



**Министерство образования
Республики Беларусь**

**БЕЛОРУССКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ**

Кафедра химии

**ПРОГРАММА
И КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ
ПО ХИМИИ**

Методические указания

Минск 2006

Министерство образования Республики Беларусь
БЕЛОРУССКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Кафедра химии

ПРОГРАММА
И КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ ПО ХИМИИ

Методические указания
для студентов-заочников инженерно-технических
(нехимических) специальностей

П о д р е д а к ц и е й

В.Н. Яглова

М и н с к 2 0 0 6

УДК 54(076)
ББК 24я7
П 78

С о с т а в и т е л и :

Г.А. Бурак., Е.А. Евсеева, Н.В. Зык, Э.Ф. Марчик, Д.И. Медведев,
А.А. Меженцев, Л.М. Слепнева, В.Н. Яглов

Р е ц е н з е н т ы :

д-р хим. наук А.К. Баев
д-р техн. наук Я.Н. Ковалев

Методические указания для студентов-заочников инженерно-технических (нехимических) специальностей предназначены для обучения и лучшего усвоения студентами программного материала. Они включают примеры решения задач и контрольные задания по курсу химии.

ВВЕДЕНИЕ

Химия как наука о веществах и их превращениях. Место химии в системе наук. Значение химии в различных отраслях науки и техники. Химия и охрана окружающей среды. Основные химические понятия и законы. Основные классы неорганических соединений. Химический эквивалент.

Строение вещества

Строение атомов и систематика химических элементов

Основные сведения о строении атомов. Состав атомных ядер. Изотопы. Электронные оболочки атомов. Квантовомеханическое объяснение строения атома. Квантовые числа. Принцип Паули, правило Хунда, правило Клечковского. Многоэлектронные атомы. Нормальное и возбужденное состояние атомов.

Периодическая система Д. И. Менделеева и электронное строение атомов. Структура периодической системы: периоды, группы и подгруппы.

Особенности электронного строения атомов, элементов главных и побочных подгрупп, s-, p-, d- и f-элементы.

Электронные аналоги. Радиусы атомов и ионов. Периодически изменяющиеся свойства элементов.

Энергия ионизации атомов, сродство к электрону. Понятие об электроотрицательности.

Перспективы развитие периодической системы.

Химическая связь и строение молекул

Основные типы и характеристики химической связи: длина, энергия, валентные углы. Ковалентная связь. Основные положения метода валентных связей (ВС).

Свойства ковалентной связи. Типы гибридизации атомных орбиталей. Ионная связь.

Типы взаимодействия молекул

Электростатическое взаимодействие молекул. Дисперсионное, ориентационное и индукционное взаимодействие молекул. Донорно-акцепторное взаимодействие. Водородная связь.

Конденсированное состояние вещества

Агрегатное состояние как проявление взаимодействия между частицами вещества.

Твердое, жидкое и газообразное состояния вещества; плазменное состояние вещества.

Кристаллическое состояние.

Ионная, атомная и молекулярная кристаллические решетки. Зависимость свойств веществ от типа связи между частицами в кристаллах.

Металлическое состояние вещества. Металлическая связь, Понятие об электронной и дырчатой проводимости. Проводники, полупроводники и диэлектрики. Аморфное состояние вещества, его особенности.

Закономерности протекания химических процессов

Энергетика химических процессов

Элементы химической термодинамики. Внутренняя энергия и энтальпия. Экзо- и эндотермические реакции. Термохимические уравнения. Закон Гесса и следствия из него. Применение закона Гесса для вычисления изменения энтальпии в различных процессах (образование, растворение, сгорание вещества и т.п.). Стандартная энтальпия образования и сгорания химических соединений.

Понятие об энтропии. Стандартные энтропии. Изменение энтропии при химических процессах. Понятие об энергии Гиббса. Энтальпийный и энтропийный факторы химических процессов. Изменение энергии Гиббса при химических процессах. Стандартные энергии Гиббса. Направление и условия самопроизвольного протекания химических процессов.

Химическая кинетика и равновесие

Химические реакции в гомогенных и гетерогенных системах. Скорость реакции в гомогенных и гетерогенных системах. Факторы, влияющие на скорость реакции. Закон действия масс. Константа скорости реакций. Зависимость скорости реакции от температуры. Энергия активации. Уравнение Аррениуса. Гомогенный и гетерогенный катализ. Понятие о механизме каталитических процессов. Цепные реакции. Фотохимические реакции, Радиационно-химические реакции.

Обратимые и необратимые процессы. Химическое равновесие в гомогенных и гетерогенных системах. Константа равновесия. Связь константы равновесия с изменением энергии Гиббса в реакциях. Смещение химического равновесия. Принцип Ле Шателье и его значение в химии. Влияние различных факторов на равновесие.

Комплексные соединения

Структура комплексных соединений.

Атомы и ионы как комплексообразователи. Различные типы лигандов в комплексных соединениях. Соединения с комплексными анионами. Соединения с комплексными катионами, нейтральные комплексы.

Устойчивость комплексных соединений в растворах.

Растворы

Образование растворов

Растворы как многокомпонентные системы. Гидраты и сольваты. Изменение энтальпии и энтропии при растворении.

Растворимость газов, жидкостей и кристаллов в жидкостях. Влияние на растворимость различных факторов. Насыщенные растворы. Различные способы выражения состава растворов и их взаимные пересчеты.

Растворы неэлектролитов

Осмоз. Осмотическое давление. Законы Вант-Гоффа. Явление осмоса в природе. Давление насыщенного пара над раствором. Повышение температуры кипения растворов и понижение температуры кристаллизации. Законы Рауля.

Растворы электролитов

Электролитическая диссоциация. Особенности воды как растворителя. Сильные и слабые электролиты. Степень и константа диссоциации. Свойства растворов электролитов. Изотонический коэффициент, его связь со степенью диссоциации. Ионные реакции и

равновесие. Произведение растворимости. Ионное произведение воды. Водородный показатель (рН) и его значение в технологических процессах. Индикаторы. Современные теории кислот и оснований.

Гидролиз. Различные случаи гидролиза солей. Влияние на гидролиз температуры и концентрации растворов. Смещение равновесия гидролиза. Константа, степень и рН гидролиза. Значение гидролиза в технологических процессах.

Электрохимические процессы

Окислительно-восстановительные реакции

Типы окислительно-восстановительных реакций. Степень окисления. Важнейшие окислители и восстановители. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций.

Электродные потенциалы и электродвижущие силы

Понятие об электродных потенциалах. Зависимость величины электродных потенциалов от природы электродов и растворителей. Зависимость величины электродных потенциалов от концентрации ионов в растворе. Измерение электродных потенциалов. Ряд стандартных электродных потенциалов. Гальванические элементы. Напряжение гальванического элемента, его измерение. Современные гальванические элементы. Щелочные и кислотные аккумуляторы.

Электролиз

Сущность электролиза. Последовательность разрядки ионов на аноде и катоде. Электролиз с нерастворимым и растворимым анодами. Законы Фарадея. Практическое применение электролиза: получение и рафинирование металлов, нанесение гальванических покрытий, получение водорода, кислорода и других продуктов.

Коррозия металлов

Основные виды коррозии. Классификация коррозионных процессов. Химическая коррозия. Электрохимическая коррозия. Защита металлов от коррозии.

Специальные вопросы химии

Для инженеров машиностроительных специальностей и механиков-технологов

Общие свойства металлов. Сплавы

Физические свойства металлов. Растворы в металлических системах, сплавы и диаграммы плавкости. Химические свойства металлов. Участие металлов в окислительно-восстановительных процессах. Взаимодействие металлов с кислотами, щелочами и водой.

Получение металлов

Природные соединения металлов. Основные способы получения металлов из руд: гидро-, пиро- и электрометаллургические процессы. Получение металлов высокой чистоты.

Конструкционные металлы

Свойства s-металлов

Щелочные и щелочноземельные металлы

Обзор свойств и применение р-элементов

Общая характеристика р-элементов III A- и IV A- групп. Соединения, распространение в природе, добыча, инструментальные и абразивные материалы: бор, бориды, алюминий, галлий, индий, их соединения и применение в технике. Углерод, графит, алмаз, карбиды, их использование в технике. Полупроводниковые материалы: кремний, силикаты, сурьма, висмут, свойства и применение.

Обзор свойств и применение d-металлов

Физико-химические свойства d-металлов. Соединения, распространение в природе, добыча. Использование в технике.

Органические полимерные материалы

Понятие об органических полимерах. Методы синтеза полимеров реакции полимеризации и поликонденсации. Строение и физико-химические свойства полимеров. Конструкционные полимерные материалы.

Для инженеров-энергетиков

Химия конструкционных и электротехнических материалов

Общие свойства металлов и сплавов, физико-химический анализ. Свойства алюминия и его соединений. Оксид алюминия.

Свойства переходных металлов и их соединений: оксиды, карбиды, бориды, сульфиды. Сплавы и интерметаллические соединения.

Свойства магнитных материалов. Химия металлов и сплавов с высокой и низкой электропроводностью. Химия полупроводников. Влияние примесей на электрические свойства веществ. Методы получения материалов высокой чистоты. Химия материалов волоконных волноводов.

Полимерные материалы в энергетике

Методы получения полимерных материалов. Реакция полимеризации и поликонденсации. Зависимость свойств полимеров от их структуры. Полимерные конструкционные материалы. Полимерные диэлектрики. Органические полупроводники. Изоляторы.

Электрохимические процессы в энергетике и электротехнике

Химические источники электрической энергии, кислотные и щелочные аккумуляторы. Новые типы аккумуляторов. Электрохимические генераторы. Электрохимические преобразователи (хемотроны). Электрохимическая анодная обработка металлов и сплавов. Получение изоляционных покрытий. Гальванопластика.

Химия воды и топлива

Свойства воды. Состав природных и сточных вод. Жесткость воды. Методы умягчения воды. Удаление коллоидных примесей из природных и сточных вод. Ионный обмен. Катионирование, анионирование и химическое обессоливание вод. Удаление кислорода из воды.

Топливо и его классификация. Состав топлив. Продукты сгорания и способы их обезвреживания. Роль химии в охране водного и воздушного бассейнов от загрязнений продуктами горения топлива. Методы малоотходной технологии. Водородная энергетика.

Методы очистки сточных вод. Методы замкнутого водооборота.

Ядерная химия. Радиохимия

Состав атомных ядер, изотопы. Радиоактивность. Радиоактивные ряды. Использование радиоактивных изотопов. Искусственная радиоактивность. Ядерные реакции. Ядерная энергетика. Радиоактивные элементы и материалы.

Для инженеров-строителей

Химия воды

Строение молекул воды. Структура кристаллов и свойства льда. Диаграмма состояния воды. Различные формы связанной воды. Аквасоединения (кристаллогидраты).

Гидрогели. Гидратация и дегидратация гидрогелей. Тиксотропия, тиксотропные явления в строительной технике. Адсорбция водяных паров. Хемосорбция. Капиллярная конденсация. Гидрофильность и гидрофобность. Диаграмма состояния двойных систем типа вода-соль. Замерзание воды и водных растворов в различных условиях. Химические свойства воды, взаимодействие с элементарными веществами и химическими соединениями. Процессы гидратации и гидролиза.

Гетерогенные дисперсные системы

Образование гетерогенных дисперсных систем. Суспензии и эмульсии, их устойчивость. Поверхностно-активные вещества и их влияние на свойства дисперсных систем.

Строение и электрический заряд коллоидных частиц. Седиментация и коагуляция. Структурообразование в дисперсных системах. Образование и свойства гелей.

Щелочноземельные металлы и алюминий

Магний, свойства и соединения. Огнеупоры. Магнезиальное вяжущее вещество. Карбонат и гидрокарбонат магния, оксид и гидроксид магния. Природные соединения магния. Кальций. Природные соединения: известняки, мергели. Оксид и гидроксид кальция, получение, свойства и применение. Карбид, сульфат, карбонат, гидрокарбонат и силикат кальция, получение, свойства и применение.

Жесткость природных вод. Единицы измерения жесткости. Методы умягчения воды. Агрессивность воды.

Алюминий, свойства и соединения. Природные соединения алюминия. Применение алюминия и его сплавов в строительстве. Защита сплавов алюминия от коррозии.

Переходные металлы

Хром. Соединения хрома, их свойства. Природные соединения хрома. Применение хрома и его соединений.

Марганец. Соединения марганца, свойства и применение. Окислительные свойства перманганатов. Природные соединения марганца.

Железо, соединения железа, свойства и применение. Железные руды.

Чугун, сталь. Арматурные стали.

Никель, соединения, свойства и применение.

Медь и цинк, их соединения, свойства и применение.

Коррозия и методы борьбы с коррозией металлических строительных конструкций и арматуры.

Элементы группы углерода

Углерод, нахождение в природе. Виды топлива, природный газ. Оксиды углерода, получение, свойства и применение. Угольная кислота и ее соли.

Кремний, его полупроводниковые свойства. Оксид кремния (IV), кремниевые кислоты. Силикаты, их гидролиз и гидратация. Взаимодействие извести с кремнеземом. Алюмосиликаты. Стекло и стекломатериал. Ситаллы. Фторсиликаты и их применение.

Неорганические вяжущие вещества

Физико-химические свойства вяжущих веществ. Воздушные и гидравлические вяжущие вещества. Гипсовые вяжущие вещества.

Ступенчатая дегидратация двухводного сульфата кальция. Полуводный сульфат кальция. Процессы схватывания и твердения, их физико-химическая природа.

Портландцемент, получение и процессы при его обжиге. Состав цементного клинкера и его взаимодействие с водой, процессы схватывания и твердения. Основные составляющие цементного камня. Известь. Коррозия бетона и методы борьбы с ней. Взаимодействие составных частей цементного камня с водой. Сульфатная, угольно-кислотная и магнезиальная коррозия. Техничко-экономическое значение борьбы с коррозией бетона.

Органические полимеры в строительстве

Получение полимеров. Реакции полимеризации. Полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, полистирол. Процессы поликонденсации. Фенолформальдегидные смолы, эпоксидные, фурановые смолы. Кремнийорганические полимеры. Битумы и дегти. Пластобетоны.

Физико-химические свойства полимеров. Особенности внутреннего строения полимеров. Пластические массы. Полимерные покрытия и клеи.

Стойкость и старение различных полимерных материалов в условиях длительной эксплуатации.

ОБЩИЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

Знание химии необходимо для плодотворной творческой деятельности инженера любой специальности. Задача химической подготовки современного инженера заключается не в накоплении им фактических сведений о свойствах различных веществ, не в запоминании химико-технологических рекомендаций, а в формировании у него химического мышления, помогающего решать вопросы качества, надежности и многообразные частные проблемы физико-химического направления.

Настоящая программа курса химии для инженерно-технических (нехимических) специальностей высших учебных заведений составлена в соответствии с современным уровнем химической науки и требованиями, предъявляемыми к подготовке высококвалифицированных специалистов для народного хозяйства.

Основной вид учебных занятий студентов-заочников - самостоятельная работа над учебным материалом. По курсу химии она складывается из следующих этапов: изучение материала по учебникам и учебным пособиям; выполнение контрольных заданий и их защита; выполнение лабораторного практикума; индивидуальные консультации; посещение лекций; сдача экзамена или зачета по всему курсу.

Работа с книгой. Изучать курс химии рекомендуется по темам, предварительно ознакомившись с содержанием каждой из них по программе (расположение материала курса в программе не везде совпадает с расположением его в учебнике). Изучая курс, пользуйтесь также предметным указателем в конце книги. При первом чтении не задерживайтесь на математических выводах, составлении уравнений реакций; старайтесь получить общее представление об излагаемых вопросах, а также отмечайте трудные или неясные места. Внимательно прочитайте текст, напечатанный особым шрифтом. При повторном изучении темы усвойте все теоретические положения, математические зависимости и их выводы, а также принципы составления уравнений реакций. Вникайте в сущность того или иного вопроса, а не пытайтесь запомнить отдельные факты и явления. Изучение любого вопроса на уровне сущности, а не на уровне отдельных явлений способствует более глубокому и прочному усвоению материала. Чтобы лучше запомнить и усвоить изучаемый материал, надо обязательно иметь рабочую тетрадь и заносить в нее формулировки законов и основных понятий химии, новые термины и названия, формулы и уравнения

реакций, математические зависимости и их выводы. Во всех случаях, когда материал поддается систематизации, составляйте графики, схемы, диаграммы, таблицы. Они облегчают запоминание и уменьшают объем конспектируемого материала.

Пока тот или иной раздел не усвоен, переходить к изучению новых разделов не следует.

Изучение курса должно сопровождаться выполнением упражнений и решением задач (см. список рекомендуемой литературы).

Контрольные задания. В процессе изучения курса химии студент должен выполнить контрольную работу. Номер варианта контрольного задания, обозначен двумя последними цифрами номера студенческого билета (зачетной книжки). Например: номер зачетной книжки – 303026/65, значит, вариант контрольного задания – 65; или номер студенческого билета – 310126/105, значит, вариант контрольного задания – 05. К выполнению контрольной работы надо приступать, когда будет изучена определенная часть курса и тщательно разобраны решения примеров, приведенных перед текстами задач к соответствующим темам контрольных заданий. **Таблица вариантов контрольных заданий приведена в конце пособия.**

Решение задач и ответы на теоретические вопросы должны быть коротко, но четко обоснованы, за исключением тех случаев, когда по существу вопроса такая мотивировка не требуется, например, когда надо составить электронную формулу, написать уравнение реакции и т.п. При решении задач нужно приводить весь ход решения и математические преобразования.

Контрольная работа должна быть аккуратно оформлена; для замечаний рецензента надо оставлять широкие поля; писать четко и ясно; номера и точное условие задач переписывать в том порядке, в каком они указаны в задании. Работа должна быть датирована, подписана студентом и представлена в университет на рецензирование.

Если контрольная работа не зачтена, ее надо выполнить второй раз в соответствии с указаниями рецензента и выслать на повторное рецензирование вместе с незачтенной работой.

Исправления следует выполнять в конце тетради, а не в рецензированном тексте.

Контрольная работа, выполненная не по своему варианту, преподавателем не рецензируется и не зачитывается.

Лабораторные занятия. Для глубокого изучения химии как науки, основанной на эксперименте, необходимо выполнить лабораторный практикум. Он развивает у студентов навыки научного экспериментирования, исследовательский подход к изучению предмета, логическое химическое мышление.

Лабораторный практикум выполняется студентами в период лабораторно-экзаменационной сессии.

Консультации. Если у студента возникают затруднения при изучении курса, следует обращаться за письменной консультацией индивидуально к преподавателю, рецензирующему контрольную работу, или за устной консультацией на кафедре химии БНТУ (к. 11 А. 5 этаж.).

Экзамен (зачет). К сдаче экзамена (зачета) допускаются студенты, которые выполнили контрольное задание и все лабораторные работы. Экзаменатору студенты предъявляют зачетную книжку и зачетную контрольную работу.

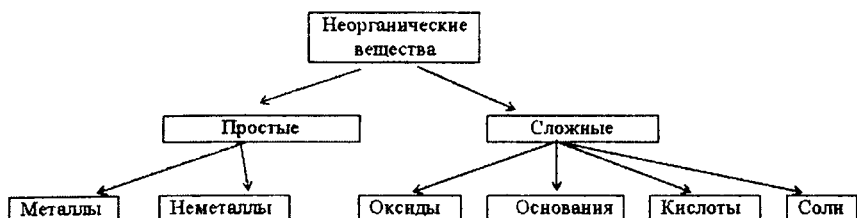
Программа

Содержание курса и объем требований, предъявляемых студенту при сдаче экзамена, определяет программа по химии для инженерно-технических (нехимических) специальностей, утвержденная Ученым Советом БНТУ.

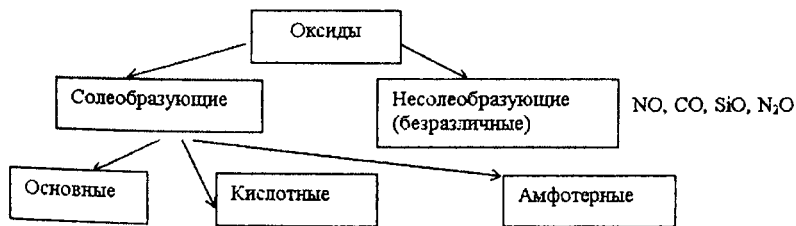
1. ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Неорганические соединения могут классифицироваться как по составу, так и по свойствам. По составу они подразделяются на простые вещества, состоящие из атомов одного и того же элемента (H_2 , Cl_2 , O_2 , Na , Zn , Fe , He), и сложные вещества, которые состоят из атомов разных элементов (CO_2 , KOH , Na_2SO_4 , HNO_3).

Классификация основных классов неорганических соединений



Оксиды – бинарные соединения элементов с кислородом. Общая формула оксидов $Э_xO_y$. Название оксидов состоит из слова «оксид» плюс название элемента в родительном падеже единственного числа. Если элемент проявляет переменную степень окисления, то в скобках дополнительно указывают степени окисления элемента: SO_2 и SO_3 соответственно оксиды серы (IV) и (VI).



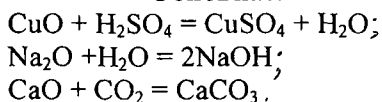
Li_2O – оксид лития
 MgO – оксид магния
 MnO – оксид марганца (II)

B_2O_3 – оксид бора
 CO_2 – оксид углерода (IV)
 CrO_3 – оксид хрома (VI)

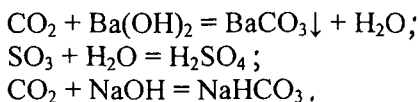
BeO – оксид бериллия
 Al_2O_3 – оксид алюминия
 Cr_2O_3 – оксид хрома (III)
 ZnO – оксид цинка
 SnO – оксид олова (II)
 PbO – оксид свинца (II)

СВОЙСТВА ОКСИДОВ

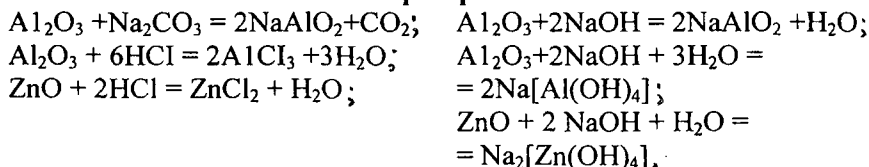
Основные



Кислотные



Амфотерные



Химический характер оксидов приведен в табл.1.1.

Основания – химические соединения, которые в растворе диссоциируют с образованием гидроксид ионов (ОН⁻). Название оснований состоит из слова "гидроксид" плюс название металла в родительном падеже. Если металл проявляет переменную степень окисления, то в скобках после названия металла указывается степень его окисления.

Число гидроксид ионов определяет кислотность основания:

NaOH – гидроксид натрия (однокислотное основание);

Mn(OH)₃ – гидроксид марганца (III) (трехкислотное основание);

Fe(OH)₂ – гидроксид железа (II) (двухкислотные основания);

NH₄OH – гидроксид аммония.

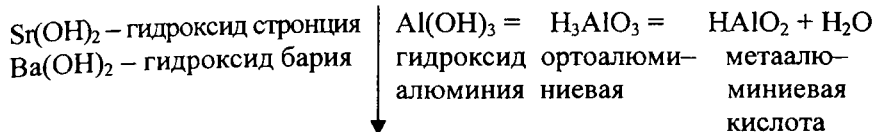
Основания

Растворимые
(щелочи)

LiOH – гидроксид лития
NaOH – гидроксид натрия
KOH – гидроксид калия
RbOH – гидроксид рубидия
CsOH – гидроксид цезия
Ca(OH)₂ – гидроксид кальция

Труднорастворимые

Cr(OH)₃ – гидроксид хрома (III)
Mg(OH)₂ – гидроксид магния
Амфотерные гидроксиды
Zn(OH)₂ = H₂ZnO₂
гидроксид цинковая
цинка кислота



↓
 по количеству
 OH^- – групп

однокислотные
 NaOH ;
 KOH ;
 NH_4OH .

двухкислотные
 $\text{Ca}(\text{OH})_2$;
 $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

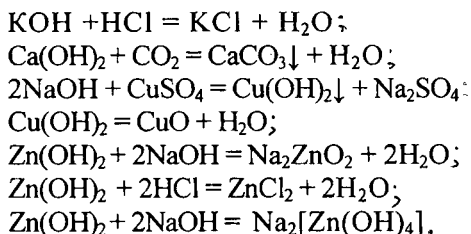
трехкислотные
 $\text{Al}(\text{OH})_3$;
 $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

Таблица 1.1

Химический характер оксидов и соответствующих им оснований и кислот

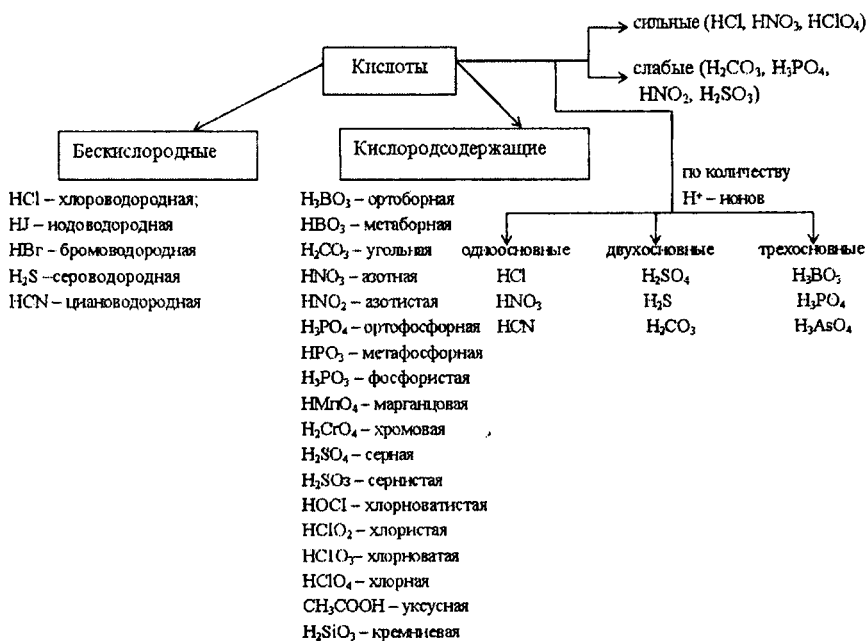
Степень окисления элемента	Формула оксида	Форма основания, кислоты	Химический характер оксидов элементов		
			Основной	Амфотерный	Кислотный
+1	$\text{Э}_2\text{O}$	$\text{Э}(\text{OH})$	Li, Na, K, Rb Cs, Fr, Tl,	–	Cl, Br
+2	ЭO	$\text{Э}(\text{OH})_2$	Mg, Ca, Sr, Ba, Cd, V, Cr, Mn, Re, Fe, Co, Ni	Be, Zn, Cu, Ge, Sn, Pb, Pt, Pd	–
+3	$\text{Э}_2\text{O}_3$	$\text{Э}(\text{OH})_3$, $\text{ЭO}(\text{OH})$	Y, La, Ac, Tl, Ce, Bi, V, Mn,	Au, Al, Ga, In Sc, Sb, Cr, Fe, Ni, Co	B, N, P, As
+4	ЭO_2	$\text{Э}(\text{OH})_4$, $\text{ЭO}(\text{OH})_2$	–	Ce, Ge, Sn, Pb, Ti, Zr, Hf, V, Mn, Re, Pt	C, Si, S, Se, Te
+5	$\text{Э}_2\text{O}_5$	$\text{Э}(\text{OH})_5$, $\text{ЭO}(\text{OH})_3$, $\text{ЭO}_2(\text{OH})$	–	Nb, Ta	N, P, V, As, Sb
+6	ЭO_3	$\text{ЭO}_2(\text{OH})_2$	–	–	S, Se, Te, Cr, Mo, W, Re
+7	$\text{Э}_2\text{O}_7$	$\text{ЭO}_3(\text{OH})$	–	–	Cl, I, Mn, Re
+8	ЭO_4	$\text{ЭO}_4(\text{OH})_2$	–	–	Os, Ru, Xe

СВОЙСТВА ОСНОВАНИЙ



Химический характер оснований приведен в табл. 1.1.

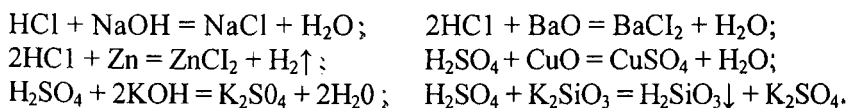
Кислоты – химические соединения, содержащие атомы водорода, способные замещаться атомами металлов. С позиций теории электролитической диссоциации к кислотам относятся вещества, способные диссоциировать в растворе с образованием ионов водорода (H^+).



Название кислот производят от названия элементов, которые их образовали. В случае бескислородных кислот к названию элемента добавляют слово "водородная". HCl – хлороводородная, H₂S – сероводородная, HCN – циановодородная. Если элемент образует две кислородсодержащие кислоты (H₂SO₄ и H₂SO₃), то их названия отличаются окончанием: (н)ая и – (н)истая. Первое соответствует кислотам, в которых элемент, образовавший кислоту, находится в высшей степени окисления, второе соответствует кислотам, в которых элемент находится в промежуточной степени окисления (HN⁺⁵O₃ – азотная, HN⁺³O₂ – азотистая). Количество атомов водорода, которые способны замещаться на атомы металла, определяет основность кислоты (HCl – одноосновная, H₂SO₄ – двухосновная, H₃PO₄ – трехосновная).

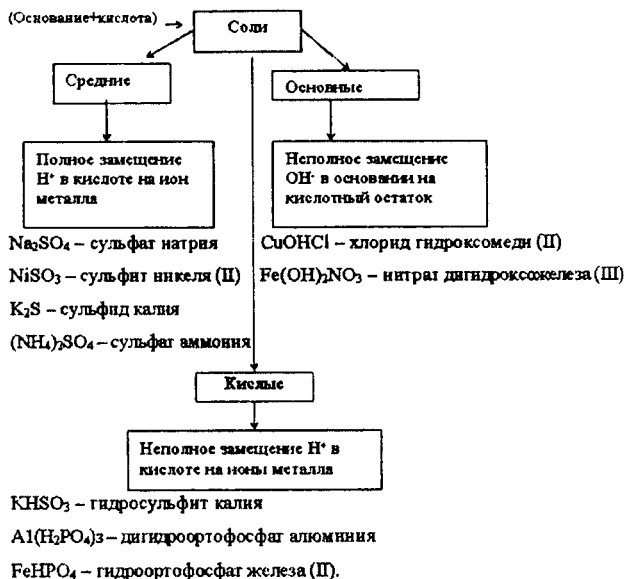
В зависимости от числа молекул воды приходящихся на один моль кислотного оксида к названию кислоты прибавляется приставка орто-, или мета-. При максимальном количестве воды добавляется приставка орто- а при минимальном количестве воды приставка мета-. Кислота H₃PO₄, в которой на одну молекулу фосфорного ангидрида P₂O₅ приходится три молекулы воды, называется ортофосфорной, а кислота HPO₃ – метафосфорной.

СВОЙСТВА КИСЛОТ



Химический характер кислот приведен в табл. 1.1.

Соли – сложные вещества, которые являются продуктами полного или частичного замещения ионов водорода кислоты ионами металла или гидроксид ионов основания кислотными остатками. Одним из способов получения солей является взаимодействие кислот и оснований.



Название важнейших кислот и солей указаны в (табл. 1.2)

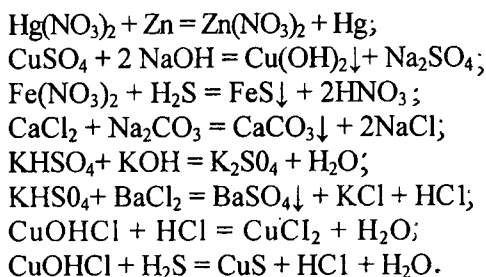
Таблица 1.2

Названия важнейших кислот и их солей

Кислота (название)	Формула	Название соответствующих средних солей
1	2	3
Фтороводород (плавиковая кислота)	HF	Фториды
Хлороводород (соляная кислота)	HCl	Хлориды
Бромоводород	HBr	Бромиды
Иодоводород	HI	Иодиды
Сероводород	H ₂ S	Сульфиды
Циановодород (синильная кислота)	HCN	Цианиды
Марганцовая	HMnO ₄	Перманганаты
Хромовая	H ₂ CrO ₄	Хроматы
Серная	H ₂ SO ₄	Сульфаты
Азотная	HNO ₃	Нитраты
Ортофосфорная	H ₃ PO ₄	Ортофосфаты
Метафосфорная	HPO ₃	Метафосфаты
Ортомышьяковая	H ₃ AsO ₄	Ортоарсенаты
Метакремниевая	H ₂ SiO ₃	Метасиликаты

1	2	3
Угольная	H_2CO_3	Карбонаты
Ортоборная	H_3BO_3	Ортобораты
Метаборная	HBO_3	Метабораты
Ортоалюминиевая	H_3AlO_3	Ортоалюминаты
Метаалюминиевая	$HAIO_2$	Метаалюминаты
Сернистая	H_2SO_3	Сульфиты
Азотистая	HNO_2	Нитриты
Фосфористая	H_3PO_3	Фосфиты
Хлорная	$HClO_4$	Перхлораты
Хлорноватая	$HClO_3$	Хлораты
Хлористая	$HClO_2$	Хлориты
Хлорноватистая	$HClO$	Гипохлориты

СВОЙСТВА СОЛЕЙ



Номенклатура: Название соли отражает название металла и латинское название кислотного остатка. Латинское название кислоты и кислотного остатка происходит обычно от латинского названия элемента, образующего кислоту. При этом название соли бескислородной кислоты имеет окончание – ид, а кислотосодержащий кислоты – ат в случае высшей степени окисления кислотообразующего элемента и в случае более низкой его степени окисления –ит. Так, соли хлороводородной кислоты называются хлориды, сероводородной – сульфиды, серной – сульфаты и сернистой – сульфиты.

Для солей образованных металлами с переменной степенью окисления, степень окисления металла указывают в скобках, как в оксидах или в основаниях: так $FeSO_4$ – сульфат железа (II),

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ – сульфат железа (III). Название кислой соли имеет приставку **гидро-**, указывающую на наличие незамещенных атомов водорода; если таких незамещенных атомов два или больше, то их число обозначается греческими числительными (ди-, три- и т.д.). Так, Na_2HPO_4 называется гидроортофосфатом натрия, а NaH_2PO_4 – дигидроортофосфатом натрия. Аналогично основная соль характеризуется приставкой – гидроксо, указывающей на наличие незамещенных гидроксильных групп. Например, AlOHCl_2 хлорид гидроксоалюминия, а $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ – хлорид дигидроксоалюминия.

При написании формул химических соединений следует учитывать, что:

1. Степень окисления атомов в простых веществах равна нулю. Например; H_2^0 ; N_2^0 , O_2^0 , Na^0 , Cu^0 , Fe^0 , Hg^0 , S^0 , P^0 , V^0 и др.

2. Атомы кислорода в соединениях проявляют степень окисления (-2).

Например: $\text{Ca}^{+2}\text{O}^{-2}$, $\text{S}^{+4}\text{O}_2^{-2}$ и т.д.

Исключения: фторид кислорода $\text{O}^{+2}\text{F}_2^{-1}$ – степень окисления кислорода (+2), пероксиды – степень окисления кислорода (-1), $\text{H}_2^{+1}\text{O}_2^{-1}$.

3. Для водорода степень окисления равна (+1).

Например: $\text{H}_2^{+1}\text{S}^{-2}$, $\text{N}^{-3}\text{H}_3^{+1}$, $\text{H}_2^{+1}\text{O}^{-2}$ и т.д.

Исключения: гидриды металлов типа $\text{Ca}^{+2}\text{H}_2^{-1}$; $\text{Na}^{+1}\text{H}^{-1}$, в которых степень окисления водорода (-1).

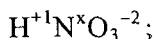
4. Элементы, имеющие постоянную степень окисления в большинстве соединений приведены в табл. 1.3.

Таблица 1.3

Элементы, имеющие постоянную степень окисления

I	II	III	IV	V	VI	VII
H^+						
Li^{+1}	Be^{+2}	B^{+3}			O^{-2}	F^-
Na^{+1}	Mg^{+2}	Al^{+3}				
K^{+1}	Ca^{+2}	Sc^{+3}				
		Zn^{+2}				
Rb^{+1}	Sr^{+2}					
Ag^{+1}		Cd^{+2}				
Cs^{+1}	Ba^{+2}					
Fr^{+1}	Ra^{+2}					

5. Алгебраическая сумма степеней окисления отдельных атомов, образующих молекулу, с учетом их стехиометрических индексов равна нулю. Например, можно определить степень окисления азота в молекуле HNO_3 , зная степени окисления кислорода (-2) и водорода (+1):



$$(+1) + x + (-2) \cdot 3 = 0;$$

$$x = +5,$$

или степень окисления хрома в молекуле $\text{K}_2^{+1}\text{Cr}_2^x\text{O}_7^{-2}$:

$$(+1) \cdot 2 + x \cdot 2 + (-2) \cdot 7 = 0,$$

$$x = +6.$$

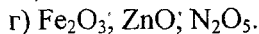
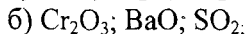
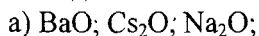
6. Атомы одного и того же элемента в различных соединениях могут иметь различные степени окисления, например:



Примеры решения задач

Уровень А

1. Указать из предложенных групп оксидов группу только основных оксидов:



Решение

См. табл. 1.1.

Ответ: а) BaO ; Cs_2O ; Na_2O .

2. Указать из предложенных групп оксидов группу только амфотерных оксидов:

- а) BeO, Na₂O, SO₃;
б) Al₂O₃, MnO, K₂O;

- в) P₂O₅, ZnO, CaO;
г) ZnO, Cr₂O₃, Al₂O₃.

Решение

См. табл.1.1.

Ответ: г) ZnO, Cr₂O₃, Al₂O₃.

3. Указать из предложенных групп оксидов группу только кислотных оксидов:

- а) PbO, CO₂, FeO;
б) P₂O₅, SO₂, Mn₂O₇;

- в) SO₃, Li₂O, MnO₂;
г) SiO₂, MgO, Li₂O.

Решение

См. табл.1.1.

Ответ: б) P₂O₅, SO₂, Mn₂O₇.

4. Указать из предложенных групп солей группу только кислотных солей:

- а) NaHS, Cu(HCO₃)₂, KH₂PO₄; в) Cr₂(SO₄)₃, Mn(HSO₃)₂, FeOHNO₃;
б) FeOHCl, Al(HSO₄)₃, NaCl; г) KHCO₃, ZnOHNO₃, CuSO₄.

Решение

См. раздел: Соли.

Ответ: а) NaHS, Cu(HCO₃)₂, KH₂PO₄.

5. Указать из предложенных групп солей группу только средних солей:

- а) Na₂SiO₃, Fe(NO₃)₂, NaI;
б) Li₂CO₃, (FeOH)₂SO₄, KCl;

- в) K₃PO₄, CrOHCl₂, NaHCO₃;
г) CuSO₄, MgOHNO₃, K₂S.

Решение

См. раздел: Соли.

Ответ: а) Na₂SiO₃, Fe(NO₃)₂, NaI.

6. Указать из предложенных групп солей группу только основных солей:

- а) $ZnHPO_4$, $CrOH(NO_3)_2$, KNO_2 ; в) $CuOHCl$, $(MgOH)_2SO_4$, $AlOHCl_2$;
б) $NiOHNO_3$, $Ca_3(PO_4)_2$, K_3AsO_4 ; г) KH_2PO_4 , $CoOHNO_3$, Na_2S .

Решение

См. раздел: Соли.

Ответ: в) $CuOHCl$, $(MgOH)_2SO_4$, $AlOHCl_2$.

Уровень В

1. а) назвать следующие химические соединения и определить степень окисления всех элементов соединений: CO , $Mg(OH)_2$, H_2SO_4 , KHS , Na_2CO_3 , $AlOH(NO_3)_2$.

б) написать формулы следующих химических соединений: оксид свинца (IV), гидроксид железа (III), сульфат лития, хлорид гидроксоцинка.

Ответ: а) $C^{+2}O^{-2}$ – оксид углерода (II),

$Mg^{+2}(O^{-2}H^{+1})_2$ – гидроксид магния,

$H^{+1}_2S^{+4}O^{-2}_3$ – сернистая кислота,

$K^{+1}H^{+1}S^{-2}$ – гидросульфид калия,

$Na_2^{+1}C^{+4}O^{-2}_3$ – карбонат натрия,

$Al^{+3}O^{-2}H^{+1}(N^{+5}O^{-2}_3)_2$ – нитрат гидроксоалюминия.

б) Оксид свинца (IV) – PbO_2 ,

гидроксид железа (III) – $Fe(OH)_3$,

сульфат лития – Li_2SO_4 ,

хлорид гидроксоцинка – $ZnOHCl$.

Задачи

Уровень А

1.1. Указать из предложенных групп оксидов группу только амфотерных оксидов:

а) Al_2O_3 , CO_2 , Fe_2O_3 ;

в) ZnO , Al_2O_3 , BeO ;

б) MnO , FeO , P_2O_5 ;

г) ZnO , K_2O , SO_2 .

1.2. Указать из предложенных групп оксидов группу только основных оксидов:

- | | |
|---|--|
| а) BaO, Cs ₂ O, CaO; | в) Cs ₂ O, SnO, N ₂ O ₅ ; |
| б) Cr ₂ O ₃ , BaO, Fe ₂ O ₃ ; | г) K ₂ O, PbO, CrO ₃ . |

1.3. Указать из предложенных групп оксидов группу только кислотных оксидов:

- | | |
|--|--|
| а) ZnO, CO ₂ , Na ₂ O; | в) CO ₂ , P ₂ O ₅ , SO ₂ ; |
| б) P ₂ O ₅ , FeO, CaO; | г) Cr ₂ O ₃ , CO ₂ , As ₂ O ₅ . |

1.4. Указать из предложенных групп солей группу только кислотных солей:

- | | |
|---|---|
| а) NaHS, Mn(HSO ₄) ₂ , KH ₂ PO ₄ ; | в) Cr ₂ (SO ₄) ₃ , Mn(HSO ₃) ₂ (FeOH) ₂ SO ₄ ; |
| б) NaHS, Cr ₂ (SO ₄) ₃ , KCl; | г) NaHCO ₃ , Al ₂ (SO ₄) ₃ , Cr(OH) ₂ Cl. |

1.5. Указать из предложенных групп солей группу только основных солей:

- | |
|---|
| а) Mn(NO ₃) ₂ , Co(HSO ₄) ₂ , Na ₂ SO ₄ ; |
| в) (CuOH) ₂ CO ₃ , Mn(NO ₃) ₂ , NaNO ₃ ; |
| б) FeOHNO ₃ , (CuOH) ₂ CO ₃ , AlOHSO ₄ ; |
| г) Co(HSO ₄) ₂ , FeOHNO ₃ , KF. |

1.6. Указать из предложенных групп солей группу только средних солей:

- | | |
|---|--|
| а) Mn(HCO ₃) ₂ , BeCl ₂ , Na ₂ S; | в) Fe(NO ₃) ₃ , Na ₂ CO ₃ , CuSO ₄ ; |
| б) FeOHNO ₃ , Na ₂ SO ₄ , NaHSO ₃ ; | г) KHS, Cu(NO ₃) ₂ , AlOHCl ₂ . |

1.7. Указать из предложенных групп оксидов группу только кислотных оксидов:

- | | |
|--|--|
| а) ZnO, SO ₂ , CaO; | в) SiO ₂ , P ₂ O ₅ , CrO ₃ ; |
| б) P ₂ O ₃ , FeO, Al ₂ O ₃ ; | г) Cr ₂ O ₃ , Na ₂ O, K ₂ O. |

1.8. Указать из предложенных групп оксидов только группу амфотерных оксидов:

- а) FeO , SnO , K_2O ; в) P_2O_5 , CO_2 , PbO_2 ;
б) P_2O_5 , Fe_2O_3 , SnO_2 ; г) Cr_2O_3 , BeO , PbO .

1.9. Указать из предложенных групп оксидов группу только основных оксидов :

- а) SiO_2 , Na_2O , SO_3 ; в) ZnO , Al_2O_3 , P_2O_5 ;
б) Li_2O , CaO , FeO ; г) MgO , BeO , N_2O_5 .

1.10. Указать из предложенных групп солей группу только основных солей:

- а) $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{HSO}_4)_2$, Na_3PO_4 ;
б) FeOHCl , $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$, $\text{AlOH}(\text{NO}_3)_2$;
в) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Mn}(\text{HSO}_3)_2$, KCl ;
г) $\text{Co}(\text{HSO}_4)_2$, FeOHNO_3 , NaHCO_3 .

1.11. Указать из предложенных групп солей группу только кислотных солей:

- а) ZnOHNO_3 , FeOHCl_2 , ZnCl_2 ; в) AlOHSO_4 , Na_2S , AlCl_3 ;
б) MgOHNO_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, K_2S ; г) KHS , $\text{Cu}(\text{HSO}_4)_2$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$.

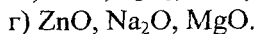
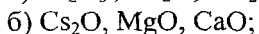
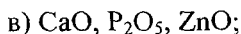
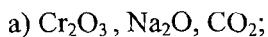
1.12. Указать из предложенных групп солей группу только средних солей:

- а) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, NaHCO_3 , FeOHSO_4 ; в) NaH_2PO_4 , CaS , CuOHCl ;
б) FeOHNO_3 , $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, KHS ; г) K_3PO_4 , MgSiO_3 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$.

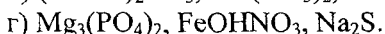
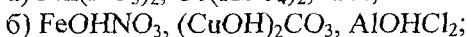
1.13. Указать из предложенных групп оксидов группу только амфотерных оксидов:

- а) SiO_2 , ZnO , N_2O_5 ; в) Al_2O_3 , SnO , ZnO ;
б) BeO , Na_2O , CO_2 ; г) Na_2O , Al_2O_3 , SO_2 .

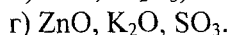
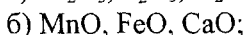
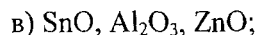
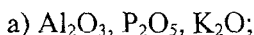
1.14. Указать из предложенных групп оксидов группу только основных оксидов :



1.15. Указать из предложенных групп солей группу только основных солей:



1.16. Указать из предложенных групп оксидов группу только амфотерных оксидов:



Уровень В

1.17. а) назвать следующие химические соединения и определить степень окисления всех элементов: Na_2O , $\text{Al}(\text{OH})_3$, H_2CO_3 , Na_2HPO_4 , $(\text{FeOH})_2\text{SO}_4$, K_2SiO_3 .

б) написать формулы следующих химических соединений: оксид марганца (II), гидроксид стронция, нитрат хрома (III), дигидроортофосфат алюминия.

1.18. а) назвать следующие химические соединения и определить степень окисления всех элементов: N_2O_5 , KOH , HNO_2 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{CrOH}(\text{NO}_3)_2$.

б) написать формулы следующих химических соединений: оксид железа (II), гидроксид кобальта (II), метафосфорная кислота, хлорид дигидроксожелеза (III).

1.19. а) назвать следующие химические соединения и определить степень окисления всех элементов: BeO , $\text{Ni}(\text{OH})_2$, H_3PO_4 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Co}(\text{HSO}_3)_2$, AlOHCl_2 .

б) написать формулы следующих химических соединений: оксид кальция, гидроксид аммония, азотная кислота, гидрокарбонат магния.

1.20. а) назвать следующие химические соединения и определить степень окисления всех элементов: Mn_2O_7 , $Zn(OH)_2$, H_2SiO_3 , Na_2S , $Al(H_2PO_4)_3$, $FeOHSO_4$.

б) написать формулы следующих химических соединений: оксид хрома (VI), гидроксид стронция, ортофосфат кальция, гидросульфит магния.

1.21. а) назвать следующие химические соединения и определить степень окисления всех элементов: CO_2 , $Ba(OH)_2$, HCl , K_2S , $Mg(HSO_3)_2$, $FeOHNO_3$.

б) написать формулы следующих химических соединений: оксид бария, гидроксид алюминия, ортофосфат магния, гидрокарбонат стронция.

1.22. а) назвать следующие химические соединения и определить степень окисления всех элементов: N_2O_5 , $NaOH$, HBr , K_2SO_3 , $Ba(HCO_3)_2$, $FeOHCl$.

б) написать формулы следующих химических соединений: оксид марганца (VII), гидроксид стронция, азотистая кислота, сульфат кобальта (II).

1.23. а) назвать следующие химические соединения и определить степень окисления всех элементов: K_2O , $Mg(OH)_2$, HBr , H_3BO_3 , NiS , $Fe(HCO_3)_2$, $AlOHCl_2$.

б) написать формулы следующих химических соединений: оксид железа (III), гидроксид меди (I), гидроортофосфат натрия, сульфат гидроксоцинка.

1.24. а) назвать следующие химические соединения и определить степень окисления всех элементов: Cl_2O_7 , H_2SO_3 , $Ni(OH)_2$, $Ca(NO_2)_2$, $MgOHNO_3$, $KHCO_3$.

б) написать формулы следующих химических соединений: оксид серы (IV), гидроксид лития, ортофосфорная кислота, гидросульфат кобальта (II).

1.25. а) назвать следующие химические соединения и определить степень окисления всех элементов: Fe_2O_3 , $HClO_4$, $Be(OH)_2$, $Mg(HS)_2$, $FeOHNO_3$, K_2SO_3 .

б) написать формулы следующих химических соединений: оксид хрома (VI), гидроксид железа (III), сульфат никеля (II), гидрокарбонат магния.

1.26. а) назвать следующие химические соединения и определить степень окисления всех элементов: BeO , $\text{Cd}(\text{OH})_2$, HI , NaNO_2 , $\text{Sr}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$.

б) написать формулы следующих химических соединений: оксид калия, гидроксид никеля (II), угольная кислота, нитрат дигидроксижелеза (III).

1.27. а) назвать следующие химические соединения и определить степень окисления всех элементов: Cr_2O_3 , AgOH , HF , NiS , $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$, LiHCO_3 .

б) написать формулы следующих химических соединений: оксид азота (V), гидроксид аммония, гидроортофосфат стронция, нитрат дигидроксоалюминия.

1.28. а) назвать следующие химические соединения и определить степень окисления всех элементов: BeO , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, H_2SO_4 , Na_2SO_3 , $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, BaCl_2 .

б) написать формулы следующих химических соединений: оксид азота (I), гидроксид бария, хлорная кислота, сульфат гидроксицинка.

1.29. а) назвать следующие химические соединения и определить степень окисления всех элементов: P_2O_5 , $\text{Fe}(\text{OH})_2$, H_3BO_3 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, CoOHNO_3 , $\text{Zn}(\text{HCO}_3)_2$.

б) написать формулы следующих химических соединений: оксид углерода (II), гидроксид бериллия, гидросульфит натрия, сульфат железа (II).

1.30. а) назвать следующие химические соединения и определить степень окисления всех элементов: NiO , $\text{Sr}(\text{OH})_2$, HCl , $\text{Mg}(\text{HS})_2$, KNO_3 , FeOHHSO_4 .

б) написать формулы следующих химических соединений: оксид меди (II), гидроортофосфат натрия, сернистая кислота, хлорид дигидроксижелеза (III).

1.31. а) назвать следующие химические соединения и определить степень окисления всех элементов: Co_2O_3 , $\text{Cd}(\text{OH})_2$, H_2SiO_3 , FeS , NaHSO_3 , NiOHCl .

б) написать формулы следующих химических соединений: оксид бария, гидроксид цинка, карбонат магния, гидросульфат кобальта (II).

1.32. а) назвать следующие химические соединения и определить степень окисления всех элементов: Na_2O , $\text{Al}(\text{OH})_3$, H_2CO_3 , Na_2HPO_4 , $(\text{FeOH})_2\text{SO}_4$, K_2SiO_3 .

б) написать формулы следующих химических соединений: оксид марганца (II), гидроксид стронция, нитрат хрома (III), дигидроортофосфат алюминия.

2. ЭКВИВАЛЕНТ, ЗАКОН ЭКВИВАЛЕНТОВ

Любое вещество состоит из формульных единиц (ФЕ). **Формульные единицы** – это реально существующие частицы, такие как атомы, молекулы, ионы, радикалы (O , H_2SO_4 , H^+ , OH^-).

Единицей количества вещества в химии является моль. **Моль** – это такое количество вещества, которое содержит столько формульных единиц, сколько атомов содержится в 0,012 кг изотопа углерода $^{12}_6C$. В 0,012 кг изотопа $^{12}_6C$ содержится $6,02 \cdot 10^{23}$ атомов. Число $6,02 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$ – постоянная Авогадро (N_A).

Количество вещества равно

$$n_B = \frac{m_B}{M_B},$$

где m_B – масса вещества, г.

M_B – молярная масса вещества, г/моль.

Так как в реакции могут вступать не только реальные, но и условные частицы, равноценные 1 атому или 1 иону водорода, то кроме формульных единиц в химии применяется также понятие «эквивалент».

Эквивалент – это реальные или условные частицы вещества, в Z_B раз меньшие чем соответствующие им формульные единицы, или условные частицы, которые в кислотно-основных реакциях равноценны одному атому или одному иону водорода, а в окислительно-восстановительных реакциях, одному отданному или принятому электрону.

Z_B – число эквивалентности или эквивалентное число, которое определяется из уравнения реакции.

Число моль эквивалентов вещества обозначается $n_{эк}(B)$.

$$n_{эк}(B) = \frac{m_B}{M_{эк}(B)},$$

где m_B – масса вещества, г.

$M_{эк}(B)$ – молярная масса эквивалента вещества, г/моль.

$$M_{\text{эк}}(\text{В}) = \frac{M_{\text{В}}}{Z_{\text{В}}},$$

где $M_{\text{В}}$ – молярная масса вещества, г/моль.

Численное значение молярной массы эквивалента элемента равно отношению молярной массы атома элемента к его степени окисления (В).

$$M_{\text{эк}}(\text{Э}) = \frac{M_{\text{Э}}}{\text{В}}$$

Например: $M_{\text{эк}}(\text{O}) = \frac{16}{2} = 8 \text{ г/моль, } (\text{H}_2\text{O}^{-2}),$

$M_{\text{эк}}(\text{H}) = \frac{1}{1} = 1 \text{ г/моль, } (\text{H}^{+1}\text{Br}), M_{\text{эк}}(\text{Al}) = \frac{27}{3} = 9 \text{ г/моль, } (\text{Al}^{+3}\text{Cl}_3).$

Элементы, имеющие переменную степень окисления, имеют различные значения молярных масс эквивалентов (As^{+5} , As^{+3}).

Например: $M_{\text{эк}}(\text{As}^{+5}) = \frac{75}{5} = 15 \text{ г/моль,}$

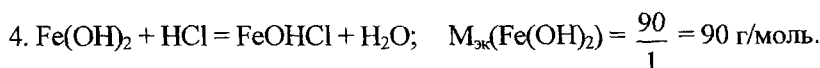
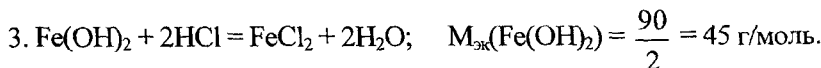
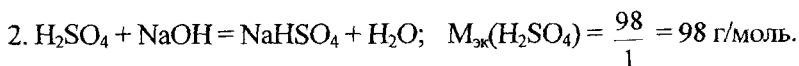
$M_{\text{эк}}(\text{As}^{+3}) = \frac{75}{3} = 24,9 \text{ г/моль, } M_{\text{эк}}(\text{окс}) = M_{\text{эк}}(\text{Э}) + M_{\text{эк}}(\text{O}),$

$M_{\text{эк}}(\text{Mn}_2\text{O}_7) = \frac{54,9}{7} + 8 = 15,9 \text{ г/моль.}$

Молярные массы эквивалентов сложных веществ могут иметь различные значения в зависимости от того, в какую реакцию вступает данное вещество. Так, например, молярная масса эквивалента кислоты (основания) равна молярной массе кислоты (основания) $M_{\text{В}}$, деленной для кислоты на число атомов водорода, замещенных в данной реакции на металл, а для основания – на число гидроксогрупп, замещенных в данной реакции на кислотный остаток.

Например:

1. $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}; M_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{98}{2} = 49 \text{ г/моль.}$



Молярная масса эквивалента соли

$$M_{\text{эк}}(\text{соли}) = \frac{M_{\text{соли}}}{n \cdot B}.$$

Например:

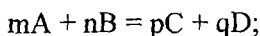
$$M_{\text{эк}}(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = \frac{M(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3)}{2 \cdot 3} = \frac{342}{6} = 57 \text{ г/моль,}$$

где n – число атомов металла в молекуле соли;

B – степень окисления металла.

2.1. Закон эквивалентов

Вещества вступают в реакцию в эквивалентных количествах:



$$n_{\text{эк}}(\text{A}) = n_{\text{эк}}(\text{B});$$

$$\frac{m_{\text{A}}}{M_{\text{эк}}(\text{A})} = \frac{m_{\text{B}}}{M_{\text{эк}}(\text{B})}.$$

Массы (объемы) реагирующих друг с другом веществ пропорциональны молярным массам их эквивалентов (объемам молярных масс эквивалентов):

$$\frac{m_{\text{A}}}{m_{\text{B}}} = \frac{M_{\text{эк}}(\text{A})}{M_{\text{эк}}(\text{B})}, \text{ если вещества A и B – твердые;}$$

$$\frac{m_A}{V(B)} = \frac{M_{\text{эк}}(A)}{V_{\text{Мэк}}(B)}, \text{ если вещество } A - \text{ твердое, а } B - \text{ газообразное;}$$

$$\frac{V(A)}{V(B)} = \frac{V_{\text{Мэк}}(A)}{V_{\text{Мэк}}(B)}, \text{ если оба вещества газообразные,}$$

где m_A и m_B – массы веществ A и B , г;

$V(A)$ и $V(B)$ – объемы газообразных веществ A и B при нормальных условиях, л;

$M_{\text{эк}}(A)$ и $M_{\text{эк}}(B)$ – молярные массы эквивалентов веществ A и B , г/моль;

$V_{\text{Мэк}}(A)$ и $V_{\text{Мэк}}(B)$ – объемы молярных масс эквивалентов (эквивалентные объемы) газообразных веществ A и B , л/моль.

Эквивалентный объем газообразного вещества ($V_{\text{Мэк}}(B)$) – это объем молярной массы эквивалента данного вещества при нормальных условиях (н.у.).

Например:

$$V_{\text{Мэк}}(\text{H}) = 11,2 \text{ л/моль}, \quad V_{\text{Мэк}}(\text{O}) = 5,6 \text{ л/моль},$$

$$V_{\text{Мэк}}(\text{Cl}) = 11,2 \text{ л/моль}.$$

Примеры решения задач

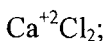
Уровень А

1. Указать соединение, в котором молярная масса эквивалента металла равна 20 г/моль: а) NaCl ; б) CaCl_2 ; в) FeCl_3 .

Решение



$$M_{\text{эк}}(\text{Na}^+) = \frac{M_{\text{Na}}}{V_{\text{Na}}} = \frac{23}{1} = 23 \text{ г/моль};$$



$$M_{\text{эк}}(\text{Ca}^{+2}) = \frac{M_{\text{Ca}}}{\nu_{\text{Ca}}} = \frac{40}{2} = 20 \text{ г/моль};$$



$$M_{\text{эк}}(\text{Fe}^{+3}) = \frac{M_{\text{Fe}}}{\nu_{\text{Fe}}} = \frac{55,85}{3} = 15,28 \text{ г/моль}.$$

Ответ: б) CaCl_2 .

2. Указать соединение, в котором молярная масса эквивалента азота равна 7 г/моль: а) NO ; б) NO_2 ; в) N_2O_3 .

Решение

$$\text{а) } \overset{+2}{\text{N}}\text{O} \quad M_{\text{эк}}(\text{N}) = \frac{M_{\text{N}}}{\nu_{\text{N}}} = \frac{14}{2} = 7 \text{ г/моль};$$

$$\text{б) } \overset{+4}{\text{N}}\text{O}_2 \quad M_{\text{эк}}(\text{N}) = \frac{M_{\text{N}}}{\nu_{\text{N}}} = \frac{14}{4} = 3,5 \text{ г/моль};$$

$$\text{в) } \overset{+3}{\text{N}}_2\text{O}_3 \quad M_{\text{эк}}(\text{N}) = \frac{M_{\text{N}}}{\nu_{\text{N}}} = \frac{14}{3} = 4,7 \text{ г/моль}.$$

Ответ: а) NO .

3. Указать правильное значение молярной массы эквивалента оксида хрома (III): а) 51,99 г/моль; б) 34,66 г/моль; в) 25,33 г/моль.

Решение

$$M_{\text{эк}}(\text{Cr}_2\text{O}_3) = M_{\text{эк}}(\text{Cr}) + M_{\text{эк}}(\text{O});$$

$$M_{\text{эк}}(\text{Cr}) = \frac{M_{\text{Cr}}}{\nu}$$

где ν – степень окисления хрома равная 3;

$$M_{\text{эк}}(\text{O}) = 8 \text{ г/моль};$$

$$M_{\text{эк}}(\text{Cr}_2\text{O}_3) = \frac{52}{3} + 8 = 25,33 \text{ г/моль}.$$

Ответ: в) 25,33 г/моль.

4. Указать правильное значение молярной массы эквивалента карбоната натрия: а) 106 г/моль; б) 53 г/моль; в) 26,5 г/моль.

Решение

$$M_{\text{эк}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{n \cdot B},$$

где n – число атомов натрия;

B – степень окисления, равная 1.

$$M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 2 \cdot 23 + 12 + 3 \cdot 16 = 106 \text{ г/моль}, M_{\text{эк}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{106}{2 \cdot 1} = 53 \text{ г/моль}.$$

Ответ: б) 53 г/моль.

5. Указать правильное значение молярной массы эквивалента ортофосфорной кислоты в реакции $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{KOH} = \text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$: а) 98 г/моль; б) 49 г/моль; в) 32,66 г/моль.

Решение

$$M_{\text{эк}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{M_{\text{H}_3\text{PO}_4}}{n_{\text{H}^+}},$$

где n_{H^+} – число ионов водорода, замещенных в данной реакции на металл.

$$n_{\text{H}^+} = 1; M_{\text{эк}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{3 \cdot 1 + 31 + 16 \cdot 4}{1} = 98 \text{ г/моль}.$$

Ответ: а) 98 г/моль.

6. Указать правильное значение молярной массы эквивалента гидроксида алюминия в реакции $\text{Al}(\text{OH})_3 + 2\text{HCl} = \text{AlOCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$: а) 78 г/моль; б) 39 г/моль; в) 26 г/моль.

Решение

$$M_{\text{эк}}[\text{Al}(\text{OH})_3] = \frac{M_{\text{Al}(\text{OH})_3}}{n_{\text{OH}^-}},$$

где n_{OH^-} – число гидроксогрупп, замещенных в данной реакции на металл.

$$n_{\text{OH}^-} = 2; M_{\text{эк}}[\text{Al}(\text{OH})_3] = \frac{27 + 3(16 + 1)}{2} = 39 \text{ г/моль.}$$

Ответ: б) 39 г/моль.

Уровень В

1. Трехвалентный элемент образует оксид, содержащий 68,90% масс. кислорода. Вычислить молярную массу эквивалента элемента и назвать элемент.

Дано: $\omega_{\text{O}_2} = 68,90\% \text{ масс.}$ $B = 3$
$M_{\text{эк}}(\text{Э}) - ?$ $\text{Э} - ?$

Решение

По закону эквивалентов:

$$\frac{m_{\text{O}_2}}{m_3} = \frac{M_{\text{эк}}(\text{O})}{M_{\text{эк}}(\text{Э})};$$

$$M_{\text{эк}}(\text{O}) = 8 \text{ г/моль};$$

$$M_{\text{эк}}(\text{Э}) = \frac{m_3 \cdot M_{\text{эк}}(\text{O})}{m_{\text{O}_2}}; m_{\text{окс}} = m_3 + m_{\text{O}_2}; m_{\text{O}_2} = 68,9 \text{ г};$$

$$m_3 = 100 - m_{\text{O}_2} = 100 - 68,9 = 31,1 \text{ г};$$

$$M_{\text{эк}}(\text{Э}) = \frac{31,1 \cdot 8}{68,9} = 3,61 \text{ г/моль};$$

$$M_{\text{эк}}(\text{Э}) = \frac{M_{\text{Э}}}{\text{В}},$$

где В – валентность элемента.

$M_{\text{Э}} = M_{\text{эк}}(\text{Э}) \cdot \text{В} = 3,61 \cdot 3 = 10,83 \text{ г/моль}$, что соответствует молекулярной массе атома бора.

Ответ: $M_{\text{эк}}(\text{Э}) = 3,61 \text{ г/моль}$; элемент – В.

2. На восстановление 7,2 г оксида потребовалось 2,24 л водорода, измеренного при н.у. Рассчитать молярные массы эквивалентов оксида и металла.

Решение

Дано: $m_{\text{окс.}} = 7,2 \text{ г}$ $V_{\text{O}(\text{H}_2)} = 2,24 \text{ л}$
$M_{\text{эк}}(\text{Окс.}) - ?$ $M_{\text{эк}}(\text{Ме}) - ?$

По закону эквивалентов:

$$\frac{m_{\text{окс}}}{V_{\text{O}(\text{H}_2)}} = \frac{M_{\text{эк}}(\text{Окс.})}{V_{M_{\text{эк}}(\text{H})}};$$

$$V_{M_{\text{эк}}(\text{H})} = 11,2 \text{ л/моль};$$

$$M_{\text{эк}}(\text{Окс.}) = \frac{m_{\text{окс}} \cdot V_{M_{\text{эк}}(\text{H})}}{V_{\text{O}(\text{H}_2)}} = \frac{7,2 \cdot 11,2}{2,24} = 36 \text{ г/моль};$$

$$M_{\text{ЭК}}(\text{Окс}) = M_{\text{ЭК}}(\text{Me}) + M_{\text{ЭК}}(\text{O});$$

$$M_{\text{ЭК}}(\text{Me}) = M_{\text{ЭК}}(\text{Окс}) - M_{\text{ЭК}}(\text{O}) = 36 - 8 = 28 \text{ г/моль.}$$

Ответ: $M_{\text{ЭК}}(\text{Окс}) = 36 \text{ г/моль};$

$$M_{\text{ЭК}}(\text{Me}) = 28 \text{ г/моль.}$$

3. Хлорид некоторого металла массой 0,493 г обработали избытком раствора AgNO_3 . При этом образовалось 0,86 г AgCl . Вычислить молярную массу эквивалента металла.

Дано:

$$m_{\text{Me Cl}_x} = 0,493 \text{ г}$$

$$m_{\text{AgCl}} = 0,86 \text{ г}$$

$$M_{\text{ЭК}}(\text{Me}) - ?$$

Решение

По закону эквивалентов:

$$\frac{m_{\text{Me Cl}_x}}{m_{\text{AgCl}}} = \frac{M_{\text{ЭК}}(\text{Me Cl}_x)}{M_{\text{ЭК}}(\text{AgCl})};$$

$$M_{\text{ЭК}}(\text{AgCl}) = \frac{M_{\text{AgCl}}}{n \cdot \nu} = \frac{143,5}{1 \cdot 1} = 143,5 \text{ г/моль};$$

$$\frac{0,493}{0,86} = \frac{M_{\text{ЭК}}(\text{MeCl}_x)}{143,5};$$

$$M_{\text{ЭК}}(\text{MeCl}_x) = \frac{0,493 \cdot 143,5}{0,86} = 82,3 \text{ г/моль};$$

$$M_{\text{ЭК}}(\text{Me Cl}_x) = M_{\text{ЭК}}(\text{Me}) + M_{\text{ЭК}}(\text{Cl});$$

$$M_{\text{ЭК}}(\text{Cl}) = \frac{35,5}{1} = 35,5 \text{ г/моль};$$

$$M_{\text{ЭК}}(\text{Me}) = M_{\text{ЭК}}(\text{Me Cl}_x) - M_{\text{ЭК}}(\text{Cl});$$

$$M_{\text{ЭК}}(\text{Me}) = 82,3 - 35,5 = 46,8 \text{ г/моль.}$$

Ответ: $M_{\text{ЭК}}(\text{Me}) = 46,8 \text{ г/моль.}$

Задачи

Уровень А

- 2.1. Указать соединение, в котором молярная масса эквивалента металла равна 27,92 г/моль: а) NaCl ; б) FeCl_2 ; в) CrCl_3 .
- 2.2. Указать соединение, в котором молярная масса эквивалента марганца равна 18,31 г/моль: а) MnO ; б) Mn_2O_3 ; в) MnO_2 .
- 2.3. Указать правильное значение молярной массы эквивалента оксида железа (II): а) 71,85 г/моль; б) 35,92 г/моль; в) 23,95 г/моль.
- 2.4. Указать правильное значение молярной массы эквивалента гидроксида кальция в реакции $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$: а) 74 г/моль; б) 37 г/моль; в) 24 г/моль.
- 2.5. Указать соединение, в котором молярная масса эквивалента металла равна 40,58 г/моль: а) KCl ; б) SbCl_3 ; в) BiF_5 .
- 2.6. Указать правильное значение молярной массы эквивалента оксида марганца (VII): а) 11,92 г/моль; б) 15,85 г/моль; в) 35,47 г/моль.
- 2.7. Указать правильное значение молярной массы эквивалента гидроксида железа (III) в реакции $\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{HNO}_3 = \text{Fe}(\text{OH})_2\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ а) 106,85 г/моль; б) 53,42 г/моль; в) 35,62 г/моль.
- 2.8. Указать соединение, в котором молярная масса эквивалента металла равна 20 г/моль: а) NaCl ; б) CaCl_2 ; в) FeCl_3 .
- 2.9. Указать соединение, в котором молярная масса эквивалента осмия равна 23,77 г/моль: а) OsO ; б) OsO_2 ; в) OsO_4 .
- 2.10. Указать правильное значение молярной массы эквивалента оксида свинца (IV) а) 207,2 г/моль; б) 103,6 г/моль; в) 59,8 г/моль.
- 2.11. Указать правильное значение молярной массы эквивалента ортофосфата кальция: а) 155,00 г/моль; б) 103,33 г/моль; в) 51,66 г/моль.
- 2.12. Указать соединение, в котором молярная масса эквивалента металла равна 69,66 г/моль: а) CuCl ; б) BaCl_2 ; в) BiCl_3 .
- 2.13. Указать соединение, в котором молярная масса эквивалента хрома равна 17,33 г/моль: а) CrO ; б) Cr_2O_3 ; в) CrO_3 .
- 2.14. Указать правильное значение молярной массы эквивалента ортофосфорной кислоты в реакции $\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{HPO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$: а) 97,97 г/моль; б) 48,98 г/моль; в) 32,66 г/моль.
- 2.15. Указать правильное значение молярной массы эквивалента оксида серы (VI): а) 40,05 г/моль; б) 20,01 г/моль; в) 13,34 г/моль.
- 2.16. Указать соединение, в котором молярная масса эквивалента металла равна 59,35 г/моль: а) KNO_3 ; б) $\text{Cr}(\text{NO}_3)_2$; в) $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$.

Уровень В

2.17. Хлорид некоторого металла массой 0,93 г обработали избытком раствора нитрата серебра. При этом образовалось 1,80 г осадка AgCl . Вычислить молярную массу эквивалента металла.

2.18. Пятивалентный элемент образует оксид, содержащий 56,36% кислорода. Вычислить молярную массу эквивалента элемента и назвать элемент.

2.19. На восстановление 4,79 г оксида потребовалось 2,24 л водорода, измеренного при н.у. Рассчитать молярные массы эквивалентов оксида и металла.

2.20. Хлорид некоторого металла массой 0,92 г обработали избытком раствора нитрата серебра. При этом образовалось 2,80 г осадка AgCl . Вычислить молярную массу эквивалента металла.

2.21. Двухвалентный элемент образует оксид, содержащий 39,68% кислорода. Вычислить молярную массу эквивалента элемента и назвать элемент.

2.22. На восстановление 2,40 г оксида потребовалось 1,12 л водорода, измеренного при н.у. Рассчитать молярные массы эквивалентов оксида и металла.

2.23. Хлорид некоторого металла, массой 4,22 г обработали избытком раствора нитрата серебра. При этом образовалось 5,82 г осадка AgCl . Вычислить молярную массу эквивалента металла.

2.24. Двухвалентный элемент образует оксид, содержащий 10,44% кислорода. Вычислить молярную массу эквивалента элемента и назвать элемент.

2.25. На восстановление 3,4 г оксида потребовалось 1,12 л водорода, измеренного при н.у. Рассчитать молярные массы эквивалентов оксида и металла.

2.26. Хлорид некоторого металла массой 0,49 г обработали избытком раствора нитрата серебра. При этом образовалось 0,86 г осадка AgCl . Вычислить молярную массу эквивалента металла.

2.27. Пятивалентный элемент образует оксид, содержащий 65,2% элемента. Вычислить молярную массу эквивалента элемента и назвать элемент.

2.28. На восстановление 3,83 г оксида потребовалось 1,08 л водорода, измеренного при н.у. Рассчитать молярные массы эквивалентов оксида и металла.

2.29. Хлорид некоторого металла, массой 0,93 г обработали избытком раствора нитрата серебра. При этом образовалось 1,80 г осадка AgCl . Вычислить молярную массу эквивалента металла.

2.30. Трехвалентный элемент образует оксид, содержащий 47,08% кислорода. Вычислить молярную массу эквивалента элемента и назвать элемент.

2.31. На восстановление 2,94 г оксида потребовалось 1,883 л водорода, измеренного при н.у. Рассчитать молярные массы эквивалентов оксида и металла.

2.32. Хлорид некоторого металла массой 1,78 г обработали избытком раствора нитрата серебра. При этом образовалось 4,60 г осадка AgCl . Вычислить молярную массу эквивалента металла.

3. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ СОСТАВА РАСТВОРА

Раствор – однородная система переменного состава. Растворы бывают жидкими, твердыми, газообразными.

Концентрация (состав раствора) – отношение количества или массы вещества, содержащегося в растворе, к объему или массе раствора. Наиболее распространены следующие способы выражения состава растворов:

Молярная концентрация растворенного вещества (В) или молярность раствора (обозначение - C_B , единица измерения - моль/л, М). Выражается числом моль растворенного вещества в 1 литре раствора:

$$C_B = \frac{m_B}{M_B \cdot V_{p-ра}},$$

где m_B – масса растворенного вещества, г;

M_B – молярная масса растворенного вещества, г/моль;

$V_{p-ра}$ – объем раствора, л.

Например: Определить молярную концентрацию раствора, содержащего 14 г KOH в 500 см³ раствора.

$$C_{KOH} = \frac{m_{KOH}}{M_{KOH} \cdot V_{p-ра}} = \frac{14}{56 \cdot 0,5} = 0,5 \text{ моль / л.};$$

$$M_{KOH} = 56 \text{ г / моль.}$$

Молярная концентрация эквивалентов растворенного вещества (В) или нормальность раствора (обозначение - $C_{эк}(B)$, единица измерения – моль/л, или н). Выражается числом моль эквивалентов растворенного вещества в 1 литре раствора:

$$C_{эк}(B) = \frac{m_B}{M_{эк}(B) \cdot V_{p-ра}},$$

где m_B – масса растворенного вещества, г;

$M_{\text{эк}}(B)$ – молярная масса эквивалентов растворенного вещества, г/моль;

$V_{\text{р-ра}}$ – объем раствора, л.

$$M_{\text{эк}}(B) = \frac{M_B}{Z_B},$$

где M_B – молярная масса растворенного вещества, г/моль;

Z_B – эквивалентное число, которое определяется следующим образом:

для кислот:

Z_B – основность кислоты,

Например:

$$M_{\text{эк}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{98}{2} = 49 \text{ г/моль},$$

для оснований:

Z_B – кислотность оснований,

Например:

$$M_{\text{эк}}(\text{KOH}) = \frac{56}{1} = 56 \text{ г/моль},$$

для солей:

$Z_B = n \cdot B$,

n – число атомов металла в молекуле соли;

B – степень окисления металла,

Например:

$$M_{\text{эк}}(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = \frac{342}{2 \cdot 3} = 57 \text{ г/моль}.$$

Например: Сколько граммов Na_2CO_3 содержится в 500 см^3 0,1N раствора.

$$C_{\text{эк}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{M_{\text{эк}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V_{\text{р-ра}}},$$

$$\text{где } M_{\text{эк}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{106}{2 \cdot 1} = 53 \text{ г/моль.}$$

$$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = C_{\text{эк}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot M_{\text{эк}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V_{\text{р-ра}} = 0,1 \cdot 53 \cdot 0,5 = 2,65 \text{ г.}$$

Моляльная концентрация растворенного вещества (В) или моляльность раствора (обозначение $C_m(\text{В})$, единица измерения - моль/кг). Выражается числом моль растворенного вещества в 1 кг растворителя (воды):

$$C_m(\text{В}) = \frac{m_{\text{В}} \cdot 1000}{M_{\text{В}} \cdot m_{\text{р-тель}}},$$

где $m_{\text{В}}$ и $m_{\text{р-тель}}$ – масса растворенного вещества и растворителя, г; $M_{\text{В}}$ – молярная масса растворенного вещества, г/моль.

Например: Определить моляльность вещества в водном растворе, если в 100 г этого раствора, содержится 8 г NaOH:

$$C_m(\text{NaOH}) = \frac{m_{\text{NaOH}} \cdot 1000}{M_{\text{NaOH}} \cdot m_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{8 \cdot 1000}{40 \cdot (100 - 8)} = 2,17 \text{ моль/кг};$$

$$M_{\text{NaOH}} = 40 \text{ г/моль.}$$

Массовая доля растворенного вещества (В) (обозначение $\omega_{\text{В}}$, единица измерения – доля от единицы или процент). Определяется отношением массы растворенного вещества ($m_{\text{В}}$) к массе раствора ($m_{\text{р-ра}}$):

$$\omega_{\text{В}} = \frac{m_{\text{В}}}{m_{\text{р-ра}}}, \text{ или } \omega_{\text{В}} = \frac{m_{\text{В}}}{m_{\text{р-ра}}} \cdot 100\%.$$

Масса раствора ($m_{\text{р-ра}}$) связана с объемом раствора ($V_{\text{р-ра}}$) следующей формулой:

$$m_{\text{р-ра}} = V_{\text{р-ра}} \cdot \rho,$$

где ρ – плотность раствора, г/см³, ($\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ г/см}^3$).

Например: Сколько граммов Na_2SO_3 потребуется для приготовления 400 см^3 5%-го раствора, плотность которого $\rho = 1,06 \text{ г/см}^3$.

$$\omega_{\text{Na}_2\text{SO}_3} = \frac{m_{\text{Na}_2\text{SO}_3}}{m_{\text{р-ра}}} 100,$$

$$m_{\text{Na}_2\text{SO}_3} = \frac{\omega_{\text{Na}_2\text{SO}_3} \cdot m_{\text{р-ра}}}{100} = \frac{\omega_{\text{Na}_2\text{SO}_3} \cdot V_{\text{р-ра}} \cdot \rho}{100} = \frac{5 \cdot 400 \cdot 1,06}{100} = 21,2 \text{ г}.$$

Молярная доля растворенного вещества (В) (обозначение $\chi_{\text{В}}$, безразмерная величина). Определяется как отношение числа молей растворенного вещества ($n_{\text{В}}$) к сумме числа молей растворенного вещества ($n_{\text{В}}$) и числа молей растворителя (воды).

$$\chi_{\text{В}} = \frac{n_{\text{В}}}{n_{\text{В}} + n_{\text{р-тель}}} = \frac{m_{\text{В}} / M_{\text{В}}}{m_{\text{В}} / M_{\text{В}} + m_{\text{р-теля}} / M_{\text{р-теля}}},$$

где $m_{\text{В}}$ и $m_{\text{р-тель}}$ – соответственно массы растворенного вещества и растворителя, г;

$M_{\text{В}}$ и $M_{\text{р-тель}}$ – соответственно молярные массы растворенного вещества и растворителя, г/моль.

Например: Определить молярную долю глюкозы ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) в водном растворе с массовой долей 36%.

$$\begin{aligned} \chi_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} &= \frac{n_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} / M_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}}{m_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} / M_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} + m_{\text{H}_2\text{O}} / M_{\text{H}_2\text{O}}} = \\ &= \frac{36/180}{36/180 + (100 - 36)/18} = 0,0053; \end{aligned}$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = (100 - 36), \text{ г};$$

$$M_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \text{ г/моль};$$

$$M_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} = 180 \text{ г/моль}.$$

Титр растворенного вещества (В) (обозначение - $T_{\text{В}}$, единица измерения – г/см^3) Это концентрация стандартного раствора, равная массе растворенного вещества ($m_{\text{В}}$), содержащейся в 1 см^3 раствора.

$$T_B = \frac{m_B}{V_{p-ра}}$$

где $V_{p-ра}$ – объем раствора, $см^3$;

m_B – масса растворенного вещества, г.

Например: Определить титр раствора, если в 200 см^3 этого раствора содержится 0,1 моль КОН.

$$T_B = \frac{m_{\text{КОН}}}{V_{p-ра}} = \frac{n_{\text{КОН}} \cdot M_{\text{КОН}}}{V_{p-ра}} = \frac{0,1 \cdot 56}{200} = 0,028 \text{ г/см}^3,$$

$$M_{\text{КОН}} = 56 \text{ г/моль.}$$

Примеры решения задач

Уровень А

1. Двумолярный раствор разбавлен в 25 раз. Указать правильное значение полученной концентрации раствора.

а) 0,08 моль/л, б) 0,25 моль/л, в) 0,05 моль/л, г) 0,04 моль/л.

Дано: $C_{\text{исх.в}} = 2 \text{ моль/л}$
$C_{\text{кон}} - ?$

Решение

$$C_{B(\text{исх})} = \frac{m_B}{M_B \cdot V_{p-ра}}; \quad C_{B(\text{кон})} = \frac{m_B}{M_B \cdot 25V_{p-ра}}$$

Откуда следует: $C_{B(\text{кон})} = C_{B(\text{исх})} / 25 = 2/25 = 0,08 \text{ моль/л.}$

Ответ: а) $C_{B(\text{кон})} = 0,08 \text{ моль/л.}$

2. Указать правильное значение нормальности раствора нитрата кальция, если его молярная концентрация составляет 0,5 моль/л.

а) 0,5 моль/л, б) 1,5 моль/л, в) 0,15 моль/л, г) 1,0 моль/л.

<p>Дано: $C_{\text{Ca(NO}_3)_2} = 0,5 \text{ моль/л}$</p>
<p>$C_{\text{эКВ}}(\text{Ca(NO}_3)_2) - ?$</p>

Решение

$$C_{\text{Ca(NO}_3)_2} = \frac{m_{\text{Ca(NO}_3)_2}}{M_{\text{Ca(NO}_3)_2} \cdot V_{\text{р-ра}}}; \quad C_{\text{эКВ}}(\text{Ca(NO}_3)_2) = \frac{m_{\text{Ca(NO}_3)_2}}{M_{\text{эКВCa(NO}_3)_2} \cdot V_{\text{р-ра}}};$$

$$M_{\text{эКВ}(\text{Ca(NO}_3)_2)} = \frac{M_{\text{Ca(NO}_3)_2}}{2}; \quad C_{\text{эКВ}(\text{Ca(NO}_3)_2)} = \frac{2 \cdot m_{\text{Ca(NO}_3)_2}}{M_{\text{Ca(NO}_3)_2} \cdot V_{\text{р-ра}}} =$$

$$= 2 \cdot C_{\text{Ca(NO}_3)_2} = 0,5 \cdot 2 = 1,0 \text{ моль/л.}$$

Ответ: г) 1,0 моль/л.

3. Указать правильное значение массы вещества, содержащегося в 900 г 15%-ного раствора.

а) 13,5 г, б) 95 г, в) 185 г, г) 135 г.

<p>Дано: $m_{\text{р-ра}} = 900 \text{ г}$ $\omega_{\text{в}} = 15$</p>
<p>$m_{\text{в}} = ?$</p>

Решение

$$\omega_{\text{в}} = \frac{m_{\text{в}}}{m_{\text{р-ра}}} \cdot 100, \text{ следовательно, } m_{\text{в}} = (m_{\text{р-ра}} \cdot \omega_{\text{в}}) : 100 = 900 \cdot 0,15 = 135 \text{ г.}$$

Ответ: г) 135 г.

Уровень В

1. Сколько грамм хлорида железа (III) содержится в 500 см³ 0,1 н раствора?

Дано: $C_{\text{эк}}(\text{FeCl}_3) = 0,1 \text{ н (0,1 моль/л)}$ $V_{\text{р-ра}} = 500 \text{ см}^3$
$m_{\text{FeCl}_3} - ?$

Решение

Молярная концентрация эквивалента растворенного вещества равна:

$$C_{\text{эк}}(\text{FeCl}_3) = \frac{m_{\text{FeCl}_3}}{M_{\text{эк}}(\text{FeCl}_3) \cdot V_{\text{р-ра}}}; \text{ моль/л,}$$

откуда $m_{\text{FeCl}_3} = C_{\text{эк}}(\text{FeCl}_3) \cdot M_{\text{эк}}(\text{FeCl}_3) \cdot V_{\text{р-ра}}$,

$$M_{\text{эк}}(\text{FeCl}_3) = \frac{M_{\text{FeCl}_3}}{B \cdot n},$$

где $M_{\text{FeCl}_3} = 56 + 3 \cdot 35,5 = 162,5 \text{ г/моль}$

B – степень окисления железа (3),

n – число атомов железа в молекуле соли (1).

$$M_{\text{эк}}(\text{FeCl}_3) = \frac{162,5}{3 \cdot 1}.$$

Тогда, $m(\text{FeCl}_3) = 0,1 \cdot \frac{162,5}{3} \cdot 500 \cdot 10^{-3} = 2,708 \approx 2,71 \text{ г,}$

где 10^{-3} – пересчет см³ в л.

Ответ: $m_{\text{FeCl}_3} = 2,71 \text{ г.}$

2. Сколько грамм хлорида магния потребуется для приготовления 800 см^3 25%-го раствора плотностью $1,2 \text{ г/см}^3$?

Дано: $V_{\text{р-ра}} = 800 \text{ см}^3$ $\omega_{\text{MgCl}_2} = 25\%$ $\rho_{\text{р-ра}} = 1,2 \text{ г/см}^3$
$m_{\text{MgCl}_2} - ?$

Решение

По определению $\omega_{\text{MgCl}_2} = \frac{m_{\text{MgCl}_2}}{m_{\text{р-ра}}} \cdot 100\%$, откуда

$$m_{\text{MgCl}_2} = \frac{\omega_{\text{MgCl}_2} \cdot m_{\text{р-ра}}}{100}.$$

$$m_{\text{р-ра}} = V_{\text{р-ра}} \cdot \rho_{\text{р-ра}} = 800 \cdot 1,2 = 960 \text{ г.}$$

Откуда:

$$m_{\text{MgCl}_2} = \frac{25 \cdot 960}{100} = 240 \text{ г.}$$

Ответ: $m_{\text{MgCl}_2} = 240 \text{ г.}$

3. Определить молярную концентрацию растворенного вещества в растворе, содержащем 40 г сульфата меди (II) в 800 см^3 раствора.

Дано: $V_{\text{р-ра}} = 800 \text{ мл}$ $m_{\text{CuSO}_4} = 40 \text{ г}$
$C_{\text{CuSO}_4} - ?$

Решение

Молярную концентрацию CuSO_4 в растворе вычисляем по формуле:

$$C_{\text{CuSO}_4} = \frac{m_{\text{CuSO}_4}}{M_{\text{CuSO}_4} \cdot V_{\text{р-ра}}}, \text{ моль/л,}$$

где: M_{CuSO_4} – молярная масса сульфата меди (II), г/моль.

$$M_{\text{CuSO}_4} = 64 + 32 + 64 = 160 \text{ г/моль.}$$

$$\text{Тогда } C_{\text{CuSO}_4} = \frac{40}{160 \cdot 800 \cdot 10^{-3}} = 0,3125 \approx 0,31 \text{ моль/л,}$$

где 10^{-3} – пересчет см^3 в л.

Ответ: $C_{\text{CuSO}_4} = 0,31$ моль/л.

4. Определить моляльность растворенного вещества, если в 100 г раствора содержится 5,3 г карбоната натрия.

Дано: $m_{\text{р-ра}} = 100 \text{ г}$ $m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 5,3 \text{ г}$
$C_m(\text{Na}_2\text{CO}_3) - ?$

Решение

Моляльность Na_2CO_3 в растворе определяем по формуле:

$$C_m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot 1000}{M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot m_{\text{H}_2\text{O}}}, \text{ моль/кг.}$$

Массу воды определяем из условия:

$$m_{\text{р-ра}} = m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} + m_{\text{H}_2\text{O}}$$

Тогда $m_{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{р-ра}} - m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 100 - 5,3 = 94,7 \text{ г.}$

Следовательно:

$$c_m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{5,3 \cdot 1000}{106 \cdot 94,7} = 0,5279 \approx 0,53 \text{ моль / кг,}$$

где 1000 – коэффициент пересчета г в кг.

Ответ: $C_m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,53 \text{ моль/кг.}$

5. Определить титр растворенного вещества если в 200 см^3 этого раствора содержится $0,1$ моль гидроксида калия.

Дано: $V_{\text{р-ра}} = 200 \text{ см}^3$ $n_{\text{KOH}} = 0,1 \text{ моль}$
$T_{\text{KOH}} - ?$

Решение

Титр растворенного вещества определяем по формуле:

$$T_{\text{KOH}} = \frac{m_{\text{KOH}}}{V_{\text{р-ра}}}, \text{ г/см}^3.$$

Согласно условию задачи: $n_{\text{KOH}} = \frac{m_{\text{KOH}}}{M_{\text{KOH}}} = 0,1.$

откуда $m_{\text{KOH}} = 0,1 \cdot M_{\text{KOH}} = 0,1 \cdot 56 = 5,6 \text{ г,}$

где $M_{\text{KOH}} = 39 + 16 + 1 = 56 \text{ г/моль.}$

$$\text{Следовательно, } T_{\text{КОН}} = \frac{5,6}{200} = 0,028 \text{ г/см}^3.$$

Ответ: $T_{\text{КОН}} = 0,028 \text{ г/см}^3$.

6. Определить молярную долю растворенного вещества в 3,42%-ном растворе сахарозы ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$).

Дано: $\omega_{\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}} = 3,42\%$
$\chi_{\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}} - ?$

Решение

Молярную долю сахарозы в в растворе определяем по формуле:

$$\chi_{\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}} = \frac{n_{\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}}}{n_{\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}} + n_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{m_{\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}} / M_{\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}}}{m_{\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}} / M_{\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}} + m_{\text{H}_2\text{O}} / M_{\text{H}_2\text{O}}},$$

где: $m_{\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}}$ и $m_{\text{H}_2\text{O}}$ - соответственно массы сахарозы и воды, г.

$M_{\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}}$ и $M_{\text{H}_2\text{O}}$ - соответственно молярные массы сахарозы и воды (342 г/моль и 18 г/моль).

Массы сахарозы и воды определяем согласно условию задачи (3,42%-ный раствор сахарозы).

Следовательно, в 100 г раствора содержится 3,42 г $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$,

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = 100 - 3,42 = 96,58 \text{ г};$$

$$\chi_{\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}} = \frac{3,42/342}{3,42/342 + 96,58/18} = 0,00186.$$

Ответ: $\chi_{\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}} = 0,00186$.

Задачи

Уровень А

3.1. Двумолярный раствор разбавлен в 5 раз. Указать правильное значение полученной концентрации раствора.

- а) 0,2 моль/л; б) 1,5 моль/л; в) 0,4 моль/л; г) 1,0 моль/л.

3.2. Указать правильное значение нормальности раствора хлорида железа (III), если его молярная концентрация соответствует 0,3 моль/л.

- а) 0,9 моль/л; б) 1,0 моль/л; в) 0,6 моль/л; г) 1,2 моль/л.

3.3. Указать правильное значение массы вещества, содержащегося в 300 г 5%-го раствора.

- а) 9 г; б) 15 г; в) 12 г; г) 6 г.

3.4. Полумолярный раствор разбавили в 3 раза. Указать правильное значение полученной концентрации раствора.

- а) 0,25 моль/л; б) 0,5 моль/л; в) 2,5 моль/л; г) 0,15 моль/л;

3.5. Указать правильное значение нормальности раствора сульфата алюминия, если его молярная концентрация составляет 0,6 моль/л.

- а) 3,6 моль/л; б) 1,2 моль/л; в) 1,8 моль/л; г) 6,0 моль/л.

3.6. Указать правильное значение массы вещества, содержащегося в 720 г 15%-го раствора.

- а) 144 г; б) 108 г; в) 10,8 г; г) 72 г.

3.7. Трехмолярный раствор разбавлен в 15 раз. Указать правильное значение полученной концентрации раствора.

- а) 0,5 моль/л; б) 0,4 моль/л; в) 0,2 моль/л; г) 0,6 моль/л.

3.8. Указать правильное значение нормальности раствора ортофосфорной кислоты, если его молярная концентрация составляет 0,08 моль/л.

- а) 0,04 моль/л; б) 0,36 моль/л; в) 0,16 моль/л; г) 0,24 моль/л.

3.9. Указать правильное значение массы вещества, содержащегося в 180 г 3%-го раствора.

- а) 5,4 г; б) 1,8 г; в) 9 г; г) 3,6 г.

3.10. Трехмолярный раствор разбавили в 6 раз. Указать правильное значение полученной концентрации раствора.

- а) 0,6 моль/л; б) 0,5 моль/л; в) 0,25 моль/л; г) 1,8 моль/л.

3.11. Указать правильное значение нормальности раствора нитрата хрома (III), если его молярная концентрация составляет 0,9 моль/л.

- а) 3,6 моль/л; б) 1,8 моль/л; в) 0,27 моль/л; г) 2,7 моль/л.

3.12. Указать правильное значение массы вещества, содержащегося в 1200 г 8%-го раствора.

- а) 12 г; б) 96 г; в) 48 г; г) 24 г.

3.13. Двумолярный раствор разбавлен в 4 раза. Указать правильное значение полученной концентрации раствора.

- а) 0,2 моль/л; б) 0,5 моль/л; в) 0,8 моль/л; г) 0,4 моль/л.

3.14. Указать правильное значение нормальности раствора сульфата меди (II), если его молярная концентрация составляет 0,12 моль/л.

- а) 1,24 моль/л; б) 0,12 моль/л; в) 0,48 моль/л; г) 0,24 моль/л.

3.15. Указать правильное значение массы вещества, содержащегося в 1600 г 12%-го раствора.

- а) 192 г; б) 132 г; в) 160 г; г) 136 г.

3.16. Двумолярный раствор разбавлен в 16 раз. Указать правильное значение полученной концентрации раствора.

- а) 0,125 моль/л; б) 0,160 моль/л; в) 0,08 моль/л; г) 0,320 моль/л.

Уровень В

3.17. Сколько грамм карбоната натрия содержится в 500 см³ 0,1N раствора?

3.18. Определить моляльность вещества в растворе, если в 150 г водного раствора содержится 14 г гидроксида натрия.

3.19. Определить титр раствора вещества, если в 70 см³ раствора содержится 0,1 моль карбоната калия.

3.20. Определить молярную концентрацию вещества в растворе, содержащем 5,6 г гидроксида калия в 500 см³ растворе.

3.21. Определить молярную долю растворенного вещества в 3,6% - м растворе глюкозы (C₆H₁₂O₆).

3.22. Сколько грамм карбоната натрия потребуется для приготовления 200 см³ 5% -го раствора плотностью 1,05 г/см³?

3.23. Сколько грамм хлорида железа (III) содержится в 2 л 0,1N раствора?

3.24. Сколько грамм хлорида кальция потребуется для приготовления 200 см³ 5%-го раствора плотностью 1,05 г/см³?

3.25. Определить молярную долю растворенного вещества в 1,8% - м растворе глюкозы (C₆H₁₂O₆).

3.26. Сколько грамм сульфита натрия потребуется для приготовления 5 л. 10% - го раствора плотностью 1,09 г/см³?

3.27. Определить титр раствора вещества, если в 100 см^3 этого раствора содержится $0,5$ моль гидроксида натрия.

3.28. Определить молярность вещества в растворе, если в 150 г водного раствора содержится $15,2 \text{ г}$ нитрата кальция.

3.29. Определить титр раствора вещества, если в 70 см^3 этого раствора содержится $0,1$ моль сульфата калия.

3.30. Определить молярность вещества в растворе, если в 150 г водного раствора содержится $15,2 \text{ г}$ нитрата кальция.

3.31. Определить титр раствора вещества, если в 80 см^3 этого раствора содержится $0,1$ моль сульфата железа (II).

3.32. Определить молярную концентрацию вещества в растворе, содержащем $5,85 \text{ г}$ хлорида натрия в 200 см^3 растворе.

4. ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

При химических процессах происходит изменение свойств систем, которые сопровождаются изменением энергии в виде теплоты (Q) или работы (W). Согласно первому началу термодинамики, теплота, подведенная к системе, расходуется на увеличение ее внутренней энергии (ΔU) и на совершение работы при условии, что W является работой расширения: $Q = \Delta U + p\Delta V$. Теплоты химических превращений, протекающих при постоянных значениях давления (Q_p) и объема (Q_v) называются тепловыми эффектами реакций, а раздел химии, который их изучает, называется термохимией.

Основным законом термохимии является закон Гесса: **«Тепловой эффект химической реакции не зависит от пути ее протекания, а зависит только от природы и физического состояния исходных веществ и продуктов реакции»**. Если реакция протекает с выделением теплоты, то она называется экзотермической, если с поглощением – эндотермической.

В термохимии принято, что Q_p равен по величине изменению энтальпии (ΔH) с обратным знаком, т.е. $\Delta H = -Q_p$. Согласно первому началу термодинамики, количество теплоты, переданное от одной системы к другой или выделенное в результате химических процессов, определяется как $Q = m \cdot c \cdot \Delta t$, где m – масса системы, г; c – удельная теплоемкость, Дж/(г·К); Δt – изменение температуры ($t_{\text{кон}} - t_{\text{нач}}$). При помощи этих уравнений можно определить стандартную теплоту растворения веществ, теплоту нейтрализации и другие тепловые эффекты химических реакций.

Для сравнения изменений энтальпий различных процессов их относят к условиям, принятым за стандартные: $P = 101325$ Па, $T = 298$ К. Стандартные энтальпии образования и сгорания веществ являются табличными величинами (табл. 4.1). Стандартные энтальпии образования простых веществ (например, O_2 , N_2 , Fe и т.д.) равны нулю.

Из закона Гесса вытекают два следствия.

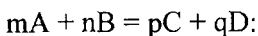
**Стандартные энтальпии образования $\Delta_f H^\circ(298K)$
энтропии $S^\circ(298K)$ и энергии Гиббса образования $\Delta_f G^\circ(298K)$ кДж/моль
некоторых веществ при 298K (25°C)**

Вещество	$\Delta_f H^\circ(298K)$ кДж/моль	$S^\circ(298K)$ Дж/(моль·К)	$\Delta_f G^\circ(298K)$ кДж/моль	Вещество	$\Delta_f H^\circ(298K)$ кДж/моль	$S^\circ(298K)$ Дж/(моль·К)	$\Delta_f G^\circ(298K)$ кДж/моль
1	2	3	4	5	6	7	8
Ag ₂ O (к.)	-	-	- 11,3	H ₂ Se	33	218,8	19,7
Al (к.)	0	28,35	0	HF (г.)	- 270,7	178,7	- 272,8
Al(OH) ₃ (к.)	- 1613,64	85,68	-	HgO (к.)	-	-	- 58,6
Al ₂ (SO ₄) ₃ (к.)	- 3434,0	239	- 3091,9	HI (г.)	26,6	206,5	1,8
Al ₂ O ₃ (к.)	- 1676,0	50,9	- 1582,0	HN ₃ (ж.)	294,0	328,0	238,8
Al ₂ S ₃ (к.)	- 722,72	96,14	-	KCl (к.)	- 435,9	82,6	- 408,0
AlF ₃ (к.)	- 1488,0	66,48	-	KClO ₃ (к.)	- 391,2	143,0	- 289,9
Ba	0	62,5	0	Mg (к.)	0	32,7	0
BaO	-548	70,3	-518	Mg ₃ N ₂ (к.)	- 461,1	87,9	- 400,9
Be	0	9,54	0	MgCl ₂ (к.)	- 641,1	89,9	- 591,6
BeF ₂	-102,7	53	-987	MgO (к.)	- 601,8	26,9	- 569,6
Br ₂	0	152,2	0	Mn	0	32,0	0
BrF ₃	-303,1	178,1	-242,9	MnO (к.)	-	-	- 362,82
C (графит)	0	5,7	0	MnO ₂ (к.)	-	-	- 465,65
CO (г.)	- 110,5	197,5	- 137,1	Mo (к.)	0	6,83	0
CO ₂ (г.)	- 393,5	213,7	- 394,4	MoO ₃ (к.)	- 180,33	18,63	- 161,95
CH ₄ (г.)	- 74,9	186,2	- 50,8	N ₂ (г.)	0	191,5	0
C ₂ H ₂ (г.)	226,8	200,8	209,2	NO	90,25	210,6	86,58

1	2	3	4	5	6	7	8
C_2H_4 (г.)	52,3	219,4	68,1	N_2O (г.)	82,0	219,9	104,1
C_2H_5OH (ж.)	-227,6	160,7	-174,8	N_2O_3 (г.)	83,3	307,0	140,5
C_2H_6 (г.)	-89,7	229,5	-32,9	N_2O_4 (г.)	9,6	303,8	98,4
$C_6H_{12}O_6$ (глюкоза)	-1273,0	-	-919,5	N_2O_5 (к.)	-42,7	178,0	114,1
C_6H_6 (ж.)	82,9	269,2	129,7	Na_2SiF_6 (к.)	-2849,7	214,6	-
CS_2	88,7	151,0	64,4	$NaOH$ (к.)	-426,6	64,2	-
Ca (к.)	0	41,6	0	NH_3 (г.)	-46,2	192,6	-16,7
$Ca(OH)_2$ (к.)	-986,6	76,1	-896,8	NH_4Cl (к.)	-315,4	94,6	-
$Ca_3(PO_4)_2$ (к.)	-	240,9	-	NH_4NO_2 (к.)	-256,0	-	-
Ca_3N_2 (к.)	-431,8	105,0	-368,6	NH_4NO_3 (к.)	-365,4	151,0	-183,8
$CaCO_3$ (к.)	-1207,0	88,7	-1127,7	NiO (к.)	-239,7	38,0	-211,6
CaF_2 (к.)	-1214,6	68,9	-1161,9	O_2 (г.)	0	205,0	0
CaO (к.)	-635,5	39,7	-604,2	OF_2 (г.)	25,1	247,0	42,5
CCl_4 (ж.)	-135,4	214,4	-64,6	P (к.)	0	41,09	0
Cl_2 (г.)	0	222,9	0	P_2O_3 (к.)	-820,0	173,5	-
Cl_2O (г.)	76,7	266,2	94,2	P_2O_5 (к.)	-1492,0	114,5	-1348,8
Cl_2O_7 (ж.)	251,0	-	-	PCl_3 (г.)	-	-	-285,98
ClO_2 (г.)	105,0	257,0	122,3	PCl_3	-289,5	311,6	0
Cr (к.)	0	23,6	0	PCl_5	-376,0	367,11	-
Cr_2O_3 (к.)	-1140,6	81,2	-1058,97	PH_3 (г.)	5,4	-	-
Cr_2O_3 (к.)	-1440,6	81,2	-1050,0	$Pb(NO_3)_2$ (к.)	-451,7	-	-281,73
Cu	0	33,15	0	PbO (к.)	-219,3	66,1	-189,1
$CuCl_2$	-172,4	118,8	-131,4	PbO_2 (к.)	-276,6	74,9	-218,3
CuO (к.)	-162,0	42,6	-129,9	S	0	31,9	0
Co	0	30,04	0	SO_2 (г.)	-296,9	248,1	-300,2
$CoCl_2$	-325,5	106,3	-282,4	SO_3 (г.)	-395,8	256,7	-371,2

1	2	3	4	5	6	7	8
Cs	0	85,2	0	Si (к.)	0	18,82	0
CsF	-1159	94,14	-1084,3	SiCl ₄ (ж.)	-687,8	239,7	-
F ₂	0	202,7	0	SiF ₄ (г.)	-1548,5	281,6	-
Fe (к.)	0	27,15	0	SiH ₄ (г.)	34,7	204,6	57,2
Fe(OH) ₃ (к.)	-823,46	-	-	SiO ₂ (кварц)	-910,9	41,8	-856,7
Fe ₂ (SO ₄) ₃ (к.)	-921,69	-	-	SnS	-110,2	77	108,2
Fe ₂ O ₃ (к.)	-822,2	87,4	-740,3	SnO (к.)	-286,0	56,5	-256,9
FeO (к.)	-264,8	60,8	-244,3	SnO ₂ (к.)	-580,8	52,3	-519,3
Fe ₃ C	25	108	18,8	Ti (к.)	0	30,6	0
Fe ₃ O ₄ (к.)	-1117,1	146,2	-1014,2	TiCl ₄ (ж.)	-804,2	252,4	-737,4
H ₂ (г.)	0	130,5	0	TiO ₂ (к.)	-943,9	50,3	-888,6
H ₂ O (г.)	-241,8	188,7	-228,6	W (к.)	0	32,7	0
H ₂ O (ж.)	-285,8	70,1	-237,3	WO ₃ (к.)	-842,7	75,9	-763,9
HBr (г.)	-36,3	198,6	-53,3	Zn (к.)	0	41,6	0
HCN (г.)	135,0	113,1	125,5	ZnO (к.)	-350,6	43,6	-320,7
HCl (г.)	-92,3	186,8	-95,2	ZnS (к.)	-205,4	57,74	-200,7
H ₂ S (г.)	-21,0	205,7	-33,3				
H ₂ SO ₄ (ж.)	-811,3	-	-				
H ₃ PO ₄ (ж.)	-	200,83	-1331,79				

Первое следствие: «Изменение энтальпии (тепловой эффект) химической реакции равно сумме стандартных энтальпий образования $[\Delta_f H^\circ(298\text{K})]$ продуктов реакции за вычетом суммы стандартных энтальпий образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов этих веществ в уравнении реакции». Например, для реакции:



$$\Delta_r H^\circ(298\text{K}) = [p \Delta_f H^\circ(298\text{K}, C) + q \Delta_f H^\circ(298\text{K}, D)] - \\ - [m \Delta_f H^\circ(298\text{K}, A) + n \Delta_f H^\circ(298\text{K}, B)],$$

где m, n, p, q – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

Второе следствие из закона Гесса: «Изменение энтальпии (тепловой эффект) химической реакции с участием органических веществ равно сумме стандартных энтальпий сгорания $[\Delta_c H^\circ(298\text{K})]$ исходных веществ за вычетом суммы стандартных энтальпий сгорания продуктов реакции с учетом стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции»:

$$\Delta_r H^\circ(298\text{K}) = \sum n_j \Delta_c H^\circ(298\text{K}), \text{ исх}_{\text{в-ва}} - \sum n_j \Delta_c H^\circ(298\text{K}), \text{ прод}_{\text{р-ции}}.$$

Изменение энтальпии химической реакции не может определять направление протекания процесса. Согласно II началу термодинамики, в изолированных системах самопроизвольно протекают процессы, идущие с увеличением энтропии системы. Для сравнения энтропий различных веществ, а также определения изменения энтропии системы, их относят к стандартным условиям $[(S^\circ(298\text{K}, B))]$. В отличие от стандартных энтальпий образования простых веществ, их стандартные энтропии не равны нулю и всегда положительны (табл. 4.1), т. к. при температурах выше 0 К всегда существует движение молекул или атомов, определяющих меру беспорядка в системе. Энтропия, также как энтальпия, является функцией состояния, поэтому изменение энтропии системы в результате химической реакции равно сумме стандартных энтропий продуктов реакции за вычетом суммы стандартных энтропий исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов (n_j, n_i) в уравнении реакции:

$$\Delta_r S^\circ(298\text{K}) = \sum n_j S^\circ(298\text{K}), \text{ прод}_{\text{р-ции}} - \sum n_i S^\circ(298\text{K}), \text{ исх}_{\text{в-в}}.$$

Энтропия, как мера неупорядоченности системы, возрастает при переходе вещества из кристаллического состояния в жидкое, или из конденсированного - в газообразное, а также при увеличении объема системы в ходе протекания реакции.

Функцией состояния, одновременно отражающей влияние энтропии и энтальпии на направление протекания химических процессов, является энергия Гиббса ($\Delta_r G$). Энергия Гиббса для химической реакции может быть определена как:

$$1) \Delta_r G^\circ(298\text{K}) = \sum n_j \Delta_f G^\circ(298\text{K})_{\text{прод}_{\text{р-ции}}} - \sum n_i \Delta_f G^\circ(298\text{K})_{\text{исх}_{\text{р-в}}}$$

где $\Delta_f G^\circ(298\text{K})$ – стандартная энергия Гиббса образования веществ (табл.4.1); n_i , n_j – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции;

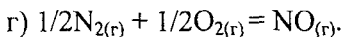
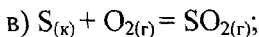
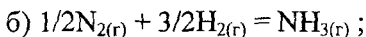
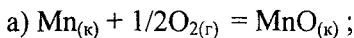
$$2) \Delta_r G^\circ(298\text{K}) = \Delta_r H^\circ(298\text{K}) - T \cdot \Delta_r S^\circ(298\text{K}).$$

Изменение стандартной энергии Гиббса служит для оценки принципиальной возможности самопроизвольного протекания процесса. Если $\Delta_r G^\circ(298\text{K}) < 0$, процесс принципиально возможен, если $\Delta_r G^\circ(298\text{K}) > 0$, процесс самопроизвольно протекать не может.

Примеры решения задач

Уровень А

1. Указать, какая из реакций является эндотермической:



Решение

Т.к. данные реакции являются реакциями образования 1 моль вещества из простых веществ, то изменение энтальпии приведенных

процессов есть стандартная энтальпия образования этих веществ. Для определения теплового эффекта реакций выписываем из табл. 4.1 значения энтальпий образования каждого из участников:

$$\Delta_f H^\circ (298 \text{ K}, \text{MnO}_{(к)}) = -754,4 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta_f H^\circ (298 \text{ K}, \text{NH}_{3(г)}) = -92,4 \text{ кДж/моль};$$

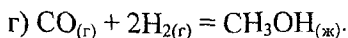
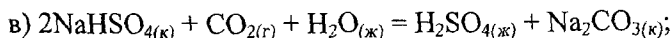
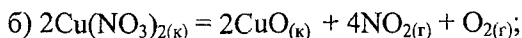
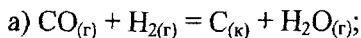
$$\Delta_f H^\circ (298 \text{ K}, \text{SO}_{2(г)}) = -296,9 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta_f H^\circ (298 \text{ K}, \text{NO}_{(г)}) = 183,52 \text{ кДж/моль}.$$

Реакции *a*, *б*, *в* – имеют отрицательные значение изменения энтальпии, а реакция *г* – положительное значение изменения энтальпии. Эндотермическими являются те реакции, изменения энтальпии которых имеют положительные значения.

Ответ: г).

2. Без расчета определить, для какой из перечисленных реакций изменение энтропии имеет положительное значение:



Р е ш е н и е

Энтропия увеличивается, если в ходе реакции возрастает число газовых моль системы. При протекании реакций *a*, *в* и *г* наблюдается уменьшение числа газовых моль системы, а в реакции *б* объем газовых моль системы увеличивается. Следовательно, изменение энтропии данной реакции имеет положительное значение.

Ответ: б).

3. Указать вариант, при котором возможно самопроизвольное протекание прямой реакции при низкой температуре:

- а) $\Delta_r H^\circ(298 \text{ K}) < 0$; $\Delta_r S^\circ(298 \text{ K}) < 0$;
б) $\Delta_r H^\circ(298 \text{ K}) > 0$; $\Delta_r S^\circ(298 \text{ K}) < 0$;
в) $\Delta_r H^\circ(298 \text{ K}) > 0$; $\Delta_r S^\circ(298 \text{ K}) > 0$;
г) $\Delta_r H^\circ(298 \text{ K}) < 0$. $\Delta_r S^\circ(298 \text{ K}) > 0$.

Решение

Самопроизвольно в прямом направлении могут протекать реакции, энергия Гиббса которых убывает ($\Delta_r G^\circ(298 \text{ K}) < 0$). Энергия Гиббса реакции определяется по уравнению $\Delta_r G^\circ(298 \text{ K}) = \Delta_r H^\circ(298 \text{ K}) + T \cdot \Delta_r S^\circ(298 \text{ K})$. Реакция будет протекать при низких температурах ($\Delta_r G^\circ(298 \text{ K}) < 0$), если соблюдается следующее условие: $\Delta_r H^\circ(298 \text{ K}) < 0$, $\Delta_r S^\circ(298 \text{ K}) < 0$.

Ответ: вариант а).

Уровень В

1. Рассчитать изменение стандартных энтальпии и энтропии химической реакции: $4\text{HCl}_{(r)} + \text{O}_{2(r)} = 2\text{H}_2\text{O}_{(r)} + 2\text{Cl}_{2(r)}$.

Дано: Уравнения химической реакции.
$\Delta_r H^\circ(298 \text{ K}) - ?$ $\Delta_r S^\circ(298 \text{ K}) - ?$

Решение

Изменение стандартных энтальпии и энтропии химической реакции рассчитываем исходя из первого следствия закона Гесса:

$$\Delta_r H^\circ(298 \text{ K}) = [2\Delta_f H^\circ(298 \text{ K}, \text{H}_2\text{O}_{(r)}) + 2\Delta_f H^\circ(298 \text{ K}, \text{Cl}_{2(r)})] - [4\Delta_f H^\circ(298 \text{ K}, \text{HCl}_{(r)}) + \Delta_f H^\circ(298 \text{ K}, \text{O}_{2(r)})];$$

$$\Delta_r S^\circ(298\text{K}) = [2S^\circ(298\text{ K}, \text{H}_2\text{O}_{(г)}) + 2S^\circ(298\text{ K}, \text{Cl}_{2(г)})] - [4S^\circ(298\text{ K}, \text{HCl}_{(г)}) + S^\circ(298\text{ K}, \text{O}_{2(г)})];$$

где $\Delta_r H^\circ(298\text{K}, \text{B})$ и $S^\circ(298\text{K}, \text{B})$ - стандартные энтальпии образования и энтропии веществ, которые находим из табл. 4.1:

	$\text{HCl}_{(г)}$	$\text{O}_{2(г)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(г)}$	$\text{Cl}_{2(г)}$
$\Delta_f H^\circ(298\text{ K})$ кДж/моль	-92,3	0	-241,84	0
$S^\circ(298\text{ K})$, Дж/(моль·К)	186,8	205	188,7	222,9

Тогда:

$$\Delta_r H^\circ(298\text{K}) = 2 \cdot (-241,84) - 4 \cdot (-92,3) = -114,48 \text{ кДж};$$

$$\Delta_r S^\circ(298\text{K}) = (2 \cdot 188,7 + 2 \cdot 222,9) - (4 \cdot 186,8 + 205) = -129 \text{ Дж/К};$$

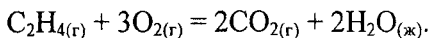
Ответ: $\Delta_r H^\circ(298\text{K}) = -114,48 \text{ кДж}$, $\Delta_r S^\circ(298\text{K}) = -129 \text{ Дж/К}$.

2. Стандартная энтальпия сгорания этилена (C_2H_4) равна (-1410,8) кДж/моль. Написать термохимическое уравнение сгорания этилена и вычислить стандартную энтальпию его образования

Дано: $\Delta_f H^\circ(298\text{K}, \text{C}_2\text{H}_{4(г)}) =$ $= -1410,8 \text{ кДж/моль}$
$\Delta_f H^\circ(298\text{K}, \text{C}_2\text{H}_{4(г)}) - ?$

Решение

Составляем реакцию горения этилена:



Стандартной энтальпией сгорания вещества называется тепловой эффект реакции полного сгорания 1 моль данного вещества до $\text{CO}_{2(г)}$ и $\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$ при стандартных условиях.

Следовательно, $\Delta_f H^\circ(298\text{K}, \text{C}_2\text{H}_4(\text{r})) = \Delta_r H^\circ(298\text{K}) = -1410,8 \text{ кДж}$.

Для нахождения $\Delta_f H^\circ(298\text{K}, \text{C}_2\text{H}_4(\text{r}))$ используем первое следствие из закона Гесса для этой же реакции:

$$\Delta_r H^\circ(298\text{K}) = 2\Delta_f H^\circ(298\text{K}, \text{CO}_2(\text{r})) + 2\Delta_f H^\circ(298\text{K}, \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) - \Delta_f H^\circ(298\text{K}, \text{C}_2\text{H}_4(\text{r})) - 3\Delta_f H^\circ(298\text{K}, \text{O}_2(\text{r})).$$

Откуда:

$$\Delta_f H^\circ(298\text{K}, \text{C}_2\text{H}_4(\text{r})) = 2\Delta_f H^\circ(298\text{K}, \text{CO}_2(\text{r})) + 2\Delta_f H^\circ(298\text{K}, \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) - \Delta_r H^\circ(298\text{K}) - 3\Delta_f H^\circ(298\text{K}, \text{O}_2(\text{r})).$$

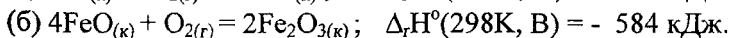
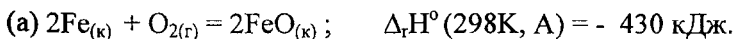
Значения стандартных теплот образования ($\Delta_f H^\circ(298 \text{ K}, \text{B})$) веществ находим из табл. 4.1.

	$\text{O}_2(\text{r})$	$\text{CO}_2(\text{r})$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$
$\Delta_f H^\circ(298\text{K}, \text{B}),$ кДж/моль	0	-393,5	-285,8

$$\Delta_f H^\circ(298 \text{ K}, \text{C}_2\text{H}_4(\text{r})) = 2 \cdot (-393,5) + 2 \cdot (-285,8) - (-1410,8) = 52,2 \text{ кДж/моль}.$$

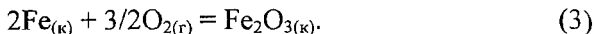
Ответ: $\Delta_f H^\circ(298\text{K}, \text{C}_2\text{H}_4(\text{r})) = 52,2 \text{ кДж/моль}$.

3. По заданным термохимическим уравнениям рассчитать стандартную энтальпию реакции образования $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{к})$ из простых веществ



Решение

Реакция образования $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{к})}$ из простых веществ



Для определения теплового эффекта этой реакции ($\Delta_r H^\circ(298\text{К})$) необходимо из двух реакций (а) и (б) получить реакцию (3). Для этого складываем термохимические уравнения (а) и (б), предварительно разделив на 2 стехиометрические коэффициенты реакции (б) и тепловой эффект этой реакции. Таким образом, при суммировании двух уравнений реакций (а) и (б) мы «избавляемся» от промежуточного продукта $\text{FeO}_{(\text{к})}$.

В результате получаем следующую реакцию: $2\text{Fe}_{(\text{к})} + 3/2\text{O}_{2(\text{г})} = \text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{к})}$. Аналогичные математические действия осуществляем и с тепловыми эффектами приведенных реакций:

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ(298\text{К}) &= \Delta_r H^\circ(298\text{К}, \text{А}) + 1/2\Delta_r H^\circ(298\text{К}, \text{В}) = \\ &= (-430) + 1/2(-584) = -822 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Ответ: $\Delta_r H^\circ(298\text{К}, \text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{к})}) = -822 \text{ кДж/моль}$.

Задачи

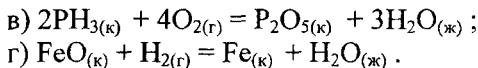
Уровень А

4.1. Указать, какая из реакций является эндотермической:

- а) $\text{C}_{(\text{к})} + 3\text{Fe}_{(\text{к})} = \text{Fe}_3\text{C}_{(\text{к})}$;
- б) $1/2\text{H}_{2(\text{г})} + 1/2\text{Cl}_{2(\text{г})} = \text{HCl}_{(\text{г})}$;
- в) $\text{N}_{2(\text{г})} + 5/2\text{O}_{2(\text{г})} = \text{N}_2\text{O}_{5(\text{г})}$;
- г) $\text{S}_{(\text{к})} + \text{H}_{2(\text{г})} = \text{H}_2\text{S}_{(\text{г})}$.

4.2. Без расчета определить, для какой из перечисленных реакций изменение энтропии будет иметь положительное значение:

- а) $\text{CH}_{4(\text{г})} + 2\text{O}_{2(\text{г})} = \text{CO}_{2(\text{г})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$;
- б) $\text{S}_{(\text{к})} + 2\text{NO}_{2(\text{г})} = \text{SO}_{2(\text{г})} + 2\text{N}_2\text{O}_{(\text{г})}$;



4.3. Указать, при каких значениях изменений энтальпии и энтропии возможно самопроизвольное протекание процесса при любых температурах:

- а) $\Delta_r H^\circ(298 \text{ K}) < 0$; $\Delta_r S^\circ(298\text{K}) < 0$;
 б) $\Delta_r H^\circ(298 \text{ K}) > 0$; $\Delta_r S^\circ(298\text{K}) > 0$;
 в) $\Delta_r H^\circ(298 \text{ K}) < 0$; $\Delta_r S^\circ(298\text{K}) > 0$;
 г) $\Delta_r H^\circ(298 \text{ K}) > 0$; $\Delta_r S^\circ(298\text{K}) < 0$.

4.4. 4. Указать, какая из реакций является эндотермической:

- а) $\frac{1}{2} \text{Br}_{2(\text{ж})} + 3/2\text{F}_{2(\text{г})} = \text{BrF}_{3(\text{г})}$;
 б) $\text{O}_{2(\text{г})} + \frac{1}{2} \text{Cl}_{2(\text{г})} = \text{ClO}_{2(\text{г})}$;
 в) $\text{Zn}(\text{к}) + \frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{г})} = \text{ZnO}(\text{к})$;
 г) $\text{Cu}(\text{к}) + \frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{г})} = \text{CuO}(\text{к})$.

4.5. Без расчета определить, для какой из перечисленных реакций изменение энтропии будет иметь отрицательное значение:

- а) $2\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) + \text{Na}(\text{к}) = \text{NaOH}(\text{ж}) + \text{H}_{2(\text{г})}$;
 б) $\text{Zn}(\text{к}) + 2\text{HCl}(\text{г}) = \text{ZnCl}_{2(\text{к})} + \text{H}_{2(\text{г})}$;
 в) $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{ж})} + \text{H}_{2(\text{г})} = 2\text{H}_2\text{O}(\text{г})$;
 г) $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{ж})} = \text{O}_{2(\text{г})} + \text{SO}_{2(\text{г})} + \text{H}_{2(\text{г})}$.

4.6. Указать, при каких значениях изменений энтальпии и энтропии возможно самопроизвольное протекание процесса при высоких температурах:

- а) $\Delta_r H^\circ(298 \text{ K}) < 0$; $\Delta_r S^\circ(298\text{K}) > 0$;
 б) $\Delta_r H^\circ(298 \text{ K}) > 0$; $\Delta_r S^\circ(298\text{K}) > 0$;
 в) $\Delta_r H^\circ(298 \text{ K}) < 0$; $\Delta_r S^\circ(298\text{K}) < 0$;
 г) $\Delta_r H^\circ(298 \text{ K}) > 0$; $\Delta_r S^\circ(298\text{K}) < 0$.

4.7. Указать, какая из реакций является экзотермической:

- а) $\frac{1}{2}\text{H}_{2(\text{г})} + \frac{1}{2}\text{J}_{2(\text{г})} = \text{HJ}_{(\text{г})}$;
- б) $\text{N}_{2(\text{г})} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{г})} = \text{N}_2\text{O}_{(\text{г})}$;
- в) $\text{Si}_{(\text{к})} + 2\text{Cl}_{2(\text{г})} = \text{SiCl}_{4(\text{ж})}$;
- г) $\text{Se}_{(\text{к})} + \text{H}_{2(\text{г})} = \text{H}_2\text{Se}_{(\text{г})}$.

4.8. Без расчета определить, для какой из перечисленных реакций изменение энтропии будет иметь отрицательное значение:

- а) $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{к})} + 2\text{Cr}_{(\text{к})} = \text{Cr}_2\text{O}_{3(\text{к})} + 2\text{Al}_{(\text{к})}$;
- б) $\text{CO}_{2(\text{г})} + 2\text{SO}_{2(\text{г})} = \text{CS}_{2(\text{ж})} + 3\text{O}_{2(\text{г})}$;
- в) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_{3(\text{к})} = \text{Al}_2\text{O}_{3(\text{к})} + 3\text{SO}_{3(\text{г})}$;
- г) $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} + \text{SO}_{3(\text{г})} = \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{ж})}$.

4.9. Указать, при каких значениях изменений энтальпии и энтропии возможно самопроизвольное протекание процесса при низких температурах:

- а) $\Delta_r H^\circ(298 \text{ K}) < 0$; $\Delta_r S^\circ(298\text{K}) > 0$;
- б) $\Delta_r H^\circ(298 \text{ K}) > 0$; $\Delta_r S^\circ(298\text{K}) > 0$;
- в) $\Delta_r H^\circ(298 \text{ K}) < 0$; $\Delta_r S^\circ(298\text{K}) < 0$;
- г) $\Delta_r H^\circ(298 \text{ K}) > 0$; $\Delta_r S^\circ(298\text{K}) < 0$.

4.10. Указать, какая из реакций является эндотермической:

- а) $2\text{Fe}_{(\text{к})} + 3/2\text{O}_{2(\text{г})} = \text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{к})}$;
- б) $\text{Ba}_{(\text{к})} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{к})} = \text{BaO}_{(\text{к})}$;
- в) $\text{Be}_{(\text{к})} + \text{F}_{2(\text{г})} = \text{BeF}_{2(\text{к})}$;
- г) $\text{C}_{(\text{к})} + 2\text{S}_{(\text{к})} = \text{CS}_{2(\text{ж})}$.

4.11. Без расчета определить, для какой из перечисленных реакций изменение энтропии будет иметь отрицательное значение.

- а) $\text{H}_{2(\text{г})} + 2\text{C}_{(\text{к})} + \text{N}_{2(\text{г})} = 2\text{HCN}_{(\text{ж})}$;
- б) $2\text{ZnO}_{(\text{к})} + 2\text{SO}_{2(\text{г})} = 3\text{O}_{2(\text{г})} + 2\text{ZnS}_{(\text{к})}$;
- в) $2\text{S}_{(\text{к})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} = \text{H}_2\text{S}_{(\text{г})} + \text{SO}_{2(\text{г})}$;
- г) $\text{MgCO}_{3(\text{к})} = \text{MgO}_{(\text{к})} + \text{CO}_{2(\text{г})}$.

4.12. Указать, при каких значениях изменений энтальпии и энтропии невозможно самопроизвольное протекание процесса при любых температурах:

- а) $\Delta_r H^\circ(298 \text{ K}) > 0$; $\Delta_r S^\circ(298 \text{ K}) > 0$;
б) $\Delta_r H^\circ(298 \text{ K}) < 0$; $\Delta_r S^\circ(298 \text{ K}) < 0$;
в) $\Delta_r H^\circ(298 \text{ K}) < 0$; $\Delta_r S^\circ(298 \text{ K}) > 0$;
г) $\Delta_r H^\circ(298 \text{ K}) > 0$; $\Delta_r S^\circ(298 \text{ K}) < 0$.

4.13. Указать, какая из реакций является эндотермической:

- а) $\text{Sn}_{(к)} + \text{S}_{(к)} = \text{SnS}_{(к)}$;
б) $\text{Co}_{(к)} + \text{Cl}_{2(г)} = \text{CoCl}_{2(к)}$;
в) $\text{Cs}_{(к)} + \frac{1}{2}\text{F}_{2(г)} = \text{CsF}_{(к)}$;
г) $\text{Si}_{(к)} + 2\text{H}_{2(г)} = \text{SiH}_{4(г)}$.

4.14. Без расчета определить, для какой из перечисленных реакций изменение энтропии будет иметь положительное значение:

- а) $\text{H}_{2(г)} + 2\text{O}_{2(г)} + \text{S}_{(к)} = \text{H}_2\text{SO}_{4(ж)}$;
б) $6\text{HF}_{(г)} + \text{N}_{2(г)} = 2\text{NF}_{3(г)} + 3\text{H}_{2(г)}$;
в) $2\text{PbS}_{(к)} + 3\text{O}_{2(г)} = 2\text{PbO}_{(к)} + 2\text{SO}_{2(г)}$;
г) $4\text{CrO}_{3(к)} = 2\text{CrO}_{3(к)} + 3\text{O}_{2(г)}$.

4.15. Указать, при каких значениях изменений энтальпии и энтропии возможно самопроизвольное протекание реакции при высоких температурах:

- а) $\Delta_r H^\circ(298 \text{ K}) > 0$; $\Delta_r S^\circ(298 \text{ K}) > 0$;
б) $\Delta_r H^\circ(298 \text{ K}) < 0$; $\Delta_r S^\circ(298 \text{ K}) < 0$;
в) $\Delta_r H^\circ(298 \text{ K}) < 0$; $\Delta_r S^\circ(298 \text{ K}) > 0$;
г) $\Delta_r H^\circ(298 \text{ K}) > 0$; $\Delta_r S^\circ(298 \text{ K}) < 0$.

4.16. Указать, какая из реакций является эндотермической:

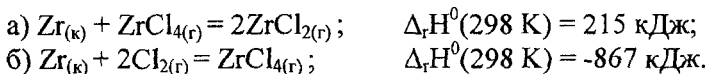
- а) $2\text{Cr}_{(к)} + 3/2\text{O}_{2(г)} = \text{Cr}_2\text{O}_{3(к)}$;
б) $2\text{C}_{(к)} + 2\text{H}_{2(г)} = \text{C}_2\text{H}_{4(г)}$;
в) $\text{Cu}_{(к)} + \text{Cl}_{2(г)} = \text{CuCl}_{2(г)}$;
г) $\text{Mn}_{(к)} + \text{O}_{2(г)} = \text{MnO}_{2(г)}$.

Уровень В

4.17. Рассчитать изменение стандартных энтальпии и энтропии химической реакции: $2\text{HCl}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} = 2\text{H}_2\text{O}_{(г)} + 2\text{Cl}_{2(г)}$.

4.18. Стандартная энтальпия сгорания бутана (C_4H_{10}) равна (-2871,69) кДж/моль. Написать термохимическое уравнения сгорания бутана и вычислить стандартную энтальпию его образования.

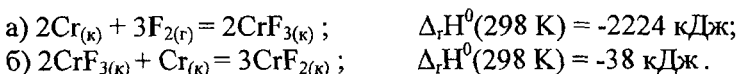
4.19. По заданным термохимическим уравнениям рассчитать стандартную энтальпию реакции образования $\text{ZrCl}_{2(г)}$ из простых веществ



4.20. Рассчитать изменение стандартных энтальпии и энтропии химической реакции: $\text{Al}_2\text{O}_{3(к)} + 3\text{C}_{(к)} = 2\text{Al}_{(к)} + 3\text{CO}_{(г)}$.

4.21. Стандартная энтальпия сгорания этиленгликоля ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) равна (-1192,86) кДж/моль. Написать термохимическое уравнения сгорания этиленгликоля и вычислить стандартную энтальпию его образования.

4.22. По заданным термохимическим уравнениям рассчитать стандартную энтальпию реакции образования CrF_2 (к) из простых веществ



4.23. Рассчитать изменение стандартных энтальпии и энтропии химической реакции: $4\text{NH}_{3(г)} + 3\text{O}_{2(г)} = 2\text{N}_{2(г)} + 6\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$.

4.24. Стандартная энтальпия реакций сгорания метилового спирта (CH_3OH) равна (-726,64) кДж/моль. Написать термохимическое уравнения сгорания метилового спирта и вычислить стандартную энтальпию его образования.

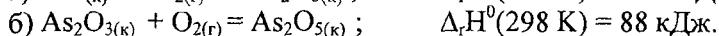
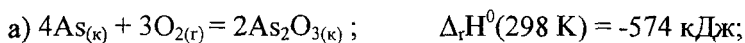
4.25. По заданным термохимическим уравнениям рассчитать стандартную энтальпию реакции образования PCl_5 (г) из простых веществ



4.26. Стандартная энтальпия сгорания пропана (C_3H_8) равна (-2220,03) кДж/моль. Написать термохимическое уравнения сгорания пропана и вычислить стандартную энтальпию его образования.

4.27. Рассчитать изменение стандартных энтальпии и энтропии химической реакции: $Fe_2O_{3(к)} + 3H_{2(г)} = 2Fe_{(к)} + 3H_2O_{(ж)}$.

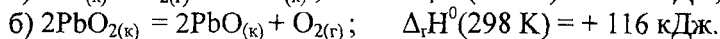
4.28. По заданным термохимическим уравнениям рассчитать стандартную энтальпию реакции образования $As_2O_{5(к)}$ из простых веществ



4.29. Рассчитать изменение стандартных энтальпии и энтропии химической реакции: $2H_2S_{(г)} + 3O_{2(г)} = 2H_2O_{(ж)} + 2SO_{2(г)}$.

4.30. Стандартная энтальпия сгорания ацетона (C_3H_6O) равна (-1789,79) кДж/моль. Написать термохимическое уравнения сгорания ацетона и вычислить стандартную энтальпию его образования.

4.31. По заданным термохимическим уравнениям рассчитать стандартную энтальпию реакции образования $PbO_{2(к)}$ из простых веществ



4.32. Рассчитать изменение стандартных энтальпии и энтропии химической реакции: $3O_{2(г)} + 2ZnS_{(к)} = 2ZnO_{(к)} + 2SO_{2(г)}$.

5. СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Скорость химической реакции измеряется количеством вещества, вступающего в реакцию или образующегося в результате реакции за единицу времени в единице объема системы (для гомогенной реакции) или на единице площади поверхности раздела фаз (для гетерогенной реакции):

$$v = \Delta C / \Delta \tau, \text{ (моль/л}\cdot\text{с; моль/л}\cdot\text{мин);}$$

$$v = \frac{\Delta n}{S \cdot \tau}, \text{ (моль/м}^2\cdot\text{с; моль/ м}^2\cdot\text{мин),}$$

где v - скорость химической реакции; ΔC – изменение концентрации вещества; $\Delta \tau$ – промежуток времени.

Так как изменения концентраций участвующих в реакции веществ находятся в стехиометрической зависимости друг от друга, то для выражения скорости химической реакции может быть взято изменение концентрации любого из участвующих в реакции веществ.

Скорость реакции зависит от природы реагирующих веществ, от их концентрации, от температуры, присутствия в системе катализатора и дисперсности твердой фазы в гетерогенных реакциях.

Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ для простейшей одностадийной гомогенной реакции выражается законом действия масс: **скорость химической реакции (U) при постоянных внешних условиях (P, T) прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях, которые соответствуют коэффициентам в уравнении реакции**. Для реакций, протекающих по схеме $m A + n B = p C$

$$v = k C_A^m \cdot C_B^n,$$

где C_A и C_B – молярные концентрации реагирующих веществ, моль/л; m , n и p – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции; k – константа скорости реакции, которая зависит от температуры и присутствия в системе катализатора, но не зависит от концентрации реагирующих веществ.

Закон действия масс относится только к газообразным и растворенным веществам. Если наряду с ними в реакции участвуют также твердые вещества, концентрация которых постоянна (гетерогенные реакции), то скорость реакции изменяется только в зависимости от дисперсности твердой фазы:

$$v = k \cdot C \cdot S,$$

где C – концентрация газообразного или жидкого вещества, моль/л;
 S – площадь поверхности твердой фазы.

Приближенная зависимость скорости реакции от температуры выражается правилом Вант-Гоффа: **при повышении температуры на каждые 10 градусов скорость химической реакции увеличивается в 2 – 4 раза:**

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

где v_{T_1} и k_{T_1} – скорость и константа скорости реакции при температуре T_1 ; v_{T_2} и k_{T_2} – скорость и константа скорости реакции при температуре T_2 ; ($T_2 > T_1$), γ – температурный коэффициент скорости реакции ($\gamma = 2 \dots 4$), когда $T_2 - T_1 = 10$ градусов.

Зависимость константы скорости реакции от энергии активации (E_a , кДж/моль) и температуры выражается уравнением Аррениуса:

$$k = A \cdot e^{\frac{E_{\text{акт}}}{RT}}, \quad (5.1)$$

где A – предэкспоненциальный множитель; e – основание натурального логарифма (2,718...);

R – универсальная газовая постоянная (8,314 Дж·моль⁻¹·К⁻¹);
 T – температура, К; E_a – энергия активации, т. е. минимальная избыточная энергия (по сравнению со значением средней энергии реагирующих молекул), которой должны обладать молекулы, чтобы реакция стала возможной.

В общем случае, если температура реакции изменилась от T_1 до T_2 , уравнение (5.1) преобразуется к виду

$$\lg \frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = \lg \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E_{\text{акк}}}{2,3R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

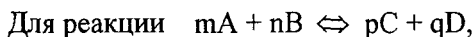
Скорость химических реакций возрастает в присутствии катализатора. Зависимость скорости реакции от наличия в системе катализатора выражается следующим уравнением:

$$\lg \frac{v_{\text{кат}}}{v} = \lg \frac{k_{\text{кат}}}{k} = \frac{E_a - E_{a(\text{кат})}}{2,3RT},$$

где $v_{\text{кат}}$ и $E_{a(\text{кат})}$ – соответственно скорость и энергия активации химической реакции в присутствии катализатора; v и E_a – соответственно скорость и энергия активации реакции химической реакции без катализатора.

Реакции, протекающие одновременно в двух взаимно противоположных направлениях, называют обратимыми. Реакцию, протекающую слева направо, называют прямой, а справа налево – обратной.

В начале процесса, когда концентрация исходных веществ велика, а конечных продуктов мала, скорость прямой реакции больше обратной. По мере уменьшения концентраций исходных веществ и увеличения концентраций продуктов реакции, скорость прямой реакции уменьшается, а скорость обратной реакции возрастает. Через некоторое время эти скорости становятся равными и наступает состояние химического равновесия. Это состояние характеризуется константой химического равновесия.



константа равновесия (K_c), равна отношению произведения равновесных концентраций конечных продуктов реакции к произведению равновесных концентраций исходных веществ, взятых в степенях, которые соответствуют стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.

$$K_C = \frac{K_{пр}}{K_{обр}} = \frac{[C]^p [D]^q}{[A]^m [B]^n},$$

где [C], [D] и [A] [B] – соответственно равновесные концентрации конечных и исходных веществ (моль/л); n, m, p, q – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции, $K_{пр}$, $K_{обр}$ – константы скоростей прямой и обратной реакций.

Константа равновесия может быть выражена также через парциальные давления.

$$\text{Для реакции } 2A_{(г)} + B_{(г)} \rightleftharpoons 2C_{(г)} \quad K_p = \frac{P_C^2}{P_A^2 P_B},$$

где P_C , P_A , P_B – равновесные парциальные давления реагирующих газообразных веществ.

Для реакций, протекающих в гетерогенной системе, концентрации и парциальные давления веществ, находящихся в конденсированном состоянии, в выражение константы равновесия не входят.

Например для реакций: $CaCO_{3(к)} \rightleftharpoons CaO_{(к)} + CO_{2(г)}$; $K_p = P_{CO_2}$;

$$4Fe_{(к)} + 3O_2 \rightleftharpoons 2Fe_2O_3; \quad K_p = \frac{1}{P_{O_2}^3}.$$

Константа равновесия химической реакции связана с изменением стандартной энергии Гиббса реакции уравнением:

$$-2,3RT \lg K_p = \Delta_r G^0(298K) = \Delta_r H^0(298K) - T \Delta_r S^0(298K).$$

Вычислив $\Delta_r G$ при любой температуре, можно рассчитать при этих условиях значение K_p . Следует отметить, что $\Delta_r G^0(298K) < 0$ только в случае, когда $\lg K_p > 0$, т.е. $K_p > 1$; и $\Delta_r G^0(298K) > 0$, когда $\lg K_p < 0$, т.е. $K_p < 1$. В целом константа равновесия определяет глубину протекания процесса к моменту достижения равновесного состояния. Чем больше эта величина, тем больше степень превраще-

ния исходных веществ в конечные. Случай, когда $K_p = 1$, соответствует минимуму энергии Гиббса, т.е. $\Delta_r G^0(298\text{K}) = 0$. С другой стороны $\Delta_r G^0(298\text{K}) = \Delta_r H^0(298\text{K}) - T\Delta_r S^0(298\text{K})$. Тогда, можно рассчитать температуру, при которой $K_p = 1$.

$$T = \frac{\Delta_r H^0(298\text{K})}{\Delta_r S^0(298\text{K})}$$

Система будет находиться в состоянии равновесия до тех пор, пока внешние условия (температура, давление, объем и концентрация), остаются неизменными. При изменении условий, система переходит в новое равновесное состояние. Направление смещения химического равновесия определяется принципом Ле Шателье: «Если на систему, находящуюся в равновесии, оказывается внешнее воздействие, путем изменения давления (P), объема (V), температуры (T), концентрации (C), то равновесие смещается в том направлении, которое ослабляет внешнее воздействие».

а) Влияние температуры.

Следует отметить, что скорость как экзотермической, как и эндотермической реакций при увеличении температуры возрастает, а при понижении температуры уменьшается. Однако изменение скоростей прямой и обратной реакций неодинаково. Поэтому, изменяя температуру можно смещать равновесие в заданном направлении.

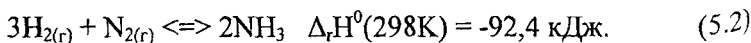
$$\Delta_r G^0(298\text{K}) = -2,3 RT \lg K_p.$$

$$\text{Тогда, } K_p = 10^{\frac{\Delta_r G^0(298\text{K})}{-2,3RT}} = 10^{\frac{\Delta_r H^0(298\text{K})}{-2,3RT} + \frac{\Delta_r S^0(298\text{K})}{2,3R}}$$

Дробное слагаемое $\frac{\Delta_r S^0(298\text{K})}{2,3R}$ от температуры не зависит. Поэтому

направление сдвига равновесия при изменении температуры будет зависеть от знака изменения энтальпии химической реакции ($\Delta_r H^0$).

Для экзотермической реакции, например:



Понижение температуры, согласно принципа Ле Шателье, сместит равновесие в направлении экзотермической реакции (\rightarrow), т.е. в сторону получения NH_3 , т.к. этот процесс идет с выделением теплоты, которое ослабит эффект понижения температуры в системе.

К аналогичному выводу приходим из выражения зависимости константы равновесия и энергии Гиббса

$$K_p = 10^{\frac{\Delta_r G^0(298\text{K})}{-2,3RT}} = 10^{\frac{\Delta_r H^0(298\text{K})}{-2,3RT} + \frac{\Delta_r S^0(298\text{K})}{2,3R}}$$

Так как, $\Delta_r H^0(298\text{K}) < 0$, то значение K_p будет равно 10 в дробной положительной степени. Тогда при понижении температуры и отрицательном значении $\Delta_r H^0(298\text{K})$ дробное слагаемое $-\frac{\Delta_r H^0(298\text{K})}{2,3RT}$ бу-

дет иметь знак (+) и будет возрастать т.е. суммарное значение показателя степени и значение $K_p = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{H}_2}^3 \cdot P_{\text{N}_2}}$ будут возрастать. А это оз-

начает, что количество продуктов реакции (NH_3) должны возрасти, что возможно при смещении равновесия вправо (\rightarrow). При повышении температуры равновесие реакции (5.2) смещается в сторону обратной реакции (\leftarrow) $\Delta_r H^0 > 0$, идущей с выделением теплоты, ослабляющей эффект понижения температуры в системе.

Для эндотермической реакции, например:



Увеличение температуры в системе, согласно принципа Ле Шателье, сместит равновесие в сторону эндотермической реакции (\rightarrow), идущей с поглощением теплоты, которое ослабит эффект повышения температуры в системе. При уменьшении температуры равновесие, будет смещается в сторону экзотермической реакции (\leftarrow), идущей с выделением теплоты.

Таким образом, повышение температуры ведет к сдвигу равновесия в сторону той реакции, которая идет с поглощением теплоты (т.е. эндотермической реакции), а понижение температуры смещает равновесия в сторону той реакции, которая протекает с выделением теплоты (экзотермической реакции).

б) Влияние концентрации. $3\text{H}_{2(g)} + \text{N}_{2(g)} \rightleftharpoons 2\text{NH}_{3(g)}$.

Константа равновесия $K_C = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{H}_2]^3 \cdot [\text{N}_2]}$ не зависит от концен-

трации. Поэтому, при повышении концентрации исходных веществ, при неизменном значении K_C , должна возрасти концентрация конечного продукта (NH_3), а это возможно в случае, когда реакция протекает в прямом направлении (\rightarrow). При повышении концентрации NH_3 , при постоянном значении K_C , должны возрасти концентрации исходных веществ, а это возможно при протекании обратной реакции, т.е. в этом случае равновесие сместится влево (\leftarrow). Аналогично, при понижении концентрации исходных веществ равновесие будет смещаться в сторону обратной реакции (\leftarrow), сопровождающейся уменьшением концентрации конечного продукта (NH_3); а уменьшение концентрации NH_3 приведет к смещению равновесия вправо (\rightarrow), т.к. при протекании прямой реакции концентрации исходных веществ будут уменьшаться.

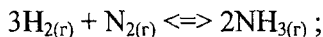
в) Влияние давления.

Из уравнения Менделеева-Клапейрона $PV = nRT$ следует, что

$$P = \frac{n}{V} RT = CRT.$$

При увеличении давления концентрации газообразных веществ возрастают, а при уменьшении давления — уменьшается. Таким образом, изменения давления сводится к изменению концентрации во столько же раз.

С другой стороны изменение давления смещает равновесие в сторону той, (прямой или обратной) реакции, которая сопровождается уменьшением суммарного числа моль газообразных веществ (уменьшением давления). Для реакции



$$\sum_{\text{п. исх. в-в}}^{\text{газ. моль}} = 3 \text{ моль N}_{2(g)} + 1 \text{ моль N}_{2(g)} = 4 \text{ моль (газ)};$$

$$\sum_{\text{п. прод. р-ции}}^{\text{газ. моль}} = 2 \text{ моль NH}_3 \text{ (газ)}.$$

Тогда, при увеличении давления равновесие будет смещаться в сторону прямой реакции (\rightarrow), а при уменьшении давления в сторону обратной реакции (\leftarrow).

Если число моль газообразных веществ исходных и конечных продуктов равны: $\text{CuO}_{(к)} + \text{H}_{2(г)} \rightleftharpoons \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$.

$\sum_{\text{исх. в-в}}^{\text{газ. моль}} = \sum_{\text{кон. в-в}}^{\text{газ. моль}} = 1 \text{ моль. газ}$, то изменением давления нельзя сместить равновесие в системе.

г) Влияние объема

Объем обратно-пропорционален концентрации: $C = \frac{1}{V}$. Следовательно, при увеличении объема системы концентрация реагирующих веществ и продуктов реакции будет уменьшаться, а при уменьшении объема – увеличиваться. Таким образом, изменение объема системы сводится к изменению концентрации, влияние которой было рассмотрено выше в пункте (б).

Примеры решения задач

Уровень А

1. Указать правильное выражение константы равновесия следующей реакции: $\text{S}_{(к)} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_{2(г)}$.

$$\text{а) } K_p = \frac{P_{\text{SO}_2}}{P_{\text{S}} \cdot P_{\text{O}_2}}; \quad \text{б) } K_p = \frac{P_{\text{SO}_2}}{P_{\text{S}} + P_{\text{O}_2}};$$

$$\text{в) } K_p = \frac{P_{\text{SO}_2}}{P_{\text{O}_2}}; \quad \text{г) } K_p = \frac{P_{\text{O}_2}}{P_{\text{SO}_2}}.$$

Решение

K_p есть отношение произведения равновесных парциальных давлений газообразных продуктов реакции к произведению равновесных парциальных давлений исходных газообразных веществ, взя-

тых в степенях, которые соответствуют коэффициентам в уравнении реакции. Тогда, для рассматриваемой реакции $K_p = \frac{P_{SO_2}}{P_{O_2}}$.

Ответ: в) $K_p = \frac{P_{SO_2}}{P_{O_2}}$.

2. Определить, как изменится скорость прямой реакции $A_{(r)} + 2B_{(r)} = 2C_{(r)}$, если увеличить давление в системе в 2 раза:

- а) не изменится;
- б) увеличится в 4 раза;
- в) уменьшится в 4 раза;
- г) увеличится в 8 раз.

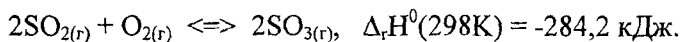
Р е ш е н и е

Скорость реакции в начальный момент времени (v_0), согласно законам действующих масс, равна: $v_0 = K \cdot C_A \cdot C_B^2$. Увеличение давления в 2 раза равносильно увеличению концентрации исходных веществ во столько же раз.

Тогда $v_1 = K \cdot 2C_A \cdot (2C_B)^2 = 8K \cdot C_A \cdot (C_B)^2 = 8v_0$. Константа скорости реакции от концентрации реагирующих веществ не зависит. Следовательно, скорость реакции $\frac{v_1}{v_0} = 8$ увеличится в 8 раз.

Ответ: б) увеличится в 8 раз.

3. На основании принципа Ле Шателье определить правильное направление смещения равновесия в следующей системе:



При а) понижении температуры и б) повышении давления.

- 1 а) ← б) →
- 2 а) → б) ←

- 3 а) ← б) не сместится
 4 а) → б) →

Решение

а) Константа равновесия реакции

$$K_p = \frac{P_{\text{SO}_3}^2}{P_{\text{SO}_2}^2 \cdot P_{\text{O}_2}}$$

Смещение равновесия реакции зависит от знака $\Delta_r H^0(298\text{K})$. Т. к. $\Delta_r H^0(298\text{K}) < 0$, т. е. реакция экзотермическая, то при понижении температуры равновесие сместится в сторону прямой реакции (\rightarrow), идущей с выделением теплоты т.е. вправо.

б) В соответствии с принципом Ле Шателье увеличение давления смещает равновесие в сторону той (прямой или обратной) реакции, которая сопровождается уменьшением суммарного числа моль газообразных веществ.

$$\sum_{\text{п.исх. в-в}}^{\text{газ. моль}} = 2 \text{ моль SO}_{2(\text{г})} + 1 \text{ моль O}_{2(\text{г})} = 3 \text{ моль (газ)};$$

$$\sum_{\text{п.прод. р-ции}}^{\text{газ. моль}} = 2 \text{ моль SO}_3(\text{газ}).$$

Следовательно, при повышении давления равновесие системы смещается вправо (\rightarrow).

Ответ: 4а) \rightarrow ; б) \rightarrow .

Уровень В

1. Указать во сколько раз изменится скорость реакции, энергия активации, которой равна 60 кДж/моль: а) при повышении температуры от 320 до 360 К? б) если она протекает при 298 К в присутствии катализатора ($E_{\text{акт(кат)}} = 48$ кДж/моль)?

Дано:

$$E_{\text{ак}} = 60 \text{ кДж/моль}$$

$$\text{а) } T_1 = 320\text{К,}$$

$$T_2 = 360\text{К}$$

$$\text{б) } T = 298\text{К,}$$

$$E_{\text{ак(кат)}} = 48 \text{ кДж/моль}$$

$$\text{а) } \frac{v_{360}}{v_{320}} - ?$$

$$\text{б) } \frac{v_{\text{кат}}}{v} - ?$$

Решение

а) Из уравнения Аррениуса получаем:

$$\lg \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = \lg \frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = \frac{E_{\text{ак}}}{2,3 \cdot R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right),$$

$$\lg \frac{v_{360}}{v_{320}} = \frac{60 \cdot 10^3}{2,3 \cdot 8,31} \cdot \left(\frac{1}{320} - \frac{1}{360} \right) = 1,09,$$

где 10^3 – коэффициент пересчета кДж в Дж, тогда

$$\frac{v_{360}}{v_{320}} = 10^{1,09} = 12,3 \text{ раза.}$$

б) Зависимость скорости реакции от наличия катализатора выражается уравнением:

$$\lg \frac{v_{\text{кат}}}{v} = \frac{E_{\text{ак}} - E_{\text{ак(кат)}}}{2,3 \cdot R \cdot T} = \frac{(60 - 48) \cdot 10^3}{2,3 \cdot 8,31 \cdot 298} = 2,11,$$

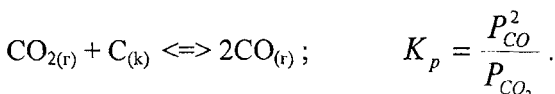
$$\text{откуда } \frac{V_{\text{кат}}}{V} = 10^{2,11} \sim 129.$$

Ответ: а) при повышении температуры от 320 до 360 К скорость реакции возрастает в 12,3 раза; б) в присутствии катализатора скорость реакции возрастает в 129 раз.

2. Используя справочные данные по $\Delta_f H^0(298\text{K})$ и $S^0(298\text{K})$ веществ, определить температуру при которой константа равновесия реакции $\text{CO}_{2(\text{r})} + \text{C}_{(\text{k})} \rightleftharpoons 2\text{CO}_{(\text{r})}$ равна единице. Записать выражение для константы равновесия данной реакции.

Дано: Уравнение реакции, $K_p = 1$
T - ?

Решение



Значения $\Delta_f H^0(298\text{K})$ и $S^0(298\text{K})$ веществ берем из табл.4.1.

	$\text{CO}_{2(\text{r})}$	+	$\text{C}_{(\text{k})}$	\rightleftharpoons	$2\text{CO}_{(\text{r})}$	
$\Delta_f H^0(298\text{K}), \text{кДж/моль}$	-393,5;		0;		2(-110,5);	
$S^0(298\text{K}), \text{Дж/моль, К}$	213,7;		5,7;		2(197,5);	

$$-2,3RT \lg K_p = \Delta_r H^0(298\text{K}) - T \Delta_r S^0(298\text{K});$$

Если $K_p = 1$, то $\lg K_p = 0$, тогда $\Delta_r H^0(298\text{K}) - T \Delta_r S^0(298\text{K}) = 0$,

$$T = \frac{\Delta_r H^0(298K) \cdot 10^3}{\Delta_r S^0(298K)},$$

где 10^3 – коэффициент пересчета кДж в Дж

$$\Delta_r H^0(298K) = 2\Delta_f H^0(298K, CO_{(r)}) - [\Delta_f H^0(298K, CO_{2(r)}) + \Delta_f H^0(298K, C_{(к)})];$$

$$\Delta_r H^0(298K) = 2 \cdot (-110,5) - [(-393,5) + 0] = 172,47 \text{ кДж.};$$

$$\Delta_r S^0(298K) = 2 S^0(298K, CO_{(r)}) - [S^0(298K, CO_{2(r)}) + S^0(298K, C_{(к)})] = 2 \cdot 197,5 - (213,7 + 5,74) = 175,6 \text{ Дж/К};$$

$$T = \frac{172,47 \cdot 10^3}{175,6} = 982 \text{ К.}$$

Ответ: $K_p = 1$ при 982 К.

3. Вычислить константу равновесия для гомогенной системы:



если исходные концентрации $NH_{3(r)}$ и $O_{2(r)}$ соответственно равны 6,0 и 5,0 моль/л и равновесная концентрация $N_{2(r)}$ равна 1,8 моль/л.

<p>Дано: Уравнение реакции, $C_{NH_3} = 6,0$ моль/л $C_{O_2} = 5,0$ моль/л $[N_2] = 1.8$ моль/л</p>
--

<p>$K_C = ?$</p>

Решение

$$K_C = \frac{[H_2O]^6 [N_2]^2}{[NH_3]^4 \cdot [O_2]^3}$$

Расчет количеств, прореагировавших и образовавшихся веществ, производится по уравнению реакции.

Равновесная концентрация исходных веществ равна разности исходной концентрации и концентрации прореагировавших исходных веществ. Равновесная концентрация продуктов реакции равна количеству образовавшихся продуктов реакции.

Обозначим за X количество моль прореагировавших или образовавшихся веществ. Тогда с учетом коэффициентов в уравнении реакции, отношения концентраций во второй строке под уравнением реакции равны: $(C_{NH_3} / C_{O_2} / C_{N_2} / C_{H_2O} = 4/3/2/6)$.

Последовательность расчетов равновесных концентраций веществ, участвующих в реакции показана ниже: исходные вещества продукты реакции

	4NH ₃	+ 3O ₂	\rightleftharpoons	2N ₂ +	6H ₂ O
Исходная концентрация веществ, моль/л,	6,0	3,0		0	0
Прореагировало исходных веществ и образовалось продуктов реакции, моль/л	4X	3X		2X	6X
Равновесная концентрация веществ, моль/л	6,0-4X	3,0-3X		2X	6X

По условию задачи равновесная концентрация N₂ равна 1,8 моль/л. В то же время $[N_2] = 2X$. Следовательно, $2X = 1,8$, а $X = 0,9$ моль/л. Тогда равновесные концентрации веществ равны:

$$[NH_3] = 6,0 - 4 \cdot 0,9 = 2,4 \text{ моль/л;}$$

$$[O_2] = 3,0 - 3 \cdot 0,9 = 2,3 \text{ моль/л;}$$

$$[N_2] = 1,8 \text{ моль/л;}$$

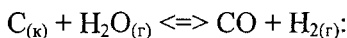
$$[\text{H}_2\text{O}] = 6,0 \cdot 0,9 = 5,4 \text{ моль/л}; \quad K_C = \frac{1,8^6 \cdot 5,4^2}{2,4^4 \cdot 2,3^3} = 198,95.$$

Ответ: $K_C = 198,95$.

Задачи

Уровень А

5.1. Указать правильное выражение константы равновесия реакции:



$$\text{а) } K_p = \frac{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2}}{P_{\text{C}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}; \quad \text{в) } K_p = \frac{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}};$$

$$\text{б) } K_p = \frac{P_{\text{CO}} + P_{\text{H}_2}}{P_{\text{C}} + P_{\text{H}_2\text{O}}}; \quad \text{г) } K_p = \frac{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2}}{P_{\text{C}}}.$$

5.2. Определить, как изменится скорость прямой реакции:

$\text{A}_r + 2\text{B}_r = 2\text{C}_r$, если: уменьшить давление в системе в 3 раза;

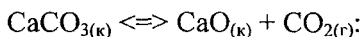
- а) увеличится в 9 раз;
- б) уменьшится в 9 раз;
- в) уменьшится в 27 раз;
- г) увеличится в 27 раз.

5.3. На основании принципа Ле Шателье определить правильное направление смещения равновесия в следующей системе: $2\text{NO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{2(г)}$;

$\Delta_r H^0(298\text{K}) = -116,0 \text{ кДж}$ при а) понижении температуры и б) повышении концентрации NO.

- 1а) ← ; б) → ;
- 2а) → ; б) ← ;
- 3а) ← ; б) не сместится;
- 4а) → ; б) → .

5.4. Указать правильное выражение константы равновесия реакции:



$$\text{а) } K_p = \frac{P_{\text{CaCO}_3}}{P_{\text{CaO}} \cdot P_{\text{CO}_2}}; \quad \text{в) } K_p = \frac{P_{\text{CaO}} + P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CaCO}_3}};$$

$$\text{б) } K_p = \frac{P_{\text{CaO}} \cdot P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CaCO}_3}}; \quad \text{г) } K_p = P_{\text{CO}_2}.$$

5.5. Определить, как изменится скорость прямой реакции:

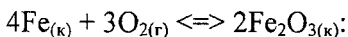


- а) увеличится в 2 раз;
- б) уменьшится в 4 раз;
- в) увеличится в 8 раз;
- г) не изменится.

5.6. На основании принципа Ле Шателье определить правильное направление смещения равновесия в следующей системе: $\text{FeO}_{(\text{к})} + \text{CO}_{(\text{г})} \rightleftharpoons \text{Fe}_{(\text{к})} + \text{CO}_{2(\text{г})}$; $\Delta_r H^\circ(298\text{K}) = -18,2 \text{ кДж}$ при а) понижении температуры и б) повышении давления.

- 1а) \rightarrow ; б) \rightarrow ;
- 2а) \leftarrow ; б) \leftarrow ;
- 3а) \rightarrow ; б) не сместится;
- 4а) \rightarrow ; б) \leftarrow .

5.7. Указать правильное выражение константы равновесия реакции:



$$\text{а) } K_p = \frac{P_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{P_{\text{Fe}} + P_{\text{O}_2}}; \quad \text{б) } K_p = \frac{P^2_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{P^4_{\text{Fe}} + P^3_{\text{O}_2}};$$

$$\text{в) } K_p = \frac{1}{P^3_{\text{O}_2}}; \quad \text{г) } K_p = \frac{P^2_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{P^4_{\text{Fe}}}.$$

5.8. Определить, как изменится скорость прямой реакции:

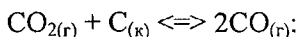
$2A_r + B_r = 2C_r$, если уменьшить объем системы в 2 раза;

- а) уменьшится в 4 раза;
- б) уменьшится в 8 раз;
- в) увеличится в 8 раз;
- г) увеличится в 4 раза.

5.9. На основании принципа Ле Шателье определить правильное направление смещения равновесия в следующей системе: $H_{2(r)} + CO_{2(r)} \rightleftharpoons CO_{(r)} + H_2O_{(r)}$; $\Delta_r H^0(298K) = 41$ кДж при а) понижении температуры и б) повышении давления.

- 1а) \leftarrow ; б) \rightarrow ;
- 2а) \leftarrow ; б) не сместится;
- 3а) \rightarrow ; б) \leftarrow ;
- 4а) \rightarrow ; б) \rightarrow .

5.10. Указать правильное выражение константы равновесия реакции:



- а) $K_p = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2} \cdot P_C}$; в) $K_p = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}^2}$;
- б) $K_p = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}}$; г) $K_p = \frac{P_{CO_2} + P_C}{P_{CO}^2}$.

5.11. Определить, как изменится скорость прямой реакции:

$A_r + 2B_r = 2C_r$, если: увеличить давление в системе в 3 раза;

- а) уменьшится в 9 раз;
- б) увеличится в 9 раз;
- в) увеличится в 27 раз;
- г) уменьшится в 27 раз.

5.12. На основании принципа Ле Шателье определить правильное направление смещения равновесия в следующей системе:
 $4\text{NH}_{3(\text{r})} + 3\text{O}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{N}_{2(\text{r})} + 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$ $\Delta_r H^0(298\text{K}) = -1266\text{кДж}$ при
 а) повышении температуры и б) увеличении давления.

- 1а) ← ; б) ← ;
 2а) → ; б) ← ;
 3а) ← ; б) не сместится;
 4а) → ; б) → .

5.13. Указать правильное выражение константы равновесия реакции:



а) $K_p = \frac{P_{\text{MgO}} \cdot P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{MgCO}_3}}$; в) $K_p = \frac{P_{\text{MgO}} + P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{MgO}}}$;

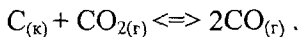
б) $K_p = \frac{P_{\text{MgO}}}{P_{\text{MgCO}_3}}$; г) $K_p = P_{\text{CO}_2}$.

5.14. Определить, как изменится скорость прямой реакции:

$\text{A}_r + \text{B}_r = 2\text{C}_r$, если увеличить концентрацию вещества А в 4 раза;

- а) увеличится в 2 раза;
 б) увеличится в 4 раза;
 в) уменьшится в 2 раза;
 г) увеличится в 4 раза.

5.15. На основании принципа Ле Шателье определить правильное направление смещения равновесия в следующей системе:

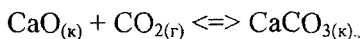


$\Delta_r H^0(298\text{K}) = 130,5\text{кДж}$ при а) повышении температуры и б) увеличении давления.

- 1а) ← ; б) → ;
 2а) → ; б) → ;

- 3а) ← ; б) не сместится;
 4а) → ; б) ← .

5.16. Указать правильное выражение константы равновесия реакции:



а) $K_p = \frac{P_{\text{CaCO}_3}}{P_{\text{CaO}} \cdot P_{\text{CO}_2}}$; в) $K_p = \frac{P_{\text{CaCO}_3}}{P_{\text{CaO}} + P_{\text{CO}_2}}$;
 б) $K_p = \frac{P_{\text{CaO}} \cdot P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CaCO}_3}}$; г) $K_p = \frac{1}{P_{\text{CO}_2}}$.

Уровень В

5.17. Энергия активации некоторой реакции в отсутствие катализатора равна 78,0 кДж/моль, а с катализатором – 50,0 кДж/моль. Определить, во сколько раз возрастает скорость реакции в присутствии катализатора, при температуре 293К?

5.18. Используя справочные данные по $\Delta_f H^0(298\text{К})$ и $S^0(298\text{К})$ веществ, определить температуру, при которой константа равновесия реакции $\text{CaCO}_{3(к)} \rightleftharpoons \text{CaO}_{(к)} + \text{CO}_{2(г)}$ равна единице. Записать выражение для константы равновесия данной реакции.

5.19. Энергия активации реакции равна 60 кДж/моль. Определить, во сколько раз изменится скорость реакции при повышении температуры от 300 К до 340 К ?

5.20. Вычислить константу равновесия для гомогенной системы $4\text{HCl}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} \rightleftharpoons 2\text{Cl}_{2(г)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(г)}$, если исходные концентрации $\text{HCl}_{(г)}$ и O_2 соответственно равны 4,0 и 1,0 моль/л, а равновесная концентрация $\text{H}_2\text{O}_{(г)}$ равна 1,6 моль/л.

5.21. Энергия активации некоторой реакции без катализатора равна 58кДж/моль, а с катализатором – 40 кДж/моль. Определить, во сколько раз возрастет скорость реакции в присутствии катализатора, при 298 К?

5.22. Используя справочные данные по $\Delta_f H^0(298\text{К})$ и $S^0(298\text{К})$ веществ, определить температуру, при которой константа равновесия реакции $\text{N}_{2(г)} + 3\text{H}_{2(г)} \rightleftharpoons 2\text{NH}_{3(г)}$ равна единице. Записать выражение для константы равновесия данной реакции.

5.23. Определить, во сколько раз изменится скорость реакции при повышении температуры от 298 К до 318 К, если энергия активации реакции равна 64 кДж/моль.

5.24. Вычислить константу равновесия для гомогенной системы $4\text{NH}_{3(\text{r})} + 5\text{O}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 4\text{NO}_{(\text{r})} + 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$, если исходные концентрации $\text{NH}_{3(\text{r})}$ и $\text{O}_{2(\text{r})}$ соответственно равны 2,0 и 2,5 моль/л, а равновесная концентрация $\text{NO}_{(\text{r})}$ равна 1,2 моль/л.

5.25. Энергия активации реакции без катализатора равна 64 кДж/моль, а с катализатором – 40 кДж/моль. Определить, во сколько раз возрастет скорость реакции в присутствии катализатора при температуре 300 К?

5.26. Используя справочные данные по $\Delta_f H^0(298\text{K})$ и $S^0(298\text{K})$ веществ, определить температуру, при которой константа равновесия реакции $\text{CH}_{4(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} \rightleftharpoons \text{CO}_{(\text{r})} + 3\text{H}_{2(\text{r})}$ равна единице. Записать выражение для константы равновесия данной реакции.

5.27. Энергия активации реакции равна 70 кДж/моль. Определить, во сколько раз возрастет скорость реакции при повышении температуры от 300 К до 380 К?

5.28. Вычислить константу равновесия для гомогенной системы $2\text{H}_2\text{S}_{(\text{r})} + 3\text{O}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{SO}_{2(\text{r})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$, если исходные концентрации $\text{H}_2\text{S}_{(\text{r})}$ и $\text{O}_{2(\text{r})}$ соответственно равны 1,5 и 1,6 моль/л, а равновесная концентрация $\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$ равна 0,9 моль/л.

5.29. Энергия активации реакции без катализатора равна 66 кДж/моль, а с катализатором – 42 кДж/моль. Определить, во сколько раз возрастет скорость реакции в присутствии катализатора при температуре 298 К?

5.30. Используя справочные данные по $\Delta_f H^0(298\text{K})$ и $S^0(298\text{K})$ веществ, определить температуру, при которой константа равновесия реакции $4\text{HCl} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$ равна единице. Записать выражение для константы равновесия данной реакции.

5.31. Вычислить константу равновесия для гомогенной системы $4\text{HF}_{(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{F}_{2(\text{r})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$, если исходные концентрации $\text{HF}_{(\text{r})}$ и $\text{O}_{2(\text{r})}$ соответственно равны 2,0 и 0,5 моль/л, а равновесная концентрация F_2 равна 0,8 моль/л.

5.32. Энергия активации реакции равна 65 кДж/моль. Определить, во сколько раз возрастет скорость реакции при повышении температуры от 310 К до 350 К?

6. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

Физико-химические свойства растворов (давление пара, температуры кипения и замерзания, осмотическое давление) зависят только от концентрации частиц растворенного вещества (молекул, ионов или их ассоциатов) и не зависят от природы этих частиц.

6.1. Давление насыщенного пара растворителя над раствором

Каждое вещество в жидком состоянии характеризуется определенным давлением его насыщенного пара. Это давление, которое создается в замкнутом объеме над испаряющейся жидкостью, при равенстве скоростей испарения жидкости и конденсации ее паров. Давление насыщенных паров растет с увеличением абсолютной температуры по экспоненциальному закону.

Если в такой жидкости-растворителе с определенным давлением насыщенных паров растворить нелетучее вещество, то *давление насыщенных паров растворителя уменьшится*. Это объясняется тем, что молекулы нелетучего растворенного вещества, занимая часть поверхности, с которой идет испарение, препятствуют улетучиванию из раствора молекул растворителя.

Рассмотрим зависимость физико-химических свойств растворов от концентрации растворенного вещества для *неэлектролитов* - веществ, водные растворы и расплавы которых не проводят электрический ток, так как их молекулы не диссоциируют на ионы: глюкоза ($C_6H_{12}O_6$), сахароза ($C_{12}H_{22}O_{11}$).

Законы Рауля

1. Понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором нелетучего неэлектролита пропорционально молярной доле растворенного неэлектролита.

Коэффициентом пропорциональности служит давление пара чистого растворителя.

$$\Delta p = p_0 - p = p_0 \cdot \chi_B = p_0 \frac{n_B}{n_{p-ля} + n_B};$$

$$n_B = \frac{m_B}{M_B};$$

$$n_{p-ля} = \frac{n_{p-ля}}{M_{p-ля}},$$

где x_B - молярная доля растворенного вещества;

Δp - понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором, кПа;

p_0 - давление насыщенного пара над чистым растворителем, кПа;

p - давление насыщенного пара над раствором, кПа;

n_B - количество растворенного неэлектролита, моль;

$n_{p-ля}$ - количество растворителя, моль;

m_B - масса растворенного неэлектролита, г;

$m_{p-ля}$ - масса растворителя, г;

M_B - молярная масса неэлектролита, г/моль;

$M_{p-ля}$ - молярная масса растворителя, г/моль.

В двухкомпонентной системе: растворитель - растворенное вещество, их молярные доли связаны соотношением $\chi_B + \chi_{p-ля} = 1$.

Заменив в вышеприведенном законе Рауля $\chi_B = 1 - \chi_{p-ля}$, и сделав простейшие математические преобразования, получим

$$p = p_0 \cdot \chi_{p-ля} = p_0 \frac{n_{p-ля}}{n_{p-ля} + n_B},$$

т.е. давление насыщенного пара над раствором равно произведению давления насыщенного пара чистого растворителя на молярную долю растворителя.

2. Повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания раствора.

Жидкость кипит, когда давление насыщенного пара растворителя над раствором становится равным атмосферному давлению. Поскольку растворение нелетучего растворенного вещества понижает давление паров растворителя, то для достижения атмосферного давления требуется более высокая температура раствора. То есть *температура кипения раствора выше температуры кипения растворителя.*

Температура замерзания (кристаллизации) раствора ниже температуры замерзания (кристаллизации) чистого растворителя.

Это обусловлено более низким давлением пара растворителя над раствором, чем над растворителем.

Повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания раствора пропорциональны моляльности растворенного вещества $C_m(B)$, моль/кг.

$$\Delta t_{\text{зам}} = K_T C_m(B) = K_T \frac{m_B 1000}{M_B m_{\text{р-ля}}};$$

$$\Delta t_{\text{кип}} = \mathcal{E}_T C_m(B) = \mathcal{E}_T \frac{m_B 1000}{M_B m_{\text{р-ля}}}.$$

Коэффициентами пропорциональности служат соответственно криоскопическая (K_T) и эбуллиоскопическая (\mathcal{E}_T) константы растворителя.

Для воды: $K_T^{\text{H}_2\text{O}} = 1,86 \text{ К} \cdot \text{кг/моль}$; $\mathcal{E}_T^{\text{H}_2\text{O}} = 0,52 \text{ К} \cdot \text{кг/моль}$.

6.2. Осмотическое давление

Самопроизвольный переход растворителя через полупроницаемую перегородку, разделяющую раствор и растворитель или два раствора с различной концентрацией растворенного вещества, называется осмосом.

Полупроницаемая перегородка – это тонкая пленка, так называемая «мембрана», искусственного или естественного происхождения с мельчайшими порами, размеры которых позволяют проникать через нее небольшим молекулам растворителя, но не позволяют проникать крупным молекулам растворенного вещества.

Молекулы растворителя самопроизвольно проникают (диффундируют) из менее концентрированного раствора в более концентрированный, тем самым, разбавляя его. Количественно осмос характеризуется осмотическим давлением, равным силе, приходящейся на единицу площади поверхности, и заставляющей молекулы растворителя проникать через полупроницаемую перегородку.

Осмотическое давление возрастает с увеличением концентрации растворенного вещества и температуры согласно закону Вант-Гоффа:

$$\pi = C_B RT = \frac{n_B}{M_B \cdot V_{p-ра}} RT,$$

где π - осмотическое давление, кПа;

C_B - молярная концентрация вещества, моль/л;

$V_{p-ра}$ - объем раствора, л;

T - температура, К;

R - универсальная газовая постоянная ($8,314 \text{ л} \cdot \text{кПа} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$).

6.3. Особенности физико-химических свойств растворов электролитов

Наблюдаемые значения физико-химических параметров для растворов электролитов (соли, щелочи, кислоты) отличаются от рассчитанных на основании концентраций веществ. Это связано со способностью электролитов распадаться (диссоциировать) на ионы в водных растворах, вследствие чего общее число частиц растворенного вещества в растворе увеличивается. Способность вещества к диссоциации количественно характеризуется степенью диссоциации. Степень диссоциации (α) - это отношение числа продиссоциировавших молекул к общему числу молекул, введенных в раствор.

Значение степени диссоциации сильных электролитов, определяемые по данным измерения электропроводности растворов, называются *кажущимися*. Из-за притяжения разноименно заряженных гидратированных ионов, кажущаяся степень диссоциации электролита меньше его истинного значения. Число ионов, вычисляемое по данным электропроводности, также меньше их истинного значения.

Число ионов, полученное по данным электропроводности, называется изотоническим коэффициентом и обозначается i .

Изотонический коэффициент связан с кажущейся степенью диссоциации сильного электролита соотношением:

$$\alpha = \frac{i-1}{k-1}, \text{ отсюда } i = \alpha(k-1)+1,$$

где k - суммарное число ионов, на которые диссоциирует одна молекула электролита. Для NaCl - $k=2$; CaCl_2 - $k=3$; $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ - $k=5$ и т.д.

Поскольку физико-химические свойства растворов зависят от концентрации частиц растворенного вещества, в расчетные формулы физико-химических свойств электролитов вводится изотонический коэффициент, позволяющий учесть диссоциацию молекул.

Для электролитов:

$$\Delta p = p_0 \cdot \chi_B = p_0 \frac{i n_B}{i n_B + n_{p-ля}};$$

$$p = p_0 \cdot \chi_{p-ля} = p_0 \frac{n_{p-ля}}{n_{p-ля} + i n_B};$$

$$\Delta t_{зам.} = i K_T C_m(B);$$

$$\Delta t_{кип.} = i \Delta_T C_m(B);$$

$$\pi = i C_B R T,$$

где все обозначения аналогичны обозначениям для неэлектролитов.

Примеры решения задач

Уровень А

1. Как влияет на температуру кипения и давление пара над раствором повышение концентрации растворенного нелетучего вещества.

- а) понижает температуру кипения и понижает давление пара;
- б) повышает температуру кипения и повышает давление пара;
- в) повышает температуру кипения и понижает давление пара;
- г) понижает температуру кипения и повышает давление пара.

Решение

Согласно 1-му из закону Рауля, температура кипения раствора выше температуры кипения растворителя, поэтому повышение концентрации растворенного нелетучего вещества повышает температуру кипения раствора.

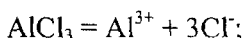
По закону Рауля понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором нелетучего вещества пропорционально его молярной доле, следовательно повышение концентрации растворенного нелетучего вещества понижает давление пара растворителя над раствором.

Ответ: в) повышает температуру кипения и понижает давление пара.

2. Указать правильное значение изотонического коэффициента раствора хлорида алюминия, если кажущаяся степень диссоциации его равна 0,8.

а) 1,4; б) 2,4; в) 3,4; г) 4,4.

Решение



$$k=4;$$

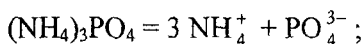
$$i = \alpha(k-1)+1 = 0,8(4-1)+1 = 3,4.$$

Ответ: в) 3,4.

3. Указать правильное значение кажущейся степени диссоциации раствора ортофосфата аммония, если его изотонический коэффициент в растворе равен 3,7.

а) 0,6; б) 0,7; в) 0,8; г) 0,9.

Решение



$$k=4;$$

$$\alpha = \frac{i-1}{k-1} = \frac{3,7-1}{4-1} = 0,9.$$

Ответ: г) 0,9.

Уровень В

1. Вычислить температуры кипения и замерзания водного раствора, содержащего 0,1 моль сахарозы ($C_{12}H_{22}O_{11}$) в 1000г раствора.

$$\mathcal{E}_T^{H_2O} = 0,52 \text{ кг}\cdot\text{К/моль}; \quad K_T^{H_2O} = 1,86 \text{ кг}\cdot\text{К/моль}.$$

Дано:

$$n_{C_{12}H_{22}O_{11}} = 0,1 \text{ моль}$$

$$m_{\text{р-ра}} = 1000 \text{ г}$$

$$\mathcal{E}_T^{H_2O} = 0,52 \text{ кг}\cdot\text{К/моль}$$

$$K_T^{H_2O} = 1,86 \text{ кг}\cdot\text{К/моль}$$

$t_{\text{кип р-ра}} - ?$

$t_{\text{зам р-ра}} - ?$

Решение

$$t_{\text{кип р-ра}} = 100^{\circ}\text{C} + \Delta t_{\text{кип}};$$

$$t_{\text{зам р-ра}} = 0^{\circ}\text{C} - \Delta t_{\text{зам}};$$

$$\Delta t_{\text{кип}} = \mathcal{E}_T^{H_2O} \cdot C_m(C_{12}H_{22}O_{11});$$

$$\Delta t_{\text{зам}} = K_T^{H_2O} \cdot C_m(C_{12}H_{22}O_{11}).$$

$C_m(C_{12}H_{22}O_{11})$ – моляльность сахарозы в растворе, моль/кг.

$$C_m(C_{12}H_{22}O_{11}) = \frac{n_{C_{12}H_{22}O_{11}} \cdot 1000}{m_{H_2O}},$$

где $n_{C_{12}H_{22}O_{11}}$ – количество растворенной сахарозы, моль.

$$m_{H_2O} = m_{p-ра} - m_{C_{12}H_{22}O_{11}};$$

$$m_{C_{12}H_{22}O_{11}} = n_{C_{12}H_{22}O_{11}} \cdot M_{C_{12}H_{22}O_{11}};$$

$$C_m(C_{12}H_{22}O_{11}) = \frac{0,1 \cdot 1000}{1000 - 0,1 \cdot M_{C_{12}H_{22}O_{11}}} = \frac{0,1 \cdot 1000}{1000 - 0,1 \cdot 342} = 0,10 \text{ моль/кг},$$

где $M_{C_{12}H_{22}O_{11}} = 342 \text{ г/моль};$

$$\Delta t_{\text{кип}} = 0,52 \cdot 0,10 = 0,052^\circ\text{C};$$

$$t_{\text{кип } p-ра} = 100^\circ\text{C} + 0,052^\circ\text{C} = 100,052^\circ\text{C};$$

$$\Delta t_{\text{зам}} = 1,86 \cdot 0,10 = 0,186^\circ\text{C};$$

$$t_{\text{зам } p-ра} = 0^\circ\text{C} - 0,186^\circ\text{C} = -0,186^\circ\text{C}.$$

Ответ: $t_{\text{кип } p-ра} = 100,052^\circ\text{C};$

$t_{\text{зам } p-ра} = -0,186^\circ\text{C}.$

2. В 100 г воды содержится 2,3г неэлектролита. Раствор обладает при 25⁰С осмотическим давлением, равным 618,5кПа. Определить молярную массу вещества. Плотность раствора принять равной 1 г/см³.

Дано:

$$m_B = 2,3 \text{ г}$$

$$t = 25^\circ\text{C}$$

$$m_{H_2O} = 100 \text{ г}$$

$$\pi = 618,5 \text{ кПа}$$

$$\rho_{p-ра} = 1 \text{ г/см}^3$$

M - ?

Решение

$$\pi = C_B \cdot R \cdot T;$$

$$R = 8,314 \text{ л} \cdot \text{кПа} / (\text{моль} \cdot \text{К});$$

C_B - молярная концентрация вещества, моль/л. ;

$$V_{\text{р-ра}} = m_{\text{р-ра}} / \rho_{\text{р-ра}} = (m_B + m_{\text{H}_2\text{O}}) / \rho_{\text{р-ра}};$$

$$C_B = \frac{m_B}{M_B \cdot V_{\text{р-ра}}},$$

где m_B – масса растворенного вещества, г

M_B – молярная масса растворенного вещества, г/моль.

$$\pi = \frac{m_B}{M_B \cdot V_{\text{р-ра}}} \cdot R \cdot T;$$

$$V_{\text{р-ра}} = \frac{m_{\text{р-ра}}}{\rho_{\text{р-ра}}} = \frac{100 + 2,3}{1} = 102,3 \text{ см}^3 = 0,102 \text{ л};$$

$$M_B = \frac{m_B \cdot R \cdot T}{\pi \cdot V_{\text{р-ра}}} = \frac{2,3 \cdot 8,314 \cdot 298}{618,5 \cdot 0,102} = 90,06 \text{ г/моль}.$$

Ответ: молярная масса растворенного вещества равна 90,06 г/моль.

3. Определить давление насыщенного пара над 5%-ным раствором хлорида кальция при 301К, если давление насыщенного водяного пара над водой при этой температуре равно 3,78 кПа. Кажущаяся степень диссоциации хлорида кальция 0,85.

Дано:

$$\omega_{\text{CaCl}_2} = 5\%$$

$$T = 301\text{K}$$

$$\alpha = 0,85$$

$$P_0 = 3,78 \text{ кПа}$$

$P - ?$

Решение

Давление насыщенного пара над раствором электролита равно:

$$P = P_0 \cdot \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{in_{\text{CaCl}_2} + n_{\text{H}_2\text{O}}} = P_0 \cdot \frac{\frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}}}{i \frac{m_{\text{CaCl}_2}}{M_{\text{CaCl}_2}} + \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}}}$$

где $n_{\text{H}_2\text{O}}$ - количество воды, моль,

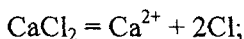
n_{CaCl_2} - количество CaCl_2 , моль,

i - изотонический коэффициент.

$$\alpha = \frac{i-1}{k-1}; \quad i = \alpha(k-1)+1,$$

где α - кажущаяся степень диссоциации CaCl_2 ;

k - общее количество ионов, образующихся при полной диссоциации одной молекулы CaCl_2 .



$$k = 3;$$

$$i = 0,85(3-1)+1 = 2,7.$$

В 100 г 5%-го раствора содержится 5 г хлорида кальция и 95 г воды.

$$m_{\text{CaCl}_2} = 5 \text{ г}; \quad M_{\text{CaCl}_2} = 111 \text{ г/моль};$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = 95 \text{ г}; \quad M_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \text{ г/моль};$$

$$P = 3,78 \frac{\frac{95}{18}}{2,7 \cdot \frac{5}{111} + \frac{95}{18}} = 3,75 \text{ кПа.}$$

Ответ: давление насыщенного пара над раствором равно 3,75 кПа.

Задачи

Уровень А

6.1. Как влияет на температуру кипения и температуру замерзания повышение концентрации растворенного нелетучего неэлектролита?

а) повышает температуру кипения и понижает температуру замерзания;

б) понижает температуру кипения и повышает температуру замерзания;

в) обе температуры повышаются;

г) обе температуры понижаются.

6.2. Чему пропорционально осмотическое давление раствора?

а) молярной доле растворенного вещества;

б) молярной концентрации растворенного вещества;

в) массовой доле растворенного вещества;

г) моляльности растворенного вещества.

6.3. Указать правильное значение изотонического коэффициента раствора нитрата натрия, если кажущаяся степень диссоциации его равна 0,9. Ответ подтвердить расчетом.

а) 0,9; б) 1,9; в) 2,9; г) 3,9.

6.4. Как влияет на давление пара над раствором и осмотическое давление повышение концентрации растворенного нелетучего неэлектролита?

- а) увеличивает давление пара и уменьшает осмотическое давление;
- б) уменьшает давление пара и увеличивает осмотическое давление;
- в) оба увеличиваются;
- г) оба уменьшаются.

6.5. Что является коэффициентