cdot Z_i^2,$$

где C_i – концентрация i – того иона в растворе; Z_i – заряд иона.

Водородный показатель раствора, pH.

Водородный показателем, или pH, называется взятый с обратным знаком десятичный логарифм концентрации (или активности) ионов водорода в растворе:

$$pH = -\lg C(H^+) \text{ или } pH = -\lg a(H^+).$$

В нейтральном растворе: $C(H^+) = C(OH^-) = 10^{-7}$ моль/л; $pH = 7$

В кислом растворе: $C(H^+) > C(OH^-) > 10^{-7}$ моль/л; $pH < 7$.

В щелочном растворе: $C(OH^-) > C(H^+) < 10^{-7}$ моль/л; $pH > 7$.

Вода является слабым электролитом и характеризуется ионным произведением воды, K_w , которое равно:

$$K_w = C(H^+) \cdot C(OH^-) = 10^{-14}.$$

Ионное произведение воды – величина постоянна при данной температуре. Прологарифмирую это уравнение, получим:

$$pH + pOH = 14.$$

Из этого уравнения следует, что зная pH можно легко рассчитать pOH , и наоборот.

Расчет pH сильных электролитов

Пример 1.

Определите pH 0,1 М раствора HCl.

Диссоциация HCl происходит полностью: $HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$, при этом $C_{H^+} = C_{Cl^-} = 0,1$ моль/л. Соответственно $pH = -\lg a_{H^+} = -\lg \gamma \cdot C_{H^+}$, т.е. необходимо вычислить ионную силу раствора HCl и по ней в таблице выбрать коэффициент активности ионов водорода.

$$J = 0,5 \sum C_i \cdot Z_i^2 = 0,5 \left(C_{H^+} \cdot Z_{H^+}^2 + C_{Cl^-} \cdot Z_{Cl^-}^2 \right) = 0,5 \left(0,1 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 1^2 \right) = 0,1$$

По таблице выбираем коэффициент активности γ , равный 0,84, следовательно:

$$pH = -\lg 0,84 \cdot 0,1 = 1,08.$$

Пример 2.

Определите pH 0,1 М раствора NaOH.

Так как NaOH является сильным электролитом, его диссоциация происходит полностью: $NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$, при этом $C_{Na^+} = C_{OH^-} = 0,1$ моль/л. В данном случае $pH = 14 - pOH$ и первоначально находим $pOH = -\lg a_{OH^-} = -\lg \gamma \cdot C_{OH^-}$.

Рассчитываем ионную силу 0,1 М раствора NaOH.

$$J = 0,5 \left(C_{Na^+} \cdot Z_{Na^+}^2 + C_{OH^-} \cdot Z_{OH^-}^2 \right) = 0,5 \left(0,1 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 1^2 \right) = 0,1.$$

По таблице выбираем коэффициент активности γ для ионов гидроксила, равный 0,8. Рассчитываем рОН:

$$\text{рОН} = -\lg 0,8 \cdot 0,1 = 1,097,$$

$$\text{рН} = 14 - 1,097 = 12,903.$$

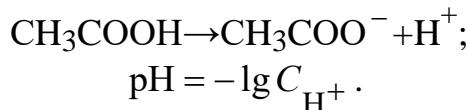
Расчет рН слабых электролитов

При расчете рН слабых электролитов, обычно используют значение концентрации ионов водорода, а не величину активности a_{H^+} , так как вследствие неполной диссоциации слабых электролитов, в растворе находится небольшое количество заряженных частиц, между которыми происходят незначительные взаимодействия. В этом случае $\text{рН} = -\lg C_{\text{H}^+}$.

Пример 1.

Рассчитайте рН 0,1 М раствора CH_3COOH , константа диссоциации которого равна $K_{\text{д}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

Уксусная кислота диссоциирует по уравнению:



Так как диссоциация уксусной кислоты неполная, то $C_{\text{H}^+} = \alpha \cdot C_0$, где C_0 – исходная концентрация CH_3COOH . Степень диссоциации α находим по уравнению Оствальда:

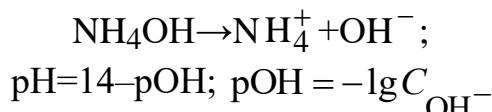
$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{д}}}{C_0}}; \alpha = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{0,1}} = 0,424 \cdot 10^{-2},$$

тогда $C_{\text{H}^+} = 0,424 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-1} = 0,424 \cdot 10^{-3}$; $\text{рН} = -\lg 0,424 \cdot 10^{-3} = 3,38$.

Пример 2.

Рассчитайте рН 0,1 М раствора NH_4OH , константа диссоциации которого равна $K_{\text{д}} = 1,79 \cdot 10^{-5}$.

Аммиак диссоциирует по уравнению



Находим степень диссоциации α :

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{д}}}{C_0}}; \alpha = \sqrt{\frac{1,79 \cdot 10^{-5}}{0,1}} = 0,423 \cdot 10^{-2}.$$

Находим концентрацию ионов OH^- и рОН раствора

$$C_{\text{OH}^-} = \alpha \cdot C_0 = 0,423 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-1} = 0,423 \cdot 10^{-3}; \text{pOH} = -\lg 0,423 \cdot 10^{-3} = 3,38.$$

Находим pH раствора:

$$\text{pH} = 14 - 3,38 = 10,62.$$

Контрольные задания

101*. Вычислите pH 0,05 М HCl и 0,05 М CH₃COOH.

102*. Вычислите pH 0,01 М раствора NH₄OH.

103*. Вычислите степень диссоциации NH₄OH в 0,05 М растворе при 298 К.

104*. Вычислите pH 0,01 М NaOH и 0,01 М NH₄OH.

Таблица 4. Константы диссоциации некоторых слабых электролитов
t=25 °C

Вещество	Kд	Вещество	Kд
CH ₃ COOH	1,75·10 ⁻⁵	HF	6,61·10 ⁻⁴
NH ₄ OH	1,79·10 ⁻⁵	HCOOH	1,76·10 ⁻⁴
HClO	3,0·10 ⁻⁸		

105*. Вычислите степень диссоциации α и концентрацию ионов водорода [H⁺] в 0,3 М раствора HF.

106*. При какой молярной концентрации уксусной кислоты в растворе ее степень диссоциации α равна 0,01? При какой концентрации кислоты α увеличится в два раза?

107. Степень диссоциации муравьиной кислоты HCOOH в 0,2 н. растворе равна 0,03. Определите константу диссоциации кислоты.

108*. Вычислите концентрацию ионов NH₄⁺ в 0,005 М растворе NH₄OH при 298 К.

109*. Вычислите активности ионов H⁺ и OH⁻ в 0,01 М NaOH при 298 К.

110*. Рассчитайте молярность раствора уксусной кислоты CH₃COOH, pH которого равен 3.

ГЕТЕРОГЕННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ. ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ

Примеры решения задач

* См. табл. 4

Подавляющее большинство веществ обладает ограничений растворимостью в воде и других растворителях. Гетерогенная система, в которой в состоянии равновесия находится осадок и насыщенный раствор электролита при постоянной температуре, характеризуется величиной, которая называется произведением растворимости ПР.

Произведение растворимости равно произведению концентраций ионов малорастворимого электролита в насыщенном растворе, взятых в степенях их стехиометрических коэффициентов.

В общем случае выражение произведения растворимости для малорастворимого электролита типа A_mB_n описывается уравнением:

$$PR_{AmBn} = C_{A^{n+}}^m \cdot C_{B^{m-}}^n,$$

где $C_{A^{n+}}$, $C_{B^{m-}}$ – концентрации ионов в растворе.

Более строго произведение растворимости выражается через произведение активностей ионов:

$$PR_{AmBn} = a_{A^{n+}}^m \cdot a_{B^{m-}}^n.$$

Величины произведений растворимости у разных веществ различны. Произведение растворимости зависит от природы растворенного вещества и растворителя, а также от температуры.

Величины произведений растворимости позволяют оценить возможность образования осадка в данных условиях, вычислить концентрацией ионов малорастворимой соли в насыщенном растворе и т.д.

Если $C_{A^{n+}}^m \cdot C_{B^{m-}}^n < PR_{AmBn}$ – то раствор ненасыщенный,

если $C_{A^{n+}}^m \cdot C_{B^{m-}}^n = PR_{AmBn}$ – то раствор насыщенный,

если $C_{A^{n+}}^m \cdot C_{B^{m-}}^n > PR_{AmBn}$ – раствор пересыщенный.

Осадок образуется в том случае, когда произведение концентраций ионов малорастворимого электролита превысит величину его произведения растворимости при данной температуре. Когда ионное произведение станет равным величине ПР, выпадение осадка прекращается.

Пример 1.

Растворимость $CaCO_3$ равна 0,0069 г/л. Рассчитайте произведение растворимости $CaCO_3$.

Растворимость $CaCO_3$ равная 0,0069 г/л означает, что в 1 л раствора содержится 0,0069 г $CaCO_3$. Находим молярную концентрацию этого раствора:

$$M_{CaCO_3} = (40 + 12 + 16 \cdot 3) = 100 \text{ г/моль};$$

$$C_M = \frac{m}{M_{CaCO_3}} \cdot V(p - pa);$$

$$C_M = 0,0069/(100 \cdot 1) = 6,9 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Так как каждая молекула $CaCO_3$ при растворении дает по одному иону Ca^{2+} и CO_3^{2-} ; то $C_{Ca^{2+}} = C_{CO_3^{2-}} = 6,9 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

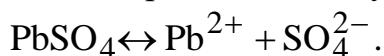
Следовательно, $\Pi P_{CaCO_3} \cdot C_{Ca^{2+}} = C_{CO_3^{2-}} = 6,9 \cdot 10^{-5} \cdot 6,9 \cdot 10^{-5} = 4,8 \cdot 10^{-9}$.

Пример 2.

Произведение растворимости $PbSO_4$ составляет $\Pi P_{PbSO_4} = 1,6 \cdot 10^{-8}$.

Сколько грамм $PbSO_4$ содержится в 500 мл раствора при 25^0C ?

Равновесие в данной системе выражается следующей схемой:



Тогда

$$C_{Pb^{2+}} = C_{SO_4^{2-}} = x \text{ моль/л.}$$

Запишем выражение для произведения растворимости $PbSO_4$:

$$\Pi P_{PbSO_4} = C_{Pb^{2+}} \cdot C_{SO_4^{2-}} = x \cdot x = x^2;$$

$$\text{тогда } x = \sqrt{\Pi P_{PbSO_4}} = \sqrt{1,6 \cdot 10^{-8}} = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

$1,3 \cdot 10^{-4}$ моль/л – это молярная концентрация каждого иона в растворе или молярная концентрация раствора $PbSO_4$, $C_M(PbSO_4)$.

Массу $PbSO_4$ в 500 мл раствора рассчитываем из формулы:

$$C_M = m(PbSO_4) / M(PbSO_4) \cdot V(p - pa),$$

где $M_{PbSO_4} = 207 + 32 + 16 \cdot 4 = 303$ г/моль; $V(p - pa) = 0,5$ л, тогда :

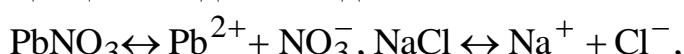
$$m_{PbSO_4} = C_M \cdot M(PbSO_4) \cdot V(p - pa) = 1,3 \cdot 10^{-4} \cdot 303 \cdot 0,5 = 1,95 \cdot 10^{-2} \text{ г.}$$

Пример 3.

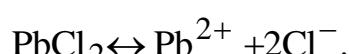
Выпадает ли осадок при смешивании равных объемов растворов $PbNO_3$ и $NaCl$ с одинаковыми концентрациями 0,2 моль/л.

$$\Pi P_{PbCl_2} = 2,12 \cdot 10^{-4}.$$

При смешивании объем раствора возрастает вдвое, и концентрация каждого из веществ уменьшается вдвое, т.е. станет 0,2 моль/л: $2 = 0,1$ моль/л. Равновесие при диссоциации каждой исходной соли можно записать:



а соли образованной при их смешивании:



Тогда концентрации $C_{Pb^{2+}} = C_{NO_3^-} = 0,1$ моль/л; $C_{Na^+} = C_{Cl^-} = 0,1$ моль/л.

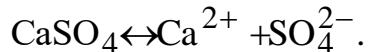
Следовательно, произведение концентраций ионов образовавшейся соли будет: $C_{Pb^{2+}} \cdot C_{Cl^-}^2 = 0,1 \cdot 0,1^2 = 10^{-3}$.

Полученная величина превышает $\text{ПР}_{PbCl_2} (2,12 \cdot 10^{-4})$. Поэтому часть соли $PbCl_2$ будет выпадать в осадок.

Пример 4.

Какая масса кальция находится в виде ионов в 2 л насыщенного раствора $CaSO_4$?

Так как раствор $CaSO_4$ насыщенный, то произведение растворимости $CaSO_4$ достигнуто, $\text{ПР}_{CaSO_4} = 6,1 \cdot 10^{-5}$. В растворе устанавливается равновесие:



Находим молярную концентрацию кальция в насыщенном растворе

$$C_{Ca^{2+}} = C_{SO_4^{2-}} = x; \quad \text{ПР}_{CaSO_4} = C_{Ca^{2+}} \cdot C_{SO_4^{2-}} = x \cdot x = x^2;$$

$$x = \sqrt{\text{ПР}_{CaSO_4}} = \sqrt{6,1 \cdot 10^{-5}} = 7,81 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Молярная концентрация кальция $C_{Ca^{2+}} = 7,81 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Найдем содержание кальция в граммах:

$$a_{Ca^{2+}} = 40 \text{ г/моль}, \text{ тогда } m_{Ca^{2+}} = 40 \cdot 7,81 \cdot 10^{-3} = 31,24 \cdot 10^{-2} \text{ г/л},$$

а в 2 л насыщенного раствора: $m_{Ca^{2+}} = 31,24 \cdot 10^{-2} \cdot 2 = 62,48 \cdot 10^{-2} \text{ г.}$

Контрольные задания

111. Произведение растворимости Ag_3PO_4 составляет $1,8 \cdot 10^{-18}$. В каком объёме насыщенного раствора содержится 0,05 г растворённой соли?

112. В 3 л насыщенного при комнатной температуре раствора $PbSO_4$ содержится 0,132 г соли. Вычислите произведение растворимости $PbSO_4$.

113. В 3 л насыщенного раствора $AgIO_3$ содержится в виде ионов 0,176 г серебра. Вычислите произведение растворимости $AgIO_3$.

114*. К 50 мл 0,001 н. раствора HCl добавили 450 мл 0,001 н. раствора азотнокислого серебра. Выпадет ли осадок хлорида серебра?

115*. Будет ли выпадать осадок при добавлении к 100 мл 0,02 н. раствора сульфата калия 100 мл 0,01 н. раствора хлорида кальция?

116*. Исходя из произведения растворимости карбоната кальция, найдите массу CaCO_3 , содержащуюся в 100 мл его насыщенного раствора.

Таблица 5. Произведение растворимости труднорастворимых в воде соединений (при температуре 25 °C)

Вещество	ПР	Вещество	ПР
AgCl	$1,56 \cdot 10^{-10}$	Ag_2S	$1,6 \cdot 10^{-49}$
AgBr	$4,4 \cdot 10^{-13}$	CaCO_3	$4,8 \cdot 10^{-9}$
Ag_2SO_4	$7,7 \cdot 10^{-5}$	CaSO_4	$6,1 \cdot 10^{-5}$

117*. Образуется ли осадок сульфата серебра, если к 0,02 М раствору азотнокислого серебра добавить равный объем 1 н. раствора серной кислоты?

118. В 500 мл воды при 18 °C растворяется 0,0166 г Ag_2CrO_4 . Чему равно произведение растворимости этой соли?

119*. Какая масса серебра находится в виде ионов в 1 л насыщенного раствора AgBr ?

120*. В каком объеме насыщенного раствора Ag_2S содержится 1 мг растворенной соли?

10. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

Примеры решения задач

Гидролизом солей называется обменное взаимодействие ионов соли с водой, протекающее в сторону образования молекул слабого электролита (основания или кислоты) и накопления H^+ или OH^- ионов, приводящего к изменению нейтральной реакции среды.

Гидролиз по катиону.

Гидролизу подвергаются соли, образованные слабыми основаниями и сильными кислотами ($\text{CuCl}_2, \text{Fe}(\text{NO}_3)_3, (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, \text{AlCl}_3$ и др.). С водой взаимодействует катион слабого основания, объединяющийся с ионом OH^- из воды. Ион водорода H^+ при этом освобождается и подкисляет раствор, pH которого становится меньше 7.

Гидролиз по аниону.

Гидролизу подвергаются соли, образованные сильными основаниями и слабыми кислотами ($\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{K}_2\text{S}, \text{K}_2\text{SiO}_3, \text{CaC}_2\text{O}_4$ и др.). Анион слабой

кислотой взаимодействует с ионом H^+ из H_2O . Ион гидроксила при этом освобождается, и pH становится больше 7.

Гидролиз по катиону и аниону.

Соли, образованные слабыми основаниями и слабыми кислотами, гидролизуются и по катиону, и по аниону ($CuCO_3$, NH_4CN , $(NH_4)_2CO_3$ и др.). Гидролиз протекает до конца и характеризуется небольшими изменениями pH среды, так как связанными оказываются как ионы OH^- из воды, так и ионы H^+ . Так как образующиеся слабые основание и кислота являются электролитами разной силы (их константы неодинаковы), то pH раствора будет определять более сильный из них электролит.

Если K_d (основания) > K_d (кислоты), то $pH > 7$;

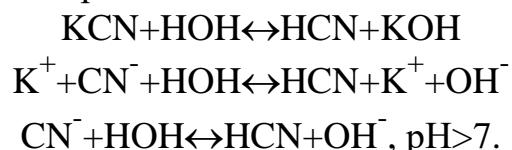
Если K_d (основания) < K_d (кислоты), то $pH < 7$.

Гидролизу не подвергаются соли, образованные сильными основаниями и сильными кислотами: (K_2SO_4 , $NaClO_4$, $BaCl_2$, $Ca(NO_3)_2$ и др.) так как ни катион, ни анион соли не могут при взаимодействии с водой образовывать молекулы слабых электролитов. Водные растворы таких солей имеют нейтральную реакцию среды ($pH=7$).

Гидролиз можно усилить, разбавлением раствора и повышением температуры раствора.

Пример 1.

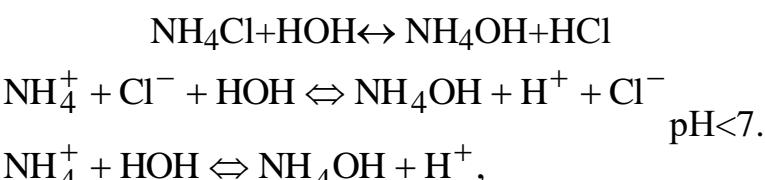
Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакции гидролиза и укажите pH раствора KCN .



Соль KCN образована сильным основанием и слабой кислотой. Гидролиз идет по аниону слабой кислоты HCN . В результате гидролиза образуется слабая кислота HCN и избыток ионов OH^- , которые подщелачивают раствор. pH раствора будет больше 7.

Пример 2.

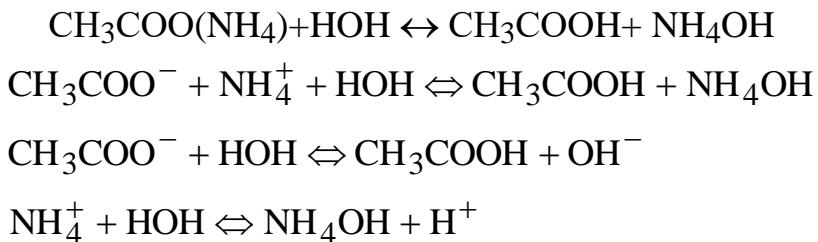
Составьте молекулярные и ионно – молекулярные уравнения реакций гидролиза и укажите реакцию раствора NH_4Cl .



Соль NH_4Cl образована слабым основанием и сильной кислотой. Гидролиз идет по катиону слабого основания NH_4OH . В результате гидролиза образуется слабое основание NH_4OH и избыток ионов H^+ , которые подкисляют раствор. pH раствора будет меньше 7.

Пример 3.

Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций гидролиза и укажите pH раствора $\text{CH}_3\text{COO}(\text{NH}_4)$.



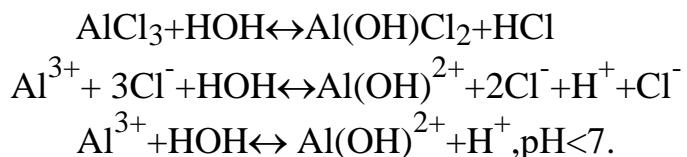
Гидролиз в данном случае идет и по катиону, и по аниону. В результате гидролиза образуются и слабые основания NH_4OH ($K_D = 1,79 \cdot 10^{-5}$), и слабая кислота CH_3COOH ($K_D = 1,86 \cdot 10^{-5}$). Так как константы диссоциации этих электролитов практически одинаковы, то реакция раствора этой соли будет близка к нейтральной ($\text{pH}=7$).

Пример 4.

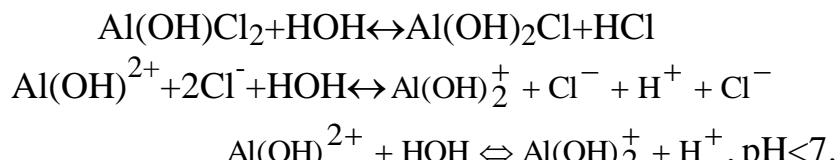
Составьте молекулярные и ионно-молекулярные уравнения реакций гидролиза и укажите pH раствора $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.

Гидролиз соли, образованной поливалентным катионом и слабого основания, протекает ступенчато через стадии образования основных солей:

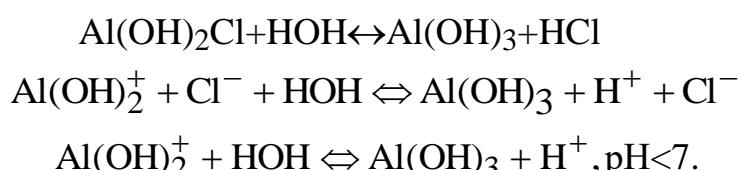
1 ступень



2 ступень



3 ступень

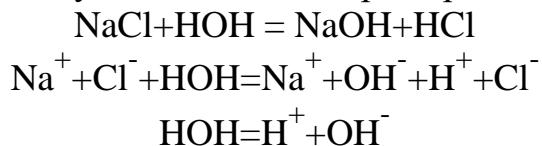


Гидролиз соли протекает сильно по первой ступени, слабо – по второй ступени и совсем слабо – по третьей ступени (ввиду накопления ионов водорода процесс смещается в сторону исходных веществ).

Пример 5.

Изменится ли нейтральная реакция среды при растворении в воде соли NaCl ?

Соль NaCl образована сильным основанием и сильной кислотой, поэтому гидролизоваться не будет и изменения рН в растворе не произойдет.



В этом случае происходит необратимая реакция, нейтрализации сильного основания сильной кислотой, обратная процессу гидролиза.

Контрольные задания

121. Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения реакции гидролиза и укажите реакцию растворов солей:



11. ОКИСЛИТЕЛЬНО – ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИЯ

Примеры решения задач

Окислительно-восстановительными называют реакции, идущие с изменением степени окисления элементов.

Степень окисления элемента – это формальный заряд атома элемента в соединении, вычисленный в предположении, что вещество состоит из

ионов в результате полного перехода электронов. Если степень окисления элемента имеет знак “+”, цифра показывает число электронов, перешедших от данного атома к другим атомам; если степень окисления имеет знак “–”, цифра показывает число электронов, перешедших от других атомов к атому данного элемента.

Условились указывать степень окисления цифрой в центре над символом соответствующего элемента, при этом знак “+” или “–” ставится перед цифрой: $\text{H}_2\overset{+6}{\text{S}}\overset{-2}{\text{O}}_4$, $\text{Na}_2\overset{-2}{\text{S}}$.

Несмотря на формализм понятия «степень окисления элемента», эта характеристика полезна при подборе коэффициентов в окислительно-восстановительных реакциях.

Нахождение неизвестной степени окисления элементов.

Определение неизвестной степени окисления элемента в молекулах или ионах основано на следующих действиях и правилах:

- в данном соединении выбирается самый электроотрицательный элемент, т.е. элемент, который «отнимает» от других атомов электроны, «присоединяет» их к себе, поэтому его степень окисления будет со знаком “–”; атомы остальных элементов, «отдающих» свои электроны электроотрицательному элементу, будут иметь степени окисления со знаком “+”;
- для нахождения численного значения степени окисления элемента используется правило электронейтральности – алгебраическая сумма всех степеней окисления равна заряду иона, а для молекул эта сумма равна нулю;
- степень окисления элементов в простых веществах принята за нуль;
- степени окисления водорода:
 - +1 – в соединениях с более электроотрицательными элементами,
 - 0 – в простых веществах,
 - 1 – в гидридах, соединениях водорода с активными металлами (например, NaH);
- степени окисления кислорода:
 - 2 – в соединениях с менее электроотрицательными элементами,
 - 1 – в перекиси водорода и пероксидах ($\text{H}_2\overset{+1}{\text{O}}_2$, $\text{Ba}\overset{-1}{\text{O}}_2$),
 - 0 – в простых веществах,
 - +2 – в соединениях со фтором OF_2 – фторид кислорода);
- степень окисления щелочных металлов равна +1.

Пример.

Определите степени окисления элементов в следующих молекулах и ионах: NH_4Cl , K_2MnO_4 , $(\text{SO}_3)^{2-}$.

Решение:

1). NH_4Cl – хлорид аммония; обозначим степень окисления азота через x . Учитывая, что степень окисления хлора в хлоридах равна -1, а у водорода с более ЭО элементами равна +1, из уравнения электронейтральности для молекул:

$$1 \cdot x + 4 \cdot (+1) + 1 \cdot (-1) = 0 \text{ имеем } x = -3.$$

Степень окисления азота в этом соединении равна -3.

2). K_2MnO_4 - мanganat калия; обозначим степень окисления марганца через x . Учитывая, что степень окисления калия равна +1, а у кислорода равна -2, из уравнения электронейтральности для молекул:

$$(+1) \cdot 2 + x \cdot 1 + (-2) \cdot 4 = 0 \text{ имеем } x = +6.$$

Степень окисления марганца в этом соединении равна +6;

3). $(\text{SO}_3)^{2-}$ - сульфит- ион; обозначим степень окисления серы через x . Кислород, как более электроотрицательный элемент, оттягивает на себя электроны и проявляет степень окисления (-2), используя уравнение электронейтральности для ионов:

$$x \cdot 1 + (-2) \cdot 3 = -2, \text{ имеем } x = +4.$$

Степень окисления серы в этом ионе равна +4.

Окислители и восстановители. Окисление и восстановление.

Вещество, в состав которого входит элемент, отдающий электроны, называется восстановителем. Вещество, в состав которого входит элемент, принимающий электроны, называется окислителем.

Процесс отдачи атомом электронов называется окислением, а принятие электронов атомом называется восстановлением. Уравнения, отражающие отдачу и принятие электронов как отдельные стадии, называют электронными уравнениями или полуреакциями. Последнее название отражает тот факт, что реакции окисления и восстановления невозможны один без другого, протекают одновременно, составляя единый химический процесс. В электронных уравнениях должно быть равенство числа атомов и зарядов в обеих частях полуреакций.

Пример.

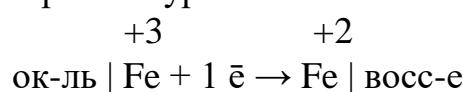
Запишите электронные уравнения процессов:



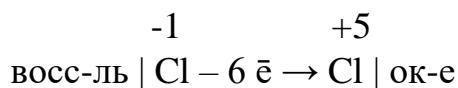
а) $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}$; б) $\text{Cl} \rightarrow \text{Cl}$; укажите их характер (окисление или восстановление).

Решение:

а) Степень окисления у железа понижается от +3 до +2; это означает, что происходит процесс принятия электронов, то есть процесс восстановления; электронное уравнение:



б) Степень окисления у хлора изменяется от отрицательного значения через ноль до положительной величины, то есть повышается в результате процесса отдачи электронов, а это процесс окисления; электронное уравнение:



Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций

Практически требуется найти коэффициенты перед формулами веществ в окислительно-восстановительных реакциях и дописать в уравнение (если это необходимо) формулы веществ – участников реакции, составные части которых не изменились в ходе процесса и поэтому не были учтены в процессах переноса электронов.

Метод полуреакций или ионно-электронный метод.

Основу метода составляет правило электронного баланса: общее число электронов, отданных восстановителем должно равняться общему числу электронов, принятых окислителем.

Возможности метода и условия применения:

Метод применим к окислительно-восстановительным реакциям, протекающим в водных растворах электролитов, а также с участием труднорастворимых веществ и неэлектролитов органической и неорганической природы.

Для нахождения основных коэффициентов (это коэффициенты перед окислителем, восстановителем и продуктами их превращения) необходимо составить полуреакции окисления и восстановления с теми ионами и молекулами, которые изменились в ходе реакции, уравнять в полуреакциях число атомов каждого вида и заряды, подобрать множители, с помощью которых полуреакции будут отвечать правилу электронного баланса. Найденные таким образом числа являются искомыми коэффициентами перед окислителем, восстановителем и продуктами их превращения.

Чтобы установить молекулы и ионы, изменившиеся в ходе реакции, в заданной схеме процесса вещества, относящиеся к сильным электролитам, записываются в ионной форме. Из кислот – это HCl, HBr, HI, HClO₄, HNO₃, H₂SO₄, из гидроксидов – это щелочи LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH, Ca(OH)₂, Sr(OH)₂, Ba(OH)₂, и все растворимые соли. Все оксиды, слабые кислоты и щелочи, нерастворимые гидроксиды и соли записываются в молекулярном виде.

Для уравнивания числа атомов кислорода в полуреакции окисления и восстановления включаются частицы среды - молекулы H₂O, ионы H⁺ или OH⁻ в зависимости от условий проведения реакции:

- если процесс идет в кислой среде, для уравнивания числа атомов кислорода в ту часть полуреакции, где избыток этих атомов, прибавляются ионы водорода, в другую часть этой полуреакции записываем молекулы воды;
- в щелочной среде в ту часть полуреакции, где избыток атомов кислорода, прибавляются молекулы воды, в другую часть этой полуреакции записываем гидроксид-ионы;
- для процессов в нейтральной среде, протекающих с образованием кислоты, используется та же последовательность действий, как для кислой среды; в случае образования гидроксидов – порядок действий как для щелочной среды.

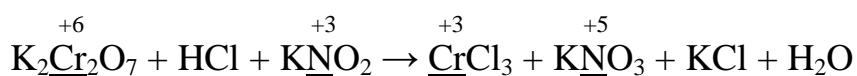
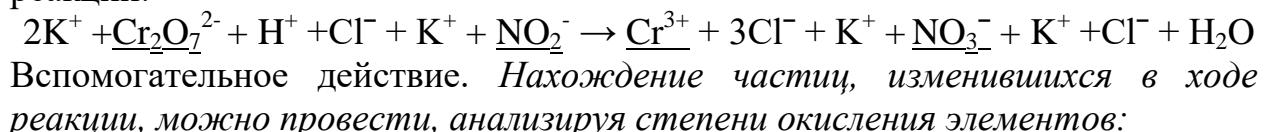
После уравнивания числа атомов достигается равенство зарядов в обеих частях каждой полуреакции прибавлением «+» или вычитанием «-» соответствующего числа электронов в левой части полуреакций.

Последовательность действий при составлении уравнений окислительно-восстановительных реакций, протекающих в разных средах

Реакция происходит в кислой среде.

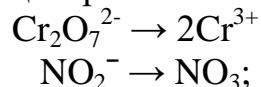
Пример. Составьте уравнение окислительно-восстановительной реакции ионно-электронным методом, если схема реакции имеет вид $K_2Cr_2O_7 + HCl + KNO_2 \rightarrow CrCl_3 + KNO_3 + KCl + H_2O$.

1). Запишем схему реакции в ионной форме, отметим частицы, образованные одинаковыми элементами, которые изменились в ходе реакции:

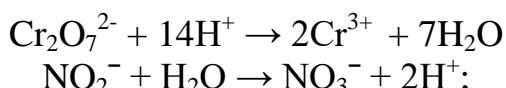


По указанным элементам можно найти ионы, изменившие свой состав в реакции.

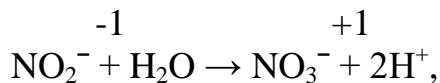
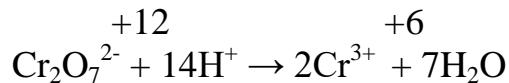
2). Составим с найденными частицами полуреакции окисления и восстановления, уравняем число центральных атомов (это Cr и N)



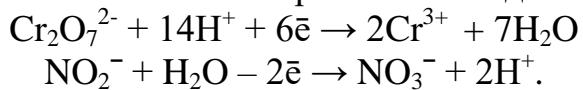
3). В реакции, кроме солей $K_2Cr_2O_7$ и KNO_2 , участвует кислота HCl . Для уравнивания числа атомов кислорода используем правило для кислой среды и, подбирая коэффициенты перед H^+ и H_2O , уравниваем число атомов водорода и кислорода:



Определим заряды в каждой части полуреакций

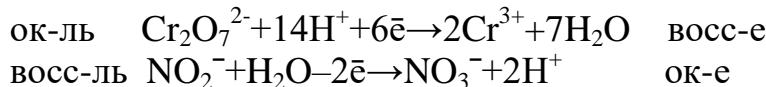


и для их уравнивания запишем число принятых и отденных электронов:

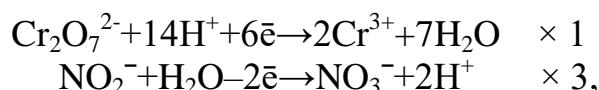


Примечание. Число и направление передаваемых электронов в полуреакциях, составленных на основании электронного и ионно-электронного методов, должны совпадать.

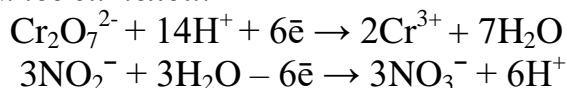
4). Обозначим в полуреакциях процессы (ок-е и восс-е) и вещества (ок-ль и восс-ль):



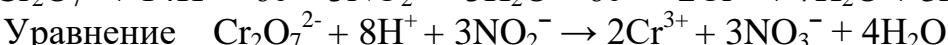
5). Для выполнения правила электронного баланса найдем множители:



вспомогательное действие (его можно опустить): *запишем полуреакции с учетом найденных множителей:*



6). С учетом найденных множителей алгебраически сложим обе полуреакции и преобразуем



называется сокращенным ионным уравнением данной окислительно-восстановительной реакции. Это уравнение содержит информацию о реакции среды: ее определяют частицы H⁺ – указатель кислой среды, а коэффициенты в нем являются, соответственно, коэффициентами молекулярного уравнения.

7). Перенесем полученные коэффициенты в заданную схему реакции и уравняем частицы, не изменившиеся в ходе реакции, в следующей последовательности:

а) атомы металлов, б) кислотные остатки, в) атомы водорода, г) в последнюю очередь – атомы кислорода:

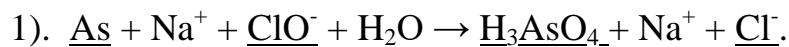


Реакция происходит в нейтральной среде.

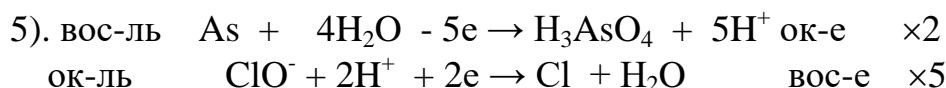
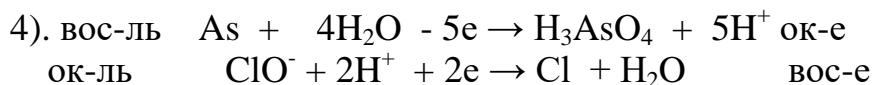
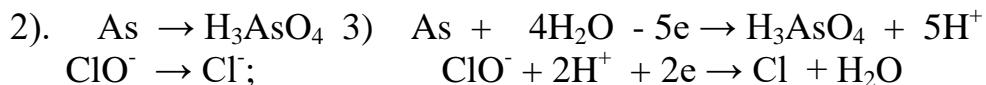
Пример. Составьте уравнение окислительно-восстановительной реакции ионно-электронным методом, если схема реакции имеет вид



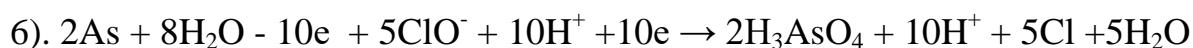
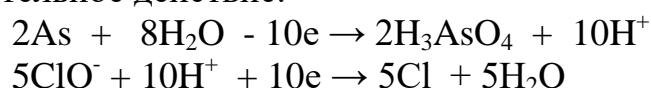
Реакция происходит в нейтральной среде с образованием кислоты. Для составления такого типа реакций используется такая же последовательность действий, как для кислой среды:



(H_2O и H_3AsO_4 – слабые электролиты, сохраняются в молекулярной форме)



вспомогательное действие:

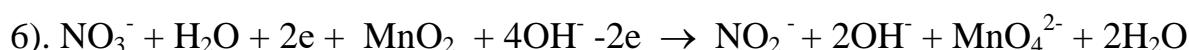
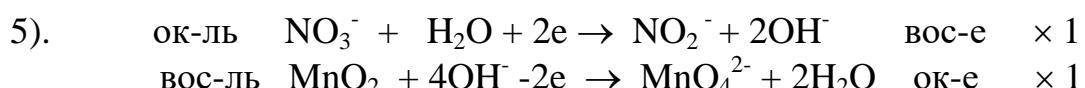
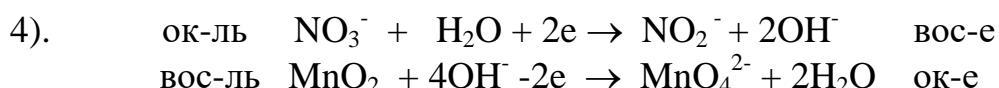
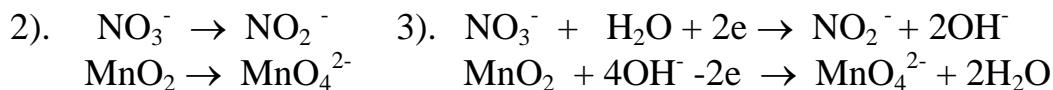
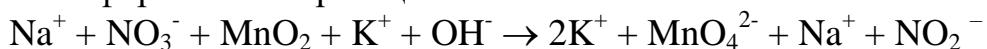


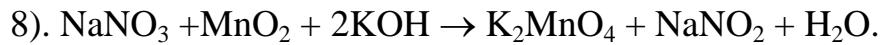
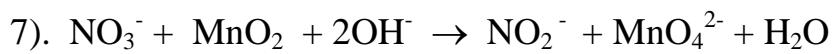
Реакция происходит в щелочной среде.

Пример. Составьте уравнение окислительно-восстановительной реакции ионно-электронным методом, если схема процесса имеет вид:

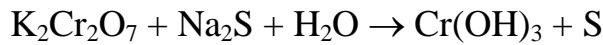


1). Ионная форма схемы реакции:



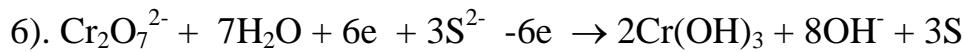
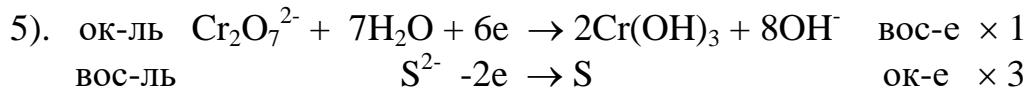
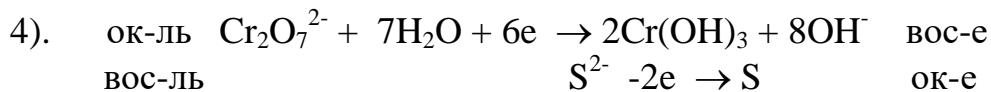
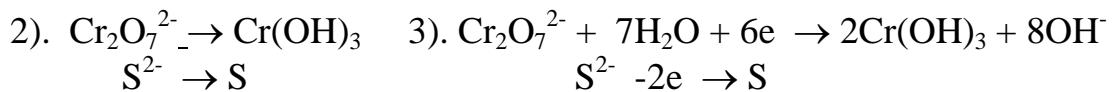
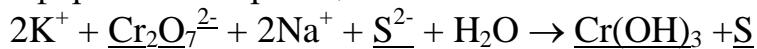


Реакция происходит в нейтральной среде с образованием гидроксидов.
Пример. Составьте уравнение окислительно-восстановительной реакции ионно-электронным методом, если схема процесса имеет вид:



Для составления такого типа реакций используется такая же последовательность действий, как для щелочной среды.

1). Ионная форма схемы реакции:



7). $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 7\text{H}_2\text{O} + 3\text{S}^{2-} \rightarrow 2\text{Cr}(\text{OH})_3 + 8\text{OH}^- + 3\text{S}$ - здесь 8OH^- -ионы распределились в соответствии с числом атомов калия и натрия ($2\text{KOH} + 6\text{NaOH}$) в молекулярном уравнении:

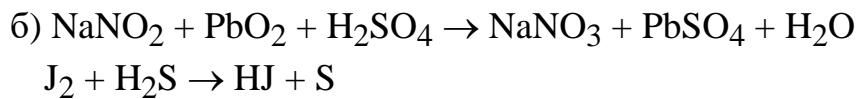


Контрольные задания

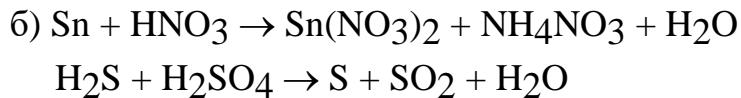
131. а) Определите степени окисления элементов в соединениях
 $\text{KMnO}_4, \text{K}_2\text{MnO}_4, \text{MnO}_2, \text{MnSO}_4, \text{Mn(OH)}_2$

б) На основании электронных уравнений расставьте коэффициенты в уравнениях реакций, идущих по схемам:
 $\text{KMnO}_4 + \text{P} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4$
 $\text{KOH} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{KCl} + \text{KOCl} + \text{H}_2\text{O}$

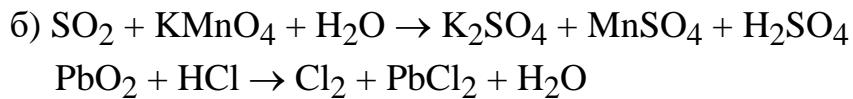
132.** а) $\text{FeO}, \text{FeCl}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{K}_2\text{FeO}_4$



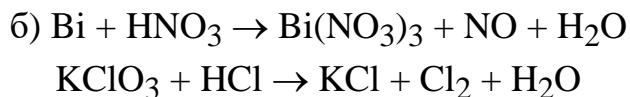
133.** a) CrO, Cr₂O₃, K₂CrO₄, K₂Cr₂O₇



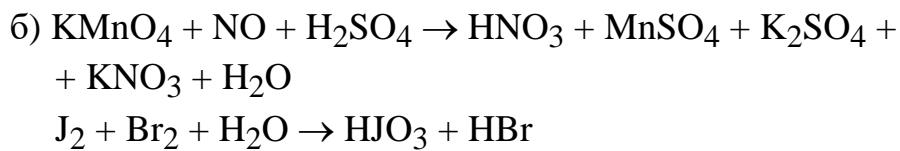
134.** a) HCl, HClO, HClO₂, HClO₃, HClO₄



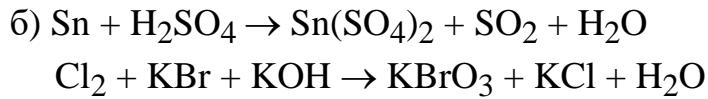
135*. a) NO, NH₃, HNO₂, KNO₃



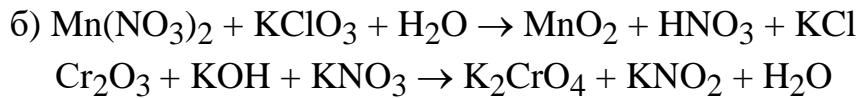
136*. a) PH₃, P₂O₃, H₃PO₄, P₂O₅



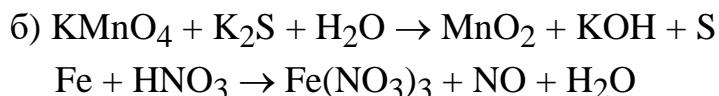
137*. a) H₂S, SO₂, SO₃, K₂SO₃, Na₂SO₄



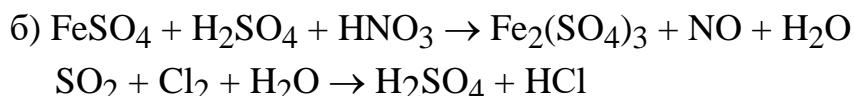
138*. a) HBr, HBrO, HBrO₃, AlBr₃



139*. а) J_2 , KJ , HJO , NaJO_3



140*. а) N_2 , N_2O_3 , NO , HNO_2 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$



12. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ

Примеры решения задач

Гальванические элементы – это устройство, в которых происходит самопроизвольно переход химической энергии окислительно – восстановительной реакции в электрическую энергию.

Он представляет собой два металлических электрода, опущенные в растворы собственных солей, которые соединены между собой полупроницаемой перегородкой. При замыкании внешней цепи через измерительный прибор, последний покажет напряжение между электродами.

Электрод – это система: металл – раствор электролита. При погружении металла в раствор собственных ионов начинается сложное взаимодействие металла с компонентами раствора. Наиболее важной реакцией, протекающей на электроде, является взаимодействие поверхностных ион –атомов металла, находящихся в узлах кристаллической решетки, с полярными молекулами воды, ориентированными у поверхности электрода. В результате взаимодействия гидратированные ионы металла переходят в раствор, оставляя в металле электроны, заряд которых не скомпенсирован положительно заряженными ионами металла. В результате этого металл становится заряженным отрицательно, а раствор – положительно.

Между металлом и раствором возникает разность потенциалов, получившая название электродного потенциала. При некотором определенном значении электродного потенциала устанавливается равновесие:



Данное равновесие характерно для металлического электрода, полученного погружением металла в раствор своей соли.

Помимо металлических электродов существуют и газовые электроды, в которых металл не принимает участия в образовании двойного электрического слоя, а играет роль токоотвода.

В газовых электродах в образовании потенциала принимает участие газ и его ионы из раствора электролита.

Так для водородного электрода при некотором значении электродного потенциала устанавливается равновесие между молекулами и ионами водорода:



Для кислородного электрода при некотором значении электродного потенциала устанавливается равновесие между молекулами кислорода и ионами гидроксила:



Ионы Me^{n+} , H^+ , OH^- и называются потенциалопределяющими для металлического, водородного, кислородного электролов соответственно.

Величина электродного потенциала металлических электролов определяется природой металла, температурой, концентрацией ионов металла в растворе и давлением (для газовых электролов).

Стандартный электродный потенциал, ε^0, B , – это потенциал, который устанавливается на электроде при стандартных условиях: температура 25^0C и концентрации потенциалопределяющих ионов 1 моль/л, давление 101,3 кПа (для газовых электролов). Значения стандартных электродных потенциалов приведены в приложении.

Равновесный электродный потенциал, ε^P, B , – это потенциал, который возникает на электроде при данных условиях, которые могут отличаться от стандартных.

Зависимость величины электродного потенциала металлического электрода от активной концентрации потенциалопределяющих ионов при $T = 298K$ выражается уравнением Нернста.

$$\varepsilon_{Me^{n+}/Me}^P = \varepsilon_{Me^{n+}/Me}^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{Me^{n+}}, \quad (4)$$

где ε^0 – стандартный электродный потенциал, В; n – число электронов, участвующих в электродной реакции; $a_{Me^{n+}}$ активная концентрация потенциалопределяющих ионов, моль/л.

Для водородного и кислородного электролов их равновесные потенциалы можно рассчитать по уравнениям (5), (6) соответственно:

$$\left\{ P_{H_2/H} = -0,0295 \lg P_{H_2} - 0,059 pH; (5) \right.$$

$$\left. \left\{ P_{O_2/OH^-} = 1,23 + 0,0147 \lg P_{O_2} - 0,059 pH; (6) \right. \right.$$

где $\varepsilon_{H^+/H_2}^0, \varepsilon_{O_2/CH^-}^0$ – стандартные электродные потенциалы водородного и кислородного электродов; P_{H_2}, P_{O_2} – парциальные давления водорода и кислорода; $a_{H^+}, a_{OH^-}, a_{H_2O}$ – активности в растворе ионов водорода, гидроксила и воды, моль/л.

В гальванических элементах при разомкнутой цепи на электродах устанавливается равновесие, характеризуемое величиной равновесного электродного потенциала. При замыкании цепи равновесие на электродах нарушается и на электроде, потенциал которого более отрицателен, пойдет процесс окисления, а на другом электроде, потенциал которого более положителен, – процесс присоединения электронов – восстановление. Электрод, на котором идет окисление, называют анодом: этот электрод имеет знак минус. Электрод, на котором идет восстановление, называют катодом; он имеет знак плюс.

Важнейшей характеристикой гальванических элементов является электродвижущая сила – E (ЭДС). ЭДС – это максимальная разность потенциалов, которая устанавливается на электродах при разомкнутой цепи

$$E = \varepsilon_k - \varepsilon_a. \quad (7)$$

В работающем гальваническом элементе измеряют не ЭДС, а напряжение – U . Напряжение гальванического элемента всегда меньше ЭДС из-за омических потерь и поляризации гальванического элемента, ΔE , которая равна сумме катодной и анодной поляризаций.

Электродвижущую силу гальванического элемента, кроме формулы (7) можно рассчитать по уравнению (8), если известны активности потенциалопределяющих ионов восстановителя и окислителя:

$$E = E^0 + (0,059/n) \cdot (\lg a_{\text{окисл}} / \lg a_{\text{восст}}) \quad (5)$$

где E^0 – стандартная ЭДС гальванического элемента; $a_{\text{восст}}, a_{\text{окисл}}$ – активные концентрации восстановителя и окислителя.

Значение ЭДС можно вычислить по уравнению (6), если известны термодинамические характеристики токообразующей реакции:

$$E^0 = \frac{-\Delta G^0}{nF}, \quad (9)$$

где ΔG^0 – стандартное значение энергии Гиббса токообразующей реакции, кДж/моль; n – число электронов, участвующих в электрохимическом процессе; F – число Фарадея, равное 96500 Дж/(моль·В).

Изменение энергии Гиббса для любой химической реакции, в том числе и электрохимической, рассчитывают по следствию из закона Гесса, как разность между стандартной энергией Гиббса продуктов реакции и энергией Гиббса исходных веществ.

Концентрационный гальванический элемент.

Концентрационный гальванический элемент – это элемент, в котором оба электрода выполнены из одного металла, и разность потенциалов образуется за счет того, что эти электроды опущены в растворы своих солей с различной концентрацией.

На электроде, опущенном в раствор соли с меньшей концентрацией потенциал определяющих ионов, возникает более отрицательный потенциал, и этот электрод будет анодом. На электроде, опущенном в раствор с большей концентрацией соли, возникает более положительный потенциал; этот электрод будет катодом.

Примеры и решения задач

Пример 1.

Рассчитайте ЭДС цинково – медного гальванического элемента с концентрацией потенциал определяющих ионов цинка 1 моль/л и ионов меди 0,01 моль/л. Напишите уравнения реакций, протекающих на электродах и суммарную токообразующую реакцию. Составьте схему работы данного гальванического элемента.

Так как концентрация ионов меди отличается от стандартного значения концентрации, равного 1 моль/л, то равновесный потенциал медного электрода рассчитываем по уравнению Нернста.

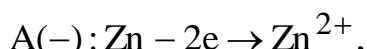
$$\varepsilon_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^{\text{p}} = \varepsilon_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \text{Cu}^{2+} = 0,33 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-2} = 0,27 \text{ В},$$

Равновесный потенциал цинкового электрода будет равен его стандартному значению ($-0,76 \text{ В}$), так как концентрация ионов цинка в растворе равна 1 моль/л.

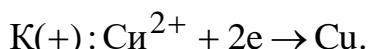
Анодом в данном гальваническом элементе будет цинк, так как его потенциал более отрицательный, чем потенциал медного электрода. Тогда электродвижущая сила гальванического элемента по уравнению (7) будет равна разности потенциалов медного и цинкового электродов.

$$E = \varepsilon_{\text{k}}^{\text{p}} - \varepsilon_{\text{a}}^{\text{p}} = \varepsilon_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^{\text{p}} - \varepsilon_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^{\text{p}} = 0,27 - (-0,76) = 1,03 \text{ В},$$

На аноде гальванического элемента протекает реакция окисления цинка:



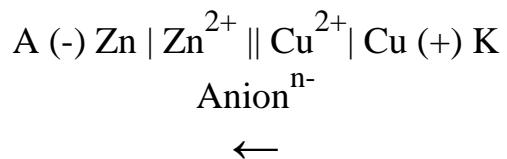
на катоде идет реакция восстановления ионов меди:



Суммарная токообразующая реакция получается алгебраическим сложением электродных реакций



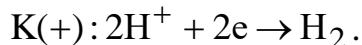
Схема гальванического элемента:



Пример 2.

Напишите уравнение реакции, протекающей на водородном электроде никелевого – водородного гальванического элемента при стандартных условиях.

Из таблицы стандартных потенциалов запишем стандартные потенциалы электродов. Стандартный потенциал водородного электрода ε_{H_2/H^+}^0 равен (+0,00В), а стандартный потенциал никелевого электрода $\varepsilon_{Ni/Ni^{2+}}^0$ равен (-0,25В). Так как потенциал никелевого электрода более отрицательный, то он будет анодом, а водородный электрод – катодом. Поэтому запишем для водородного электрода реакцию восстановления:



Пример 3.

Рассчитайте ЭДС медного концентрационного гальванического элемента при концентрации потенциалопределяющих ионов 0,01 моль/л и 1 моль/л. Напишите уравнения реакций, протекающих на электродах и суммарную реакцию, составьте схему элемента.

Чтобы определить анод и катод в концентрационном гальваническом элементе, надо рассчитать равновесные потенциалы его электродов. Значение потенциала электрода с концентрацией ионов меди 1 моль/л можно взять из таблицы ($\varepsilon_{Cu/Cu^{2+}}^p = \varepsilon_{Cu/Cu^{2+}}^0 = 0,33V$). Для концентрации 0,01 моль/л необходимо рассчитать равновесный потенциал электрода по уравнению Нернста (4):

$$\varepsilon_{Cu/Cu^{2+}}^p = \varepsilon_{Cu/Cu^{2+}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-2} = 0,33 - 0,059 = 0,274V.$$

Сравнивая эти два потенциала, видим, что электрод с концентрацией потенциалопределяющих ионов 0,01 моль/л имеет более отрицательный потенциал (0,27В). Этот электрод будет анодом, а второй электрод–катодом. Рассчитаем ЭДС по уравнению (6)

$$E = \varepsilon_k^p - \varepsilon_a^p = 0,33 - 0,27 = 0,06V$$

Запишем уравнения электродных реакций и суммарную токообразующую реакцию:

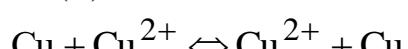
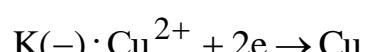
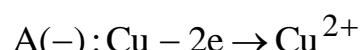
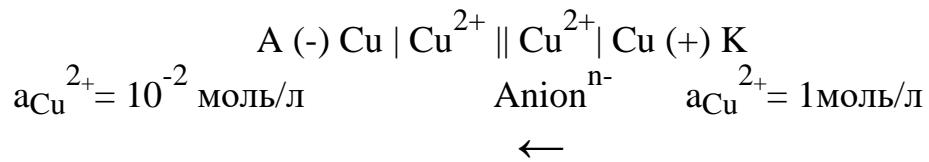


Схема медного концентрационного элемента



Пример 4.

При какой активности ионов Fe^{2+} равновесный потенциал железного электрода при 298 К будет равен стандартному потенциалу цинкового электрода.

Зависимость электродного потенциала от концентрации выражается уравнением Нернста:

$$E_{Me/Me^{n+}}^p = E_{Me/Me^{n+}}^0 + (0,059/n) \cdot \lg a_{Me^{n+}}$$

Для железного электрода это уравнение будет иметь вид:

$$E_{Fe/Fe^{2+}}^p = E_{Fe/Fe^{2+}}^0 + (0,059/2) \cdot \lg a_{Fe^{2+}}.$$

По условию задачи:

$$E_{Fe/Fe^{2+}}^p = E_{Zn/Zn^{2+}}^0 = -0,76B,$$

Стандартные потенциалы цинка ($-0,76B$) и железа ($-0,44B$) взяты из таблицы стандартных потенциалов. Тогда можно записать:

$$-0,76 = -0,44 + (0,059/2) \cdot \lg a_{Fe^{2+}}$$

$$a_{Fe^{2+}} = 1,3 \cdot 10^{11} \text{ моль/л.}$$

Пример 5.

Рассчитайте потенциал кислородного электрода со стандартным давлением кислорода и pH4.

Равновесный потенциал кислородного электрода по уравнению (6) равен:

$$E_{O_2/H_2O}^p = E_{O_2/H_2O}^0 + \frac{0,059}{n} \lg P_{O_2} - 0,059 \text{ pH.}$$

Подставляя в уравнение данные из условия задачи, получаем:

$$E_{O_2/H_2O}^p = 1,23 + \frac{0,059}{4} \lg 1 - 0,059 \cdot 4;$$

$$E_{O_2/H_2O}^p = 0,99B.$$

Контрольные задания

141*. На сколько изменится потенциал цинкового электрода, если раствор цинка, в который он погружен, разбавить в 10 раз?

Таблица 6. Стандартные потенциалы E_{298}° некоторых металлических и газовых электродов (T=298 K)

Электрод	Электродная реакция	E_{298}° , В
K ⁺ / K	K ⁺ + \bar{e} = K	-2,925
Ba ²⁺ / Ba	Ba ²⁺ + 2 \bar{e} = Ba	-2,906
Ca ²⁺ / Ca	Ca ²⁺ + 2 \bar{e} = Ca	-2,866
Mg ²⁺ / Mg	Mg ²⁺ + 2 \bar{e} = Mg	-2,363
Mn ²⁺ / Mn	Mn ²⁺ + 2 \bar{e} = Mn	-1,180
Zn ²⁺ / Zn	Zn ²⁺ + 2 \bar{e} = Zn	-0,763
Cr ²⁺ / Cr	Cr ²⁺ + 2 \bar{e} = Cr	-0,744
Fe ²⁺ / Fe	Fe ²⁺ + 2 \bar{e} = Fe	-0,440
Cd ²⁺ / Cd	Cd ²⁺ + 2 \bar{e} = Cd	-0,403
Ni ²⁺ / Ni	Ni ²⁺ + 2 \bar{e} = Ni	-0,250
Sn ²⁺ / Sn	Sn ²⁺ + 2 \bar{e} = Sn	-0,136
Pb ²⁺ / Pb	Pb ²⁺ + 2 \bar{e} = Pb	-0,126
Fe ³⁺ / Fe	Fe ³⁺ + 3 \bar{e} = Fe	-0,036
H ⁺ / H	H ⁺ + \bar{e} = H	+0,000
Cu ²⁺ / Cu	Cu ²⁺ + 2 \bar{e} = Cu	+0,337
Ag ⁺ / Ag	Ag ⁺ + \bar{e} = Ag	+0,799

142*. Вычислите потенциал водородного электрода, если $[H^+] = 3,8 \cdot 10^{-3}$ моль/ л.

143*. Потенциал водородного электрода равен -0,145 В. Определите pH раствора.

144*. Вычислите, как изменится электродный потенциал цинка, если концентрация раствора сульфата цинка, в который погружена цинковая пластина, уменьшится от 0,1 до 0,01 моль/л.

145*. Потенциал марганцевого электрода, помещенного в раствор его соли, составил $-1,1$ В. Вычислите концентрацию ионов марганца Mn^{2+} (моль/л).

146*. Вычислите потенциал железного электрода, погруженного в раствор, содержащий $0,0699$ г $FeCl_2$ в $0,5$ л.

147*. Рассчитайте электродные потенциалы магния в растворе его соли при концентрациях иона Mg^{2+} $0,1; 0,01; 0,001$ моль/л.

148*. Вычислите концентрацию ионов H^+ в растворе, в котором потенциал водородного электрода равен -236 мВ.

149*. Определите величину электродного потенциала меди, погруженной в $0,0005$ М раствор $Cu(NO_3)_2$.

150*. При какой концентрации ионов Cu^{2+} (моль/л) значение потенциала медного электрода становится равным стандартному потенциальному водородного электрода?

151*. ЭДС гальванического элемента, образованного никелем, погруженным в раствор его соли с концентрацией ионов никеля 10^{-4} моль/л, и серебром, погруженным в раствор его соли, равен $1,108$ В. Определите концентрацию ионов Ag^+ в растворе его соли.

152*. Составьте схему работы гальванического элемента, образованного железом и свинцом, погруженными в $0,005$ М растворы их солей. Рассчитайте ЭДС этого элемента.

153*. Составьте схему процессов, происходящих при работе медно-кадмивого гальванического элемента в стандартных условиях, рассчитайте его ЭДС. Что такое концентрационный гальванический элемент? Приведите пример.

154*. Вычислите ЭДС серебряно-цинкового гальванического элемента, если образующие его электроды погружены в растворы с концентрацией катиона $0,002$ моль/л. Составьте схему элемента.

155*. Рассчитайте ЭДС гальванического элемента, образованного магнием и цинком, погруженными в растворы их солей с концентрациями ионов $[Mg^{2+}] = 1,8 \cdot 10^{-5}$, $[Zn^{2+}] = 2,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

156*. Составьте схему концентрационного гальванического элемента: серебряный электрод в растворе его соли с $[Ag^+] = 10^{-4}$ моль/л и серебряный электрод в растворе с $[Ag^+] = 10^{-5}$ моль/л. Укажите, какой из электродов будет анодом, какой - катодом. Рассчитайте ЭДС элемента.

157*. Рассчитайте ЭДС гальванического элемента, состоящего из двух медных пластин, погруженных в раствор соли меди с концентрацией у одного из электродов $[Cu^{2+}] = 1,0$ моль/л, а у другого - $[Cu^{2+}] = 10^{-3}$ моль/л.

158*. Гальваническая цепь составлена из железа, погруженного в раствор его соли с концентрацией ионов Fe^{2+} , равной $0,001$ моль/л, и меди, погруженной в раствор её соли. Какой концентрации должен быть раствор меди, чтобы ЭДС цепи была равной нулю?

159*. Составьте схему, напишите уравнения электродных процессов элемента, состоящего из медной и кадмииевой пластин, погруженных в раствор, содержащий собственные ионы с концентрацией $[Cd^{2+}] = [Cu^{2+}] = 1,0$ моль/л. Рассчитайте ЭДС этого элемента.

160*. Гальванический элемент состоит из никеля, погруженного в раствор его соли с концентрацией ионов Ni^{2+} , равной 10^{-4} моль/л, и серебра, погруженного в раствор его соли с концентрацией ионов Ag^+ , равной 10^{-2} моль/л. Рассчитайте ЭДС гальванического элемента.

13. ЭЛЕКТРОЛИЗ

Примеры решения задач

Электролизом называют процессы, происходящие под действием электрического тока подаваемого от внешнего источника на электроды, опущенные в расплав или раствор электролита.

На электроде, соединенном с положительным полюсом постоянного источника тока, протекают реакции окисления. Этот электрод является анодом. Растворимые аноды изготавливают из цветных металлов (цинк, медь, олово и др.) Нерастворимые аноды – из золота, металлов платиновой группы, а также из угля или графита.

На электроде, соединенном с отрицательным полюсом постоянного источника тока, происходят реакции восстановления, этот электрод будет являться катодом.

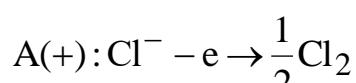
Рассмотрим электродные реакции, происходящие при электролизе расплава хлористого натрия на графитовых электродах.

При плавлении происходит термическая диссоциация соли. Ионный состав электролита будет следующий:

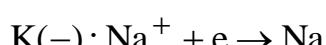


При наложении на электроды напряжения от внешнего источника тока в электролите начнется направленное движение ионов, причем, отрицательно заряженные ионы (анионы) будут перемещаться к аноду, а положительно заряженные ионы (катионы) – к катоду.

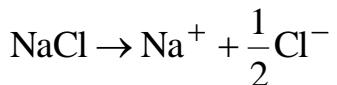
В данном случае к аноду будут притягиваться анионы хлора, и на аноде будет идти процесс их окисления:



К катоду будут притягиваться катионы натрия, и на нем пойдет процесс восстановления:



Суммарная реакция:

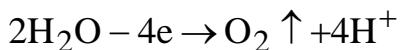


В результате электролиза расплавов солей можно получить металлы в чистом виде.

Последовательность электродных процессов при электролизе растворов.

При электролизе водных растворов солей в состав электролита входят, кроме молекул соли, молекулы растворителя – воды, от частичной диссоциации которой в электролите находятся ионы водорода и ионы гидроксила. Выбор электродных реакций в этом случае проводят по определенным правилам.

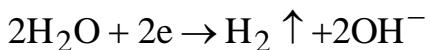
Из числа возможных анодных процессов в первую очередь идет процесс с наиболее отрицательным потенциалом. На аноде не окисляются ионы SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , NO_3^- , поэтому в их присутствии на нерастворимом аноде идет процесс окисления воды по уравнению:



При наличии в растворе наряду с OH^- – группой ионов галогенов: ионов хлора, брома и йода, в первую очередь на аноде окисляются простые бескислородные анионы йод, бром, хлор. Их потенциал ниже потенциала окисления иона гидроксила и окисления воды.

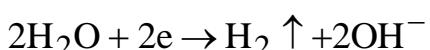
Из числа возможных катодных процессов в первую очередь идет процесс с наиболее положительным потенциалом. Для катодного восстановления при электролизе водных растворов солей все элементы таблицы стандартных потенциалов можно разделить на три группы:

а) От лития до алюминия. При электролизе из водных растворов на катоде будет выделяться только водород, и проходить реакция:



Металл выделяться не будет, так как потенциал водорода будет более положительным, чем потенциал металла;

б) От титана до водорода. В этом случае электролиза солей этих металлов будет выделяться и металл, и водород, так как их потенциалы близки:



в) Металлы, стоящие ниже водорода. Так как их потенциал более положительный, чем потенциал водорода, то на катоде будет выделяться только металл:



Законы электролиза Фарадея

Между количеством превращенного при электролизе вещества и количеством прошедшего через электролит, электричества существует связь, которая выражена в двух законах Фарадея.

Первый закон Фарадея.

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

где m – масса превращенного вещества, г; $M_{\mathcal{E}}$ – химический эквивалент вещества, г/моль; I – сила тока, А; t – время, сек; F – число Фарадея, равное 96500 кулонов или 26,8 а·час.

Второй закон Фарадея. Массы прореагировавших на электродах веществ, при постоянном количестве электричества относятся друг к другу как молярные массы их эквивалентов.

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_{\mathcal{E}_1}}{M_{\mathcal{E}_2}},$$

где m_1, m_2 – массы веществ, выделившихся на электродах; $M_{\mathcal{E}_1}, M_{\mathcal{E}_2}$ – их химические эквиваленты.

Выход по току

Выход вещества по току – это отношение фактически полученного при электролизе количества вещества к теоретическим рассчитанному количеству его:

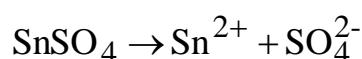
$$B_T = \frac{m_{\text{практ.}}}{m_{\text{теор.}}} \cdot 100\%,$$

где $m_{\text{практ.}}$ – масса вещества, практически полученная при электролизе, г; $m_{\text{теор.}}$ – масса вещества, теоретически рассчитанная по формуле, г.

Пример 1.

Напишите уравнение процессов, протекающих на графитовых электродах при электролизе водного раствора сернокислого олова.

Ионный состав электролита:

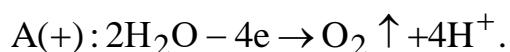


Графитовый анод является нерастворимым, поэтому он не будет участвовать в анодной электродной реакции.

$$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$$

$$\text{SnSO}_4 \rightarrow \text{Sn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$$

Распределение ионов по электродам будет следующим: к аноду перемещаются анионы SO_4^{2-} и OH^- от диссоциации воды. Так как SO_4^{2-} на аноде не окисляются, то будет идти выделение кислорода за счет электрохимического окисления воды:

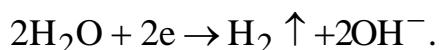
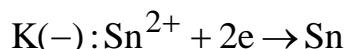


К катоду будут перемещаться H^+ и Sn^{2+} . По таблице стандартных потенциалов находим значения потенциалов этих ионов:

$$E_{\text{Sn}/\text{Sn}^{2+}} = -0,136\text{ В},$$

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,41\text{ В (в нейтральной среде).}$$

На катоде, так как потенциалы олова и водорода имеют близкие значения (вторая группа окислителей), будет происходить процесс выделения и олова, и водорода:



Электролиз с растворимым анодом

При электролизе водных растворов с растворимым анодом необходимо учитывать металл анода, так как он будет принимать участие в электродной реакции. Если потенциал металла отрицательнее потенциала гидроксо – группы, то на аноде будет идти растворение металла. В случае, когда величины потенциалов металла и гидроксо – группы близки, процесс растворения металла может проходить одновременно с выделением кислорода.

Пример 2.

Напишите уравнения процессов, протекающих на кадмievых электродах, при электролизе водного раствора сернокислого кадмия и рассчитайте выход вещества по току на катоде, если при прохождении через электролит 1 фарадея электричества выделилось 28 г металла.

Ионный состав электролита:

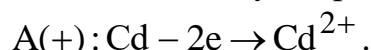


При распределении ионов по электродам надо учитывать, что кадмievый анод относится к растворимым электродам. К кадмievому аноду

будут перемещаться отрицательно заряженные сульфат – ионы и ионы гидроксила. То есть на аноде будут присутствовать три частицы: Cd, SO_4^{2-} , OH^- . Анион SO_4^{2-} на аноде не окисляются, поэтому остаются две частицы Cd и OH^- . Находим их потенциалы в приложении и выбираем частицу с более отрицательным потенциалом, которая будет окисляться на аноде в первую очередь.

$$E_{\text{Cd}/\text{Cd}^{2+}} = -0,403 \text{ В}, \quad E_{\text{OH}^-/\text{O}_2} = +0,81 \text{ В} \text{ (в нейтральной среде)}.$$

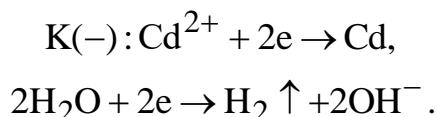
Сравнивая эти два потенциала видим, что более отрицательный потенциал у кадмия, то есть кадмийский анод будет растворяться:



К катоду из раствора будут перемещаться положительно заряженные ионы водорода и ионы кадмия с соответствующими потенциалами:

$$E_{\text{Cd}/\text{Cd}^{2+}} = -0,403 \text{ В}, \quad E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,411 \text{ В} \text{ (в нейтральной среде)}.$$

Так как их потенциал близки, и кадмий относится ко второй группе окислителей таблицы стандартных потенциалов, то на катоде будут происходить два восстановительных процесса:



Выход металла по току рассчитываем по формуле:

$$B_T = (m_{\text{пр}} / m_T) \cdot 100\%.$$

Массу теоретически выделившегося кадмия рассчитывают по первому закону Фарадея:

$$m = (M_{\mathcal{E}}(\text{Cd}) \cdot Q) / F,$$

где Q – количество электричества, прошедшие через электролит, равное 1 Фарадею или 96500 кулон; F – число Фарадея, равное 96500 кулонов; $M_{\mathcal{E}}$ – молярная масса эквивалента кадмия, которую рассчитывают по формуле:

$$M_{\mathcal{E}}(\text{Cd}) = A(\text{Cd}) / B(\text{Cd}) = 112 / 2 = 56 \text{ г/моль}.$$

Тогда масса кадмия теоретически будет равна:

$$m = 56 \cdot 96500 / 96500 = 56 \text{ г}.$$

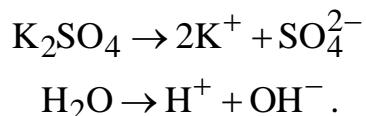
Выход кадмия по току:

$$B_T = 28 \cdot 100\% / 56 = 50\%.$$

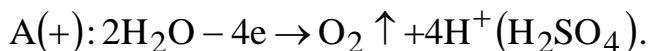
Пример 3.

Сколько граммов едкого калия (KOH) образовалось у катода при электролизе раствора K_2SO_4 , если на аноде выделилось 11,2 л кислорода измеренного при н.у.? Напишите уравнения электродных процессов. Электроды инертные.

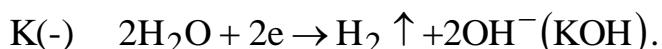
Ионный состав электролита:



Под действием приложенного напряжения к положительно заряженному аноду будет притягиваться отрицательно заряженному анионы SO_4^{2-} и OH^- из воды; к катоду – катионы калия и водорода. На аноде пойдет процесс окисления воды, так как анионы SO_4^{2-} окисляться не будут:



На катоде пойдет процесс восстановления воды, так как потенциал калия $-2,92$ В более отрицательный, чем водорода ($-0,41$ В), и из раствора K^+ восстанавливаться не будет:



По второму закону Фарадея можно записать:

$$\frac{v(\text{O}_2)}{m(\text{KOH})} = \frac{v(M_{\mathcal{E}}(\text{O}_2))}{M_{\mathcal{E}}(\text{KOH})},$$

то есть число эквивалентов вещества, выделившегося при электролизе у одного электрода, равно числу эквивалентов вещества, выделившегося у другого электрода.

Объем эквивалента кислорода при н.у. равен 5,6 л, эквивалент едкого калия можно рассчитать по формуле:

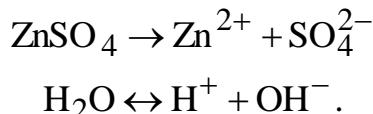
$$M_{\mathcal{E}}(\text{KOH}) = M(\text{KOH}) / n(\text{OH}^-); \quad M_{\mathcal{E}}(\text{KOH}) = 56 / 1 = 56 \text{ г/моль.}$$

Тогда масса образовавшегося около катода едкого калия будет равна:
 $m(\text{KOH}) = (v(\text{O}_2) \cdot M_{\mathcal{E}}(\text{KOH})) / M_{\mathcal{E}}(\text{O}_2) = (11,2 \cdot 56) / 5,6 = 112 \text{ г.}$

Пример 4.

Какие реакции протекают на электродах при электролизе раствора сульфата цинка с цинковым анодом.

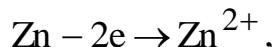
Ионный состав электролита:



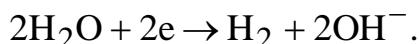
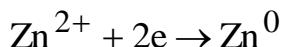
К цинковому аноду будут притягиваться отрицательно заряженные частицы из раствора: SO_4^{2-} и ионы гидроксила OH^- , образующиеся при диссоциации воды так же необходимо учесть потенциал самого анода, так как цинковый анод растворимый.

$$E_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^0 = -0,76 \text{ В}, \quad E_{\text{OH}^-/\text{O}_2}^0 = +0,81 \text{ В.}$$

Так как ионы SO_4^{2-} не окисляются на аноде и потенциал цинка более отрицательный, чем потенциал окисления OH^- из воды, то на цинковом аноде происходит только процесс растворения цинка:



Так как цинк относится ко второй группе окислителей – его потенциал близок потенциальному восстановления водорода $E_{2\text{H}/\text{H}_2} = -0,41$ (в нейтральной среде), на катоде будут протекать две реакции: восстановление цинка и восстановление ионов водорода из воды:



Контрольные задания

161*. Напишите уравнения электродных процессов, протекающих при электролизе водного раствора BaCl_2 с угольными электродами. Что такое поляризация в процессах электролиза? Какие виды поляризации вы знаете и каковы причины их возникновения?

162*. При электролизе водного раствора SnCl_2 на аноде выделилось 4,43 литра Cl_2 (условия нормальные). Какое вещество и в каком количестве выделилось на катоде? Напишите схему электролиза.

163*. Напишите уравнения электродных процессов, протекающих при электролизе водного раствора FeCl_3 с инертным анодом. Какова последовательность окисления ионов и молекул на аноде при электролизе солей различных типов?

164*. Какой объем кислорода (н.у.) выделится при пропускании тока силой 6 А в течение 30 мин через водный раствор КОН? Напишите схему электролиза водного раствора КОН.

165*. Напишите уравнения электродных процессов, протекающих при электролизе водного раствора $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ с инертными электродами. Какова последовательность восстановления ионов и молекул на катоде при электролизе солей различных типов?

166*. При какой силе тока можно получить на катоде 0,5 г никеля, подвергая электролизу раствор NiSO_4 в течение 25 мин? Напишите схему процесса электролиза.

167*. При электролизе раствора хлорида двухвалентного металла на аноде выделилось 560 мл газа (условия нормальные), а на катоде за это же время выделилось 1,6 г металла. Какой это металл? Напишите схему электролиза раствора соли.

168*. Какая масса серебра выделится при пропускании тока силой 6 А через раствор нитрата серебра в течение 30 мин? Напишите схему процесса электролиза раствора нитрата серебра.

169. При прохождении через раствор соли трехвалентного металла тока силой 1,5 А в течение 30 мин на катоде выделилось 1,071 г металла. Определите атомную массу металла.

170*. При электролизе водного раствора $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ током силой 2 А масса катода увеличилась на 8 г. В течение какого времени проводили электролиз? Напишите схему процесса электролиза.

14. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

Примеры решения задач

Коррозия – это разрушение металлов в результате его физико-химического взаимодействия с окружающей средой. При этом металлы окисляются и образуются продукты коррозии. Различают химическую коррозию и электрохимическую.

Химическая коррозия – характерна для сред, не проводящих электрический ток. При химической коррозии происходит прямое гетерогенное взаимодействие металла с окислителем окружающей среды. По условиям протекания различают:

а) газовую коррозию – в газах, обычно при высокой температуре, при действии на металл, сухого газа, например $\text{O}_2, \text{Cl}_2, \text{HCl}, \text{H}_2\text{S}$ и др.

б) коррозию в растворах неэлектролитов – агрессивных органических жидкостях, например, сернистая нефть.

Электрохимическая коррозия характерна для сред, имеющих ионную проводимость. При электрохимической коррозии процесс взаимодействия металла с окислителем включает анодные растворения металла и катодные восстановления окислителя внешней среды. Окислителями при этом служат молекулы кислорода O_2 , растворенные в воде, хлора Cl_2 , ионы водорода H^+ , Fe^{3+} , NO_3^- и др. Электрохимическая коррозия может протекать:

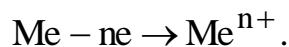
а) в электролитах водных растворах солей, кислот, щелочей, морской воды;

б) в атмосфере любого влажного газа;

в) в почве.

Механизм электрохимической коррозии заключается в следующем.

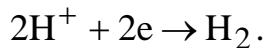
На анодных участках корродирующего металла протекает процесс анодного окисления металла:



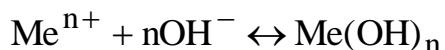
На катодных участках протекает процесс катодного восстановления окислителей.

Наиболее часто при коррозии наблюдается восстановление кислорода:

В нейтральной или щелочной среде



Кроме анодных и катодных реакций при электрохимической коррозии происходит движение электронов в металле и ионов в электролите, в котором металл находится. Протекают вторичные химические реакции. Например, взаимодействие ионов металла, образующихся на анодных участках, с гидроксид-ионами, образующихся в результате катодных процессов:



где $Me(OH)_n$ – является продуктом коррозии металла.

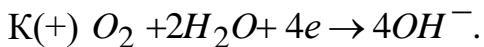
Процессы электрохимической коррозии подобны процессам, протекающим в гальванических элементах. Основным отличием процессов электрохимической коррозии является отсутствие внешней цепи. Электроны в процессе коррозии не выходят из корродирующего металла, а движутся внутри металла.

Коррозия – процесс самопроизвольный, и энергия Гиббса реакций имеет отрицательно значения. Так как $E_\vartheta = -(\Delta G/nF)$, возможность протекания коррозии может быть установлена по знаку ЭДС элемента. Если ЭДС имеет положительное значение ($E_\vartheta > 0$) то коррозия, возможна. Так как ЭДС равна разности потенциалов окислителя и восстановителя $E_\vartheta = E_{Ox} - E_{Red}$, то коррозия возможна при условии, что потенциал окислителя положительнее потенциала металла:

$$E_{Ox} > E_{Me^{n+}/Me}$$

Металлические защитные покрытия.

Медные участки становятся катодными. На меди будет протекать процесс восстановления окислителя, которым в данном случае будут молекулы O_2 , а не ионы H^+ , так как потенциал восстановления в нейтральной среде кислорода будет ($E_{O_2/OH^-} = +0,81V$), а ионов водорода ($E_{2H^+/H_2} = -0,41V$) и $E_{O_2/OH^-} > E_{Sn/Sn^{2+}}$, а $E_{2H^+/H_2} < E_{Sn/Sn^{2+}}$.



Одним из методов защиты от коррозии являются металлические защитные покрытия. Их можно разделить на анодные и катодные покрытия.

К катодным покрытиям относятся покрытие металлами, потенциалы которых в данной среде имеют более положительное значение, чем потенциал основного металла. В качестве катодных покрытий для железа

$(E^0_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44\text{В})$ можно использовать никель $(E^0_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0,25\text{В})$, медь $(E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,33\text{В})$, серебро $(E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = +0,79\text{В})$ золото $(E^0_{\text{Au}^+/\text{Au}} = +1,49\text{В})$.

При механическом повреждении такого покрытия железа служит анодом и растворяется, а катодом становится металл покрытия, на котором протекает процесс восстановления окислителя внешней среды (выделение водорода или поглощения кислорода).

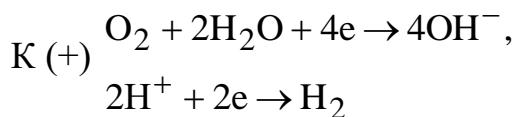
При анодном покрытии основного металла (железо или сталь) покрывают металлом с более отрицательным потенциалом, например цинком $(E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76\text{В})$ хромом $(E^0_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}} = -0,74)$. При нарушении такого покрытия основной металл становится катодом коррозионного элемента, на котором идет процесс восстановления окислителя (выделение водорода или поглощения кислорода), а металл покрытия – анодом, на котором идет процесс его окисления (растворения).

Пример 1.

Какие процессы будут протекать при коррозии бериллия в контакте с цинком при $\text{pH } 7$ во влажном воздухе. Составьте уравнения анодного и катодного процесса.

В данном случае будет протекать электрохимическая коррозия. Так как потенциал бериллия $(E^0_{\text{Be}^{2+}/\text{Be}} = -1,85\text{В})$ более отрицательный, чем потенциал цинка $(E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76\text{В})$, то на бериллии будет протекать процесс анодного окисления металла: $\text{A}(-) \text{Be} - 2e \rightarrow \text{Be}^{2+}$ а на цинке, который будет катодным участком, будет происходить восстановление окислителей: молекул O_2 воздуха и ионов H^+ , так как их потенциалы в нейтральной среде положительнее, чем потенциал окисляющегося металла – бериллия: $E^0_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = +0,81\text{В}, E^0_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,41\text{В}$.

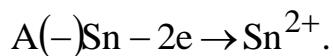
Следовательно, на цинке будут протекать процессы:



Пример 2.

Какие процессы протекают при коррозии луженой меди в нейтральной среде?

Процесс электрохимической коррозии меди, покрытой оловом, будет протекать следующим образом. Потенциал олово, $E^0_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} = -0,136\text{В}$, а потенциал меди, $E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +033\text{В}$, поэтому при нарушении покрытия олово становится анодом, как его потенциал более отрицательнее, и на нем будет протекать процесс окисления олова:



Контрольные задания

171. Опишите процесс ржавления железа во влажной атмосфере. К какому типу коррозии - химической или электрохимической - относится этот процесс? Напишите уравнения соответствующих реакций.

172. Опишите сущность процесса электрохимической коррозии. Почему в инертной атмосфере процесс коррозии протекает значительно медленнее, чем на воздухе?

173*. Катодным или анодным является свинцовое покрытие на железе? Составьте уравнения анодного и катодного процессов коррозии таких изделий при нарушении целостности покрытия во влажном воздухе.

174. Охарактеризуйте анодный и катодный процессы при электрохимической коррозии. Какую роль играет атмосферный кислород в процессах коррозии?

175*. Объясните сущность процесса коррозии железа, покрытого цинком. Напишите соответствующие уравнения реакций.

176*. Для пищевых консервов применяют посуду из листового железа, покрытого оловом. Будет ли это покрытие электрохимической защитой при повреждении слоя олова? Дайте мотивированный ответ.

177. Почему химически чистое железо является более стойким против коррозии, чем техническое железо? Дайте мотивированный ответ.

178*. Опишите процесс атмосферной коррозии железа, покрытого слоем никеля, при нарушении целостности покрытия. Приведите электронные уравнения анодного и катодного процессов.

179*. Железное изделие покрыли кадмием. Анодным или катодным является это покрытие? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов коррозии этого изделия во влажном воздухе и в соляной кислоте.

180. В чем заключается сущность протекторной защиты металлов от коррозии?

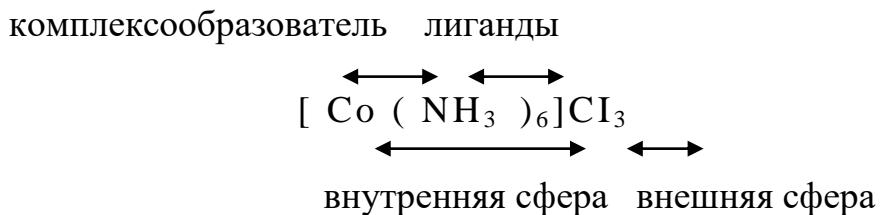
15. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Примеры решения задач

В реакциях $\underline{\text{CoCl}_3} + 6\text{NH}_3 = [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ и $2\text{KCl} + \text{PtCl}_2 = \text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ сложные соединения $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ и $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ называются *комплексными соединениями*.

Такие соединения образуются, если исходные молекулы могут проявлять «дополнительную» валентность за счет образования ковалентной связи по донорно-акцепторному типу. Для этого одна из молекул должна содержать атом со свободными орбиталями, а другая молекула - иметь атом с неподеленной парой валентных электронов.

Состав комплексных соединений. Согласно координационной теории А.Вернера в комплексных соединениях различают *внутреннюю и внешнюю сферы*. Внутренняя сфера (комплексный ион или комплекс), как правило, выделяется в квадратные скобки, и состоит из *комплексообразователя* (атома или иона) и окружающих его *лигандов*:



Комплексообразователями служат атомы или ионы, имеющие вакантные валентные орбитали. Наиболее распространенными комплексообразователями служат атомы или ионы d – элементов.

Лигандами могут быть молекулы или ионы, предоставляющие неподеленные пары валентных электронов для координации с комплексообразователем.

Число координируемых лигандов определяется *координационным числом комплексообразователя и дентатностью лигандов*. *Координационное число* равно общему числу σ -связей между комплексообразователем и лигандами, оно определяется *числом свободных (вакантных) атомных орбиталей комплексообразователя*, которые он предоставляет для донорных пар электронов лигандов.

Правило:

координационное число комплексообразователя равно его удвоенной степени окисления.

Дентатность лиганда – это число всех σ -связей, которые лиганд может образовать с комплексообразователем; эта величина *определяется как*

число донорных пар электронов, которые лиганд может предоставить для взаимодействия с центральным атомом. По этой характеристике различают моно-, ди- и полидентатные лиганды. Например, этилендиамин $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$, ионы SO_4^{2-} , CO_3^{2-} - бидентатные лиганды. Следует учитывать, что лиганды не всегда проявляют свою максимальную дентатность.

В случае монодентатных лигандов (какими являются в рассматриваемых примерах молекулы аммиака $:\text{NH}_3$ и хлорид-ионы Cl^-) индекс, указывающий на число лигандов, совпадает с координационным числом комплексообразователя. Примеры других лигандов и их названия приведены далее в таблице.

Определение заряда комплексного иона (внутренней сферы).

Заряд комплексного иона равен алгебраической сумме зарядов комплексообразователя и лигандов, или равен заряду внешней сферы, взятому с обратным знаком (правило электронейтральности). В соединении $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ внешнюю сферу образуют три иона хлора (Cl^-) с общим зарядом внешней сферы 3-, тогда по правилу электронейтральности внутренняя сфера имеет заряд 3+: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$.

В комплексном соединении $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ внешнюю сферу образуют два иона калия (K^+), общий заряд которых равен 2+, тогда заряд внутренней сферы будет 2-: $[\text{PtCl}_4]^{2-}$.

Определение заряда комплексообразователя.

Термины «заряд комплексообразователя» и «степень окисления комплексообразователя» здесь тождественные.

В комплексе $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ лигандами являются электронейтральные молекулы, следовательно, заряд комплекса (3+) определяется зарядом комплексообразователя - Co^{3+} .

В комплексе $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ заряд внутренней сферы (2-) равен алгебраической сумме зарядов комплексообразователя и лигандов: $-2 = x + 4 \cdot (-1)$; заряд комплексообразователя (степень окисления) $x = +2$, т.е. центром координации в этом комплексе является Pt^{2+} .

Катионы или анионы за пределами внутренней сферы, связанные с ней электростатическими силами ион – ионного взаимодействия, образуют внешнюю сферу комплексного соединения.

Номенклатура комплексных соединений.

Название соединений определяется типом комплексного соединения в зависимости от заряда внутренней сферы: например:

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ – относится к катионным комплексным соединениям, т.к. внутренняя сфера (комплекс) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ является катионом;

$\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ – анионное комплексное соединение, внутренняя сфера $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ является анионом;

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]^0$ и $[\text{Ni}(\text{CO})_4]^0$ относятся к электронейтральным комплексным соединениям, они не содержат внешней сферы, т.к. внутренняя сфера – с нулевым зарядом.

Общие правила и особенности в названии комплексных соединений.

Общие правила:

1) во всех типах комплексных соединений сначала называют анионную, затем – катионную часть соединения;

2) во внутренней сфере всех типов комплексов число лигандов указывается с помощью греческих числительных: *ди*, *три*, *тетра*, *пента*, *гекса* и т.д.;

2а) если во внутренней сфере комплекса находятся разные лиганды (это смешанные или разнолигандные комплексы), указываются сначала числа и названия отрицательно заряженных лигандов с прибавлением окончания -*о* (Cl^- - хлоро, OH^- - гидроксо, SO_4^{2-} - сульфато и т.п. (см. таблицу), затем указывают числа и названия нейтральных лигандов, причем вода называется *аква*, а аммиак – *амин*;

2б) последним во внутренней сфере называют комплексообразователь.

Особенность: Название комплексообразователя определяется тем, входит ли он в комплексный катион (1), комплексный анион (2) или нейтральный комплекс (3).

(1). Комплексообразователь - в комплексном катионе.

После названия всех лигандов во внутренней сфере комплекса дается русское название элемента- комплексообразователя в родительном падеже. Если элемент проявляет различную степень окисления, она указывается после его названия в скобках цифрами. Используется также номенклатура с указанием для комплексообразователя не степени окисления, а его валентности (римскими цифрами).

Пример. Назовите комплексное соединение $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{Cl}$.

а). Определим заряд внутренней сферы по правилу: заряд внутренней сферы равен по величине, но противоположен по знаку заряду внешней сферы; заряд внешней сферы (его определяет ион хлора Cl^-) равен -1, следовательно, внутренняя сфера имеет заряд +1 ($[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]^+$) и это - комплексный катион.

б). Вычислим степень окисления комплексообразователя (это платина), поскольку в названии соединения должна указываться его степень окисления. Обозначим ее через x и вычислим из уравнения электронейтральности (алгебраическая сумма степеней окисления всех атомов элементов в молекуле равна нулю): $x \cdot 1 + 0 \cdot 3 + (-1) \cdot 2 = 0$; $x = +2$, т.е. $\text{Pt}(2+)$.

в). Название соединения начинаем с аниона – *хлорид*.

г). Далее называем катион $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]^+$ - это комплексный катион, который содержит разные лиганды – и молекулы (NH_3), и ионы (Cl^-), поэтому называем в первую очередь заряженные лиганды, прибавляя окончание -*о*-, т.е. –*хлоро*, затем называем лиганды-молекулы (это аммиак NH_3), их 3, для этого используем греческое числительное и название лиганда – *триаммин*, далее называем по-русски в родительном падеже комплексообразователь с указанием его степени окисления – *платины(2+)*;

д). Объединив последовательно названия (даны жирным курсивом), получим название комплексного соединения $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]\text{Cl}$ - хлорид хлоротриамминплатины(2+).

Примеры соединений с комплексными катионами и их названия:

- 1) $[\text{V}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Br}_2$ - бромид нитритопентаамминванадия(3+);
- 2) $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{Cl}$ - хлорид карбонатотетраамминхрома(3+);
- 3) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{ClO}_4)_2$ – перхлорат тетраамминмеди(2+);
- 4) $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$ – сульфат бромопентаамминрутения(3+);
- 5) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Br}_2]\text{ClO}_4$ – перхлорат дибромотетрааквакобальта(3+).

Таблица. Формулы и названия отрицательно заряженных лигандов

F^-	-	фторо-	CO_3^{2-}	-	карбонато-
OH^-	-	гидроксо-	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	-	оксалато-
NO_2^-	-	нитро-(или нитрито-)	CN^-	-	циано-
Cl^-	-	хлоро-	CNS^-	-	тиоцианато-
Br^-	-	бромо-	PO_4^{3-}	-	фосфато-
J^-	-	иодо-	H^-	-	гидридо-

(2). Комплексообразователь - в комплексном анионе.

После названия лигандов называют комплексообразователь; используется латинское название элемента, к нему прибавляется **суффикс – ат** (**отличительный признак комплекса анионного типа**) и указывается в скобках валентность или степень окисления комплексообразователя. Затем называют катион внешней сферы в родительном падеже. Индекс, указывающий на число катионов в соединении, определяется валентностью комплексного аниона и в названии не отображается.

Пример. Назовите комплексное соединение $(\text{NH}_4)_2[\text{Pt}(\text{OH})_2\text{Cl}_4]$.

а). Определим заряд внутренней сферы, он равен по величине, но противоположен по знаку заряду внешней сферы; заряд внешней сферы (его определяют ионы аммония NH_4^+) равен +2, следовательно, внутренняя сфера имеет заряд -2 и это - комплексный анион $[\text{Pt}(\text{OH})_2\text{Cl}_4]^{2-}$.

б). Степень окисления комплексообразователя (это платина) (обозначим через x) вычислим из уравнения электронейтральности: $(+1)\cdot 2 + x\cdot 1 + (-1)\cdot 2 + (-1)\cdot 4 = 0$; $x = +4$, т.е. Pt(4+).

в). Название соединения начинаем с аниона - $([\text{Pt}(\text{OH})_2\text{Cl}_4]^{2-}$ (комплексный анион), который содержит разные лиганды-ионы: (OH^-) и (Cl^-) , поэтому к названию лигандов прибавляем кончание *-о-*, а их количество обозначаем числительными: - **тетрахлородигидроксо** -, далее называем комплексообразователь, используя латинское название элемента, к нему прибавляем **суффикс – ат** (**отличительный признак комплекса**

анионного типа) и указываем в скобках валентность или степень окисления комплексообразователя -**платинат** (4+).

г). Последним называем катион в родительном падеже – **аммония**.

д). Объединив последовательно названия (даны жирным курсивом), получим название комплексного соединения $(\text{NH}_4)_2[\text{Pt}(\text{OH})_2\text{Cl}_4]$ – тетрахлородигидроксоплатинат(4+) аммония.

Примеры соединений с комплексными анионами и их названия:

- 1) $\text{Mg}[\text{Al}(\text{OH})\text{F}_3]_2$ – **трифтогидроксоалюминат**(3+) магния;
- 2) $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ - **дитиосульфатодиамминкупрат**(2+) калия;
- 3) $\text{K}_2[\text{HgJ}_4]$ – **тетраиодомеркурат**(2+) калия.

(3). Комплексообразователь – в нейтральном комплексе.

После названия всех лигандов последним называют комплексообразователь в именительном падеже, а степень его окисления не указывают, так как она определяется электронейтральностью комплекса.

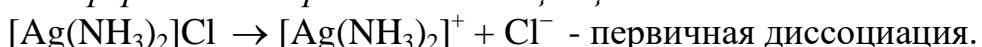
Примеры нейтральных комплексов и их названия:

- 1) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]$ – **дихлороакваамминплатина**;
- 2) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Br}_3]$ – **трибромотриамминкобальта**;
- 3) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ – **трихлоротриамминкобальт**.

Таким образом, **сложная часть названия всех типов комплексных соединений всегда соответствует внутренней сфере комплекса.**

Поведение комплексных соединений в растворах. Равновесия в растворах комплексных соединений. Рассмотрим поведение в растворе комплексного соединения хлорида диамминсеребра $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$.

Ионы внешней сферы (Cl^-) связаны с комплексным ионом в основном силами электростатического взаимодействия (**ионной связью**), поэтому в растворе, подобно ионам сильных электролитов, происходит практически полный **распад комплексного соединения на комплекс и внешнюю сферу** – это **внешнесферная или первичная диссоциация комплексных солей**:



Лиганды во внутренней сфере комплекса связаны с комплексообразователем донорно-акцепторными **ковалентными связями**; их отщепление (отрыв) от комплексообразователя протекает в большинстве случаев в незначительной степени, как у слабых электролитов, поэтому носит обратимый характер. **Обратимый распад внутренней сферы** – это **вторичная диссоциация комплексного соединения**:



В результате этого процесса устанавливается равновесие между комплексной частицей, центральным ионом и лигандами. Она протекает ступенчато с последовательным отщеплением лигандов.

Константа равновесия процесса вторичной диссоциации называется константой нестабильности комплексного иона:

$$K_{\text{нест.}} = [\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2 / [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 6,8 \cdot 10^{-8}.$$

Она служит мерой устойчивости внутренней сферы: **чем устойчивее комплексный ион, тем меньше его константа нестабильности, тем меньше**

концентрация ионов, образующихся при диссоциации комплекса. Значения констант нестабильности комплексов являются табличными величинами.

Константы нестабильности, выраженные через концентрации ионов и молекул, называются концентрационными. Константы нестабильности, выраженные через активности ионов и молекул, не зависят от состава и ионной силы раствора. Например, для комплекса в общем виде MeX_n (уравнение диссоциации $\text{MeX}_n \leftrightarrow \text{Me} + n\text{X}$) константа нестабильности имеет вид:

$$K_{\text{нест.}} = a_{\text{Me}} \cdot a^n_{\text{X}} / a_{\text{MeX}_n}.$$

При решении задач в случае достаточно разбавленных растворов допускается использование концентрационных констант, полагая, что коэффициенты активности компонентов системы практически равны единице.

Приведенное уравнение вторичной диссоциации – это суммарная реакция ступенчатого процесса диссоциации комплекса с последовательным отщеплением лигандов:



где $K_{\text{нест.1}}$ и $K_{\text{нест.2}}$ – ступенчатые константы нестабильности комплекса.

Общая константа нестабильности комплекса равна произведению ступенчатых констант нестабильности.

Из приведенных уравнений ступенчатой диссоциации комплекса следует, что в растворе могут присутствовать продукты промежуточной диссоциации; **при избыточной концентрации лиганда**, благодаря обратимости этих процессов, равновесие реакций сдвигается в сторону исходных веществ и в растворе, в основном, присутствует недиссоциированный комплекс.

Для характеристики прочности комплекса, кроме константы нестабильности комплекса, используется обратная ей величина – константа устойчивости комплекса $\beta_{\text{уст.}} = 1 / K_{\text{нест.}}$. $\beta_{\text{уст.}}$ также является справочной величиной.

Контрольные задания

181. Для приведенного комплексного соединения укажите название, степень окисления (заряд) иона-комплексообразователя, координационное число. Напишите уравнения электролитической диссоциации этого соединения и выражение для константы нестабильности комплекса $[\text{PtCl}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}_2$, $[\text{PdCl}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$.

- 182*. $[Cd(NH_3)_3H_2O]SO_4$, $[Cu(NH_3)_4](NO_3)_2$.
- 183*. $K_2[CuCl_2(H_2O)(NH_3)](NO_3)_2$, $[Cu(NH_3)_4]SO_4$.
- 184*. $Na[Zn(CN)_3(H_2O)]$, $[Co(NH_3)_4(H_2O)]Cl_3$.
- 185*. $Ba[Fe(CN)_5(H_2O)]$, $[Ag(NH_3)_2]Cl$.
- 186*. $(NH_4)[PdCl_3(H_2O)]$, $[CoCN(NH_3)_4(H_2O)]Br_2$.
- 187*. $Na_3[MnF_6]$, $[CoSO_4(NH_3)_5]NO_3$.
- 188*. $[Ti F_2(H_2O)_4]SO_4$, $K[Co(NO_2)_4(NH_3)_2]$.
- 189*. $[V(CN)(H_2O)_5]Cl_2$, $K_3[Fe(CN)_6]$.
- 190*. $[Pb(NH_3)_2Cl_2]$, $[PtCl(NH_3)_3]Cl$.

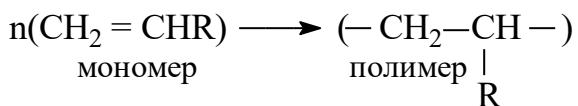
16. ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Примеры решения задач

Для получения высокомолекулярных соединений существует два основных способа: полимеризация и поликонденсация.

Полимеризация – реакция соединения молекул мономера, протекающая за счет разрыва кратных связей.

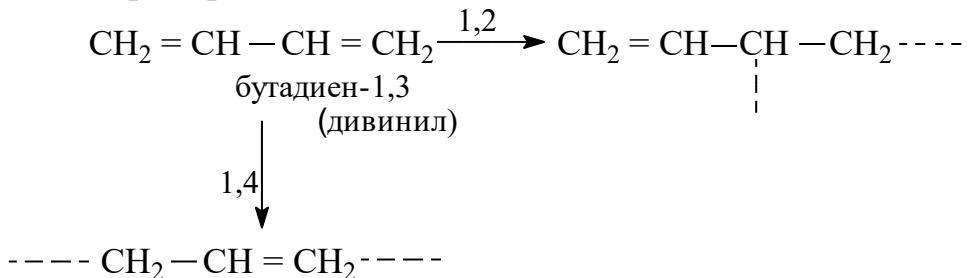
Полимеризацию можно изобразить общей схемой:



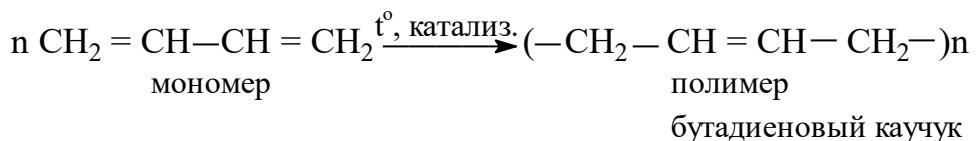
где R – заместитель, например, R = H, –CH₃, Cl, C₆H₅ и др.

n – степень полимеризации.

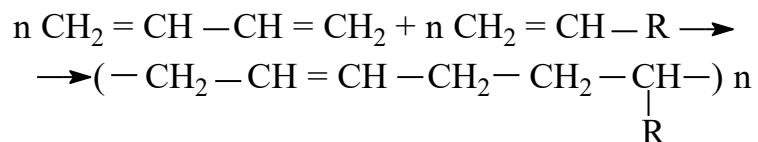
Полимеризация алкадиенов с сопряженными двойными связями (алкадиены-1,3) протекает за счет раскрытия двойных связей в положениях 1,4 или 1,2, например:



Наиболее ценные полимеры (каучуки) получаются при стереорегулярной полимеризации в 1,4-положение в присутствии катализаторов Циглера-Натта $[Al(C_2H_5)_3 + TiCl_4]$:



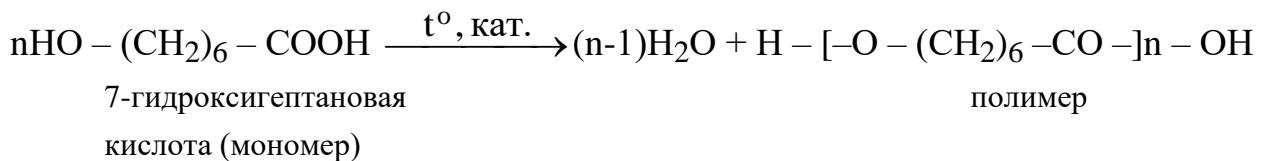
Для улучшения свойств каучуков полимеризацию бутадиена-1,3 и изопрена проводят совместно со стиролом, акрилонитрилом, изобутиленом. Такие реакции называются сополимеризациями. Например,



где $R = C_6H_5^-$ – (бутадиен – стирольный каучук),
 $R = -C \equiv N$ (бутадиен – нитрильный каучук).

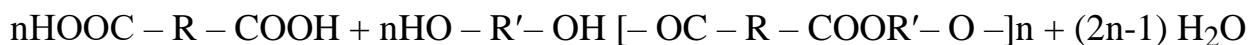
Поликонденсация – реакция образования макромолекул из ди или полифункциональных соединений, сопровождающаяся отщеплением низкомолекулярных продуктов (воды, аммиака, хлорида водорода и др.).

Поликонденсация, в которой участвует только один мономер, называется гомополиконденсацией. Например,



В результате гомополиконденсации 6-аминогексановой кислоты (ϵ -аминокапроновой кислоты) получается полимер капрон.

Поликонденсация, в которой участвуют два мономера, содержащие различные функциональные группы, называется гетерополиконденсацией. Например поликонденсация между двухосновными кислотами и двухатомными спиртами приводит к получению полиэфиров:



В результате гетерополиконденсации адипиновой кислоты и гексаметилендиамина получается полиамид (нейлон)

Пример 1.

Сколько структурных звеньев (n) входит в макромолекулу полихлорвинала с молекулярной массой 350000?

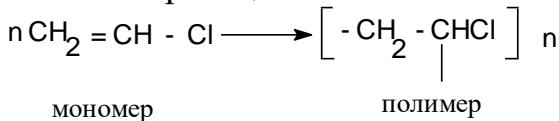
Дано:

$$M_m \text{ полимера} = 350000$$

Определить количество структурных звеньев – (n).

Решение:

1. Схема реакции:



2. Находим молекулярную массу элементарного звена
 $[\text{-CH}_2 - \underset{|}{\text{CHCl}}]$

сложением атомных масс элементов, входящих в его состав – 62,5.

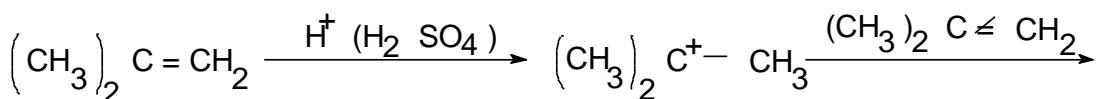
3. Находим (n). Делим молекулярную массу элементарного звена:
 $3500 : 62,5 = 5600$

Ответ: $n = 5600$

Пример 2.

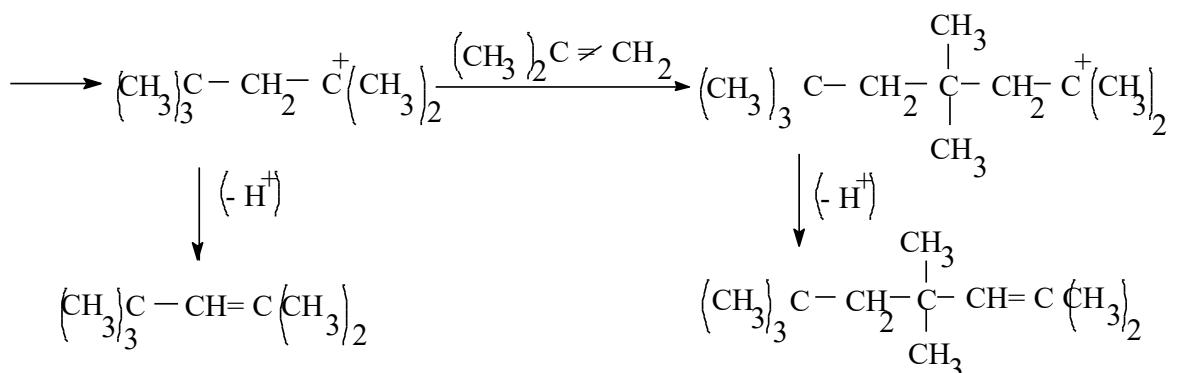
Напишите схему образования димера и тримера изобутилена под действием серной кислоты с учетом механизма этой реакции (катионной полимеризации).

Решение:



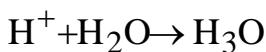
Изобутилен

Карбоновый
катион



Димер

Тример



Такой процесс полимеризации наблюдал впервые А.М. Бутлеров при действии на изобутилен серной кислоты.

Обрыв цепи в данном случае происходит в результате отщепления протона (H^+).

Реакция идет в присутствии воды, которая захватывает протон, образуя катион гидроксония



Контрольные задания

191. Какие полимеры называют термопластичными, термореактивными?

192. Составьте уравнение реакции сополимеризации стирола $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2$ и бутадиена $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$. Какими свойствами обладает продукт сополимеризации и где он используется?

193. Составьте уравнения реакции полимеризации пропилена $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$ и изобутилена $\text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3$.



194. Напишите уравнение реакции поликонденсации адииновой кислоты $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ и гексаметилендиамина $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$. Какой продукт образуется, какими свойствами обладает и где он применяется?

195. Какие углеводороды называются диеновыми? Приведите примеры. Какой общей формулой выражают состав диеновых углеводородов? Составьте схему полимеризации одного из диеновых углеводородов.

196. Какие соединения называют аминами? Составьте схему поликонденсации адииновой кислоты и гексаметилендиамина. Как называют полимер, образующийся в результате этой реакции?

197. Рассчитайте молекулярную массу полихлорвинала, если степень полимеризации равна 200. Напишите уравнение реакции полимеризации хлорвинала.

198. Какие соединения называют аминокислотами? Напишите формулу простейшей аминокислоты. Составьте схему поликонденсации аминокапроновой кислоты. Как называют полимер, образующийся в результате этой реакции?

199. Напишите уравнения реакций получения капрона из аминокапроновой кислоты $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$ и найлона из адииновой кислоты $\text{COOH}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ и гексаметилендиамина $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$.

200. Как называются углеводороды, представителем которых является изопрен? Составьте схему сополимеризации изопрена и изобутилена.

ПРАВИЛА ВЫПОЛНЕНИЯ И ОФОРМЛЕНИЯ КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЫ *

При выполнении контрольной работы необходимо строго придерживаться указанных ниже правил. Работа, выполненная без соблюдения этих правил, не зачитывается и возвращается студенту для переработки.

1. Контрольная работа должна быть выполнена в отдельной тетради в клетку чернилами любого цвета, кроме красного. Необходимо оставлять поля шириной 4-5 см для замечаний рецензента.

2. В заголовке работы на обложке тетради должны быть ясно написаны фамилия студента, его инициалы, учебный номер (шифр), название дисциплины; здесь же следует указать название учебного заведения, дату отсылки работы в институт и адрес студента. В конце работы следует проставить дату ее выполнения и расписаться.

3. В работу должны быть включены все задачи, указанные в задании строго по положенному варианту. Контрольные работы, содержащие не все задачи задания, а также задачи не своего варианта, не зачитываются.

4. Решения задач надо располагать в порядке номеров, указанных в заданиях, сохраняя номера задач.

* Приведены в соответствии с типовым методическим пособием для студентов-заочников инженерно-технических специальностей

5. Перед решением каждой задачи надо полностью выписать ее условие. В том случае, если несколько задач, из которых студент выбирает задачи своего варианта, имеют общую формулировку, следует, переписывая условие задачи, заменить общие данные конкретными, взятыми из соответствующего номера.

6. Решения задач следует излагать, подробно и аккуратно объясняя и мотивируя все действия по ходу решения и делая необходимые рисунки.

7. После получения незачтенной работы студент должен исправить все отмеченные рецензентом ошибки и недочеты и выполнить все рекомендации рецензента.

Если рецензент предлагает внести в решения задач те или иные исправления или дополнения и прислать их для повторной проверки, то это следует сделать в короткий срок.

В случае незачета работы и отсутствия прямого указания рецензента на то, что студент может ограничиться представлением исправленных решений отдельных задач, вся работа должна быть выполнена заново.

При высылаемых исправлениях должна обязательно находиться прорецензированная работа. Поэтому рекомендуется при выполнении контрольной работы оставлять в конце тетради несколько чистых листов для всех дополнений и исправлений в соответствии с указаниями рецензента. Вносить исправления в сам текст работы после ее рецензирования запрещается.

ТАБЛИЦА ВАРИАНТОВ КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЫ

Номер варианта	Номера задач, относящихся к данной контрольной работе									
	1					2				
01	1,	11,	22,	34,	45,	58,	70,	76,	87,	99, 103, 118, 123, 135, 142, 160, 164, 175, 183, 198
02	2,	12,	23,	35,	46,	59,	61,	77,	86,	91, 104, 119, 124, 134, 143, 159, 165, 174, 184, 199
03	3,	13,	24,	36,	47,	60,	62,	78,	85,	92, 105, 120, 125, 133, 144, 158, 166, 173, 185, 200
04	4,	14,	25,	37,	48,	59,	63,	79,	84,	93, 106, 111, 126, 132, 145, 157, 167, 172, 186, 191
05	5,	15,	26,	38,	49,	58,	64,	80,	83,	94, 107, 112, 127, 131, 146, 156, 168, 171, 187, 192
06	6,	16,	27,	39,	50,	57,	65,	71,	82,	95, 108, 113, 128, 140, 148, 155, 169, 180, 188, 193
07	7,	17,	28,	40,	41,	56,	66,	72,	81,	96, 109, 114, 129, 139, 150, 154, 170, 179, 189, 194
08	8,	18,	29,	31,	42,	55,	67,	73,	90,	97, 110, 115, 130, 138, 141, 153, 161, 178, 190, 195
09	9,	19,	30,	32,	43,	54,	68,	74,	89,	98, 101, 117, 121, 137, 142, 152, 162, 177, 181, 196
10	10,	20,	21,	33,	44,	53,	69,	75,	88,	99, 102, 118, 122, 136, 143, 151, 163, 176, 182, 197
11	1,	12,	23,	35,	45,	52,	70,	76,	87,	100, 103, 119, 123, 135, 144, 153, 164, 175, 183, 198
12	2,	13,	24,	36,	46,	51,	61,	77,	86,	91, 104, 120, 124, 134, 145, 155, 165, 174, 184, 199
13	3,	14,	25,	37,	47,	52,	62,	78,	85,	92, 105, 111, 125, 133, 146, 157, 166, 173, 185, 200
14	4,	15,	26,	38,	48,	53,	65,	79,	84,	93, 106, 112, 126, 132, 147, 159, 167, 172, 186, 191
15	5,	16,	27,	39,	49,	54,	66,	80,	83,	94, 107, 113, 127, 131, 148, 152, 168, 171, 187, 192
16	6,	17,	28,	40,	50,	55,	67,	79,	82,	95, 108, 114, 128, 139, 149, 154, 169, 172, 188, 193
17	7,	18,	29,	31,	41,	56,	68,	78,	81,	96, 109, 115, 129, 138, 150, 156, 170, 173, 189, 194
18	8,	19,	30,	32,	42,	57,	69,	77,	82,	97, 110, 116, 130, 137, 149, 158, 169, 174, 190, 195
1	2					2				

19	9, 101, 20, 117, 21, 129, 33, 136, 43, 148, 58, 160, 70, 168, 76, 175, 83, 189, 98, 196
20	10, 102, 11, 118, 22, 128, 34, 135, 44, 147, 59, 151, 61, 167, 75, 176, 84, 188, 99, 195
21	1, 103, 13, 119, 25, 127, 35, 134, 45, 146, 60, 152, 62, 166, 74, 177, 85, 187, 100, 196
22	2, 105, 14, 120, 26, 126, 36, 133, 46, 145, 60, 153, 63, 165, 73, 178, 86, 186, 100, 197
23	3, 106, 15, 119, 27, 125, 37, 132, 47, 144, 59, 154, 64, 164, 72, 179, 87, 185, 99, 198
24	4, 107, 16, 118, 28, 124, 38, 131, 48, 143, 58, 155, 65, 163, 71, 180, 88, 184, 98, 199
25	5, 108, 17, 117, 29, 123, 39, 132, 49, 142, 57, 156, 66, 162, 72, 179, 89, 183, 97, 200
26	6, 109, 18, 116, 30, 122, 31, 133, 50, 141, 56, 157, 68, 161, 74, 178, 90, 182, 96, 191
27	7, 110, 19, 115, 21, 121, 32, 134, 41, 141, 55, 158, 69, 163, 76, 177, 81, 181, 95, 192
28	8, 109, 20, 114, 22, 122, 33, 135, 42, 143, 54, 159, 70, 165, 78, 176, 83, 182, 94, 193
29	9, 108, 11, 113, 23, 123, 34, 136, 43, 145, 53, 160, 61, 167, 80, 175, 85, 183, 93, 194
30	10, 107, 12, 112, 24, 124, 35, 137, 44, 147, 52, 159, 62, 169, 73, 174, 87, 184, 92, 195
31	1, 106, 14, 113, 25, 125, 36, 138, 45, 149, 51, 158, 63, 162, 75, 173, 89, 185, 93, 196
32	2, 105, 15, 115, 26, 126, 37, 139, 46, 150, 53, 157, 64, 164, 77, 172, 82, 186, 94, 197
33	3, 104, 16, 117, 27, 127, 39, 140, 47, 148, 54, 156, 65, 166, 79, 171, 84, 187, 95, 198
34	4, 103, 17, 119, 28, 128, 40, 131, 48, 146, 55, 155, 66, 168, 71, 180, 86, 188, 96, 199
35	5, 102, 18, 112, 29, 129, 32, 133, 49, 144, 56, 154, 67, 170, 72, 179, 88, 189, 97, 200
36	6, 101, 19, 114, 30, 130, 33, 135, 41, 142, 57, 153, 68, 161, 73, 178, 90, 190, 98, 192
37	7, 103, 20, 116, 21, 122, 34, 137, 42, 141, 58, 152, 70, 162, 74, 177, 89, 188, 99, 193
38	88, 104, 11, 118, 22, 124, 35, 139, 43, 142, 59, 151, 63, 163, 75, 176, 87, 186, 100, 194
1	2
39	9, 12, 23, 36, 44, 60, 64, 76, 85, 92,

	105, 120, 126, 131, 143, 153, 164, 175, 184, 195
40	10, 13, 24, 37, 45, 60, 65, 77, 83, 94, 106, 119, 128, 133, 144, 155, 165, 174, 182, 196
41	1, 15, 25, 38, 46, 51, 66, 78, 81, 96,, 107, 118, 130, 135, 145, 157, 166, 173, 181, 197
42	2, 16, 26, 39, 47, 52, 67, 79, 88, 98, 108, 117, 121, 137, 146, 159, 167, 172, 183, 198
43	3, 17, 27, 40, 48, 53, 68, 80, 86, 100, 109, 116, 123, 139, 147, 152, 168, 171, 185, 199
44	4, 18, 28, 31, 49, 54, 69, 80, 84, 91, 110, 115, 125, 132, 148, 154, 169, 172, 187, 200
45	5, 19, 29, 32, 50, 55, 70, 79, 82, 93, 101, 114, 127, 134, 149, 156, 170, 173, 189, 191
46	6, 20, 21, 33, 42, 56, 69, 78, 81, 95, 103, 112, 129, 136, 150, 158, 164, 174, 190, 192
47	7, 11, 22, 34, 43, 57, 68, 77, 82, 97, 105, 111, 121, 138, 150, 160, 165, 175, 188, 193
48	8, 12, 23,, 35, 44, 58, 67, 76, 83, 99, 107, 112, 122, 140, 149, 152, 166, 176, 186, 194
49	9, 13, 24, 36, 45, 59, 66, 75, 84, 100, 109, 113, 124, 132, 148, 154, 167, 177, 184, 195
50	10, 14, 25, 37, 46, 60, 65, 74, 85, 98, 102, 114, 125, 134, 147, 156, 168, 178, 182, 196
51	1, 16, 26, 38, 47, 51, 64, 73, 86, 96, 104, 115, 126, 136, 146, 158, 169, 179, 181, 197
52	2, 17, 27, 39, 48, 52, 63, 72, 87, 94, 106, 116, 127, 138, 145, 151, 170, 180, 182, 198
53	3, 18, 28, 40, 49, 53, 62, 71, 88, 92, 108, 117, 128, 140, 144, 153, 169, 171, 183, 199
54	4, 19, 30, 31, 50, 54, 61, 80, 89, 99, 110, 118, 129, 131, 143, 155, 168, 172, 184, 200
55	5, 20, 21, 32, 43, 55, 61, 79, 90, 97, 109, 119, 130, 132, 142, 157, 167, 173, 185, 191
56	6, 11, 22, 33, 44, 56, 62, 78, 82, 95, 108, 120, 121, 134, 141, 159, 166, 174, 186, 192
57	7, 12, 23, 34, 45, 57, 63, 77, 83, 93, 107, 112, 123, 135, 143, 151, 165, 175, 187, 193
58	8, 13, 24, 36, 46, 58, 64, 76, 84, 91, 106, 113, 124, 136, 145, 152, 164, 176, 188, 194
1	2
59	9, 14, 25, 37, 47, 59, 65, 75, 85, 92, 105, 114, 125, 137, 147, 153, 163, 177, 189, 195

60	10, 15, 26, 38, 49, 60, 66, 74, 86, 93, 104, 115, 126, 138, 149, 154, 162, 178, 190, 196
61	1, 17, 28, 30, 50, 52, 67, 73, 87, 94, 103, 117, 127, 139, 142, 155, 161, 179, 181, 197
62	2, 18, 29, 40, 41, 53, 68, 72, 88, 95, 102, 118, 128, 140, 144, 156, 163, 180, 182, 198
63	3, 19, 30, 31, 42, 54, 69, 71, 90, 96, 101, 119, 129, 140, 146, 157, 165, 179, 183, 199
64	4, 20, 22, 32, 43, 55, 70, 80, 89, 97, 103, 118, 130, 138, 148, 158, 167, 177, 184, 200
65	5, 11, 23, 33, 44, 56, 70, 79, 87, 98, 104, 117, 123, 136, 150, 159, 169, 175,, 185, 191
66	6, 12, 24, 34, 45, 57, 69, 78, 85, 99, 105, 116, 124, 134, 141, 160, 162, 173, 186, 192
67	7, 13, 25, 35, 46, 58, 68, 77, 83, 100, 106, 115, 125, 132, 142, 153, 164, 171, 187, 193
68	8, 14, 26, 36, 47, 59, 67, 76, 81, 91, 107, 114, 126, 131, 143, 154, 166, 178, 188, 194
69	9, 15, 28, 37, 48, 60, 66, 75, 88, 92, 108, 113, 127, 133, 144, 155, 168, 176, 189, 195
70	10, 16, 29, 38, 49, 51, 65, 74, 86, 93, 109, 112, 128, 135, 145, 156, 170, 174, 190, 196
71	1, 18, 30, 39, 50, 52, 64, 73, 84, 94, 110, 111, 129, 137, 146, 157, 161, 172, 189, 197
72	2, 19, 21, 40, 49, 54, 63, 72, 82, 95, 101, 112, 130, 139, 147, 158, 162, 180, 188, 198
73	3, 20, 23, 32, 48, 55, 62, 71, 83, 96, 102, 114, 122, 140, 148, 159, 163, 179, 187, 199
74	4, 11, 24, 33, 47, 56, 61, 72, 84, 97, 103, 116, 123, 132, 149, 160, 164, 178, 186, 200
75	5, 12, 25, 34, 46, 57, 63, 74, 85, 99, 104, 118, 124, 133, 150, 159, 165, 177, 185, 191
76	6, 13, 26, 35, 45, 58, 64, 75, 86, 100, 105, 120, 125, 134, 142, 157, 166, 176, 184, 192
77	7, 14, 27, 36, 44, 59, 65, 76, 87, 91, 107, 113, 126, 135, 143, 155, 167, 175, 183, 193
78	8, 15, 28, 39, 43, 60, 66, 77, 88, 92, 108, 115, 127, 136, 144, 153, 168, 174, 182, 194
1	2
79	9, 16, 29, 40, 42, 59, 67, 78, 89, 93, 109, 117, 128, 137, 145, 151, 169, 173, 181, 195
80	10, 17, 30, 32, 41, 58, 68, 79, 90, 94,

	110, 119, 129, 138, 146, 152, 170, 172, 182, 196
81	1, 19, 21, 33, 42, 57, 69, 80, 81, 95, 109, 120, 130, 139, 147, 154, 162, 171, 183, 197
82	2, 20, 22, 34, 43, 56, 70, 71, 84, 96, 108, 119, 129, 140, 148, 156, 164, 180, 184, 198
83	3, 11, 23, 35, 44, 55, 63, 72, 85, 97, 107, 118, 128, 134, 149, 158, 166, 179, 185, 199
84	4, 12, 25, 36, 45, 54, 65, 73, 86, 98, 106, 117, 126, 135, 150, 151, 168, 178, 186, 200
85	5, 13, 26, 37, 46, 53, 67, 74, 87, 99, 105, 116, 127, 136, 149, 152, 170, 177, 187, 191
86	6, 14, 27, 38, 47, 52, 69, 75, 88, 98, 104, 115, 128, 137, 148, 153, 161, 176, 188, 192
87	7, 15, 28, 39, 48, 51, 64, 76, 89, 97, 103, 113, 129, 138, 147, 154, 163, 175, 189, 193
88	8, 16, 29, 40, 49, 54, 66, 77, 90, 96, 102, 112, 130, 139, 146, 160, 165, 174, 190, 194
89	9, 17, 30, 31, 50, 55, 68, 78, 89, 95, 101, 120, 129, 140, 145, 159, 167, 173, 181, 195
90	10, 18, 21, 32, 49, 56, 70, 79, 88, 94, 102, 111, 128, 131, 144, 158, 169, 172, 182, 196
91	1, 20, 22, 33, 48, 57, 62, 80, 87, 93, 103, 112, 127, 132, 143, 155, 170, 171, 183, 197
92	2, 11, 23, 34, 47, 58, 64, 71, 86, 92, 104, 113, 126, 133, 142, 156, 169, 180, 184, 198
93	3, 12, 24, 35, 46, 60, 66, 72, 85, 91, 105, 114, 125, 134, 141, 157, 168, 178, 185, 199
94	4, 13, 25, 36, 45, 51, 68, 73, 84, 99, 106, 115, 124, 135, 142, 158, 167, 176, 186, 200
95	5, 14, 26, 37, 44, 52, 70, 74, 83, 98, 107, 116, 123, 136, 143, 159, 166, 174, 187, 191
96	6, 15, 27, 38, 43, 53, 61, 75, 82, 97, 108, 117, 122, 137, 144, 160, 165, 172, 188, 192
97	7, 16, 28, 39, 42, 54, 63, 76, 81, 96, 109, 118, 121, 138, 145, 152, 164, 179, 189, 193
98	8, 17, 29, 32, 41, 55, 65, 78, 85, 95, 110, 119, 122, 139, 146, 153, 163, 177, 190, 194
1	2
99	9, 18, 30, 33, 46, 56, 67, 79, 86, 94, 102, 120, 123, 140, 147, 154, 162, 175, 189, 195
00	10, 19, 25, 34, 47, 57, 69, 80, 87, 95, 103, 115, 124, 136, 148, 155, 161, 173, 188, 196

Оглавление

Предисловие	3
Общие рекомендации по работе над курсом химии	4
Программа дисциплины “Химия” цикла общих математических и естественно-научных дисциплин учебных планов всех направлений подготовки специалистов заочного отделения КГЭУ.....	6
Методические указания по изучению курса “Химия”	13
Примеры решения типовых задач	
Контрольные задания	29
Задачи контрольной работы...	29
Правила выполнения и оформления контрольной работы	111
Таблица вариантов контрольной работы.....	112

Людмила Федоровна Урядова
Татьяна Алексеевна Иевлева
Розалия Салиховна Заббарова
Раиса Григорьевна Кадырова
Редактор Андрей Александрович Чичиров
ХИМИЯ

Программа, методические указания и контрольные задания.
Для студентов-заочников всех специальностей
(Кафедра химии КГЭУ)

Редактор издательского отдела Н.А. Артамонова

Изд. лиц. ИД
Подписано к печати
Гарнитура "Times"
Физ. печ. л. 3,5
Тираж 1000

Вид печати РОМ
Усл. печ. л. 3,25
Заказ

Темплан издания КГЭУ
Формат 60 x 84/16
Бумага "Business"
Уч - изд. л. 2,8

Издательский отдел КГЭУ
420066, Казань, Красносельская, 51

Типография КГЭУ
420066, Казань, Красносельская, 51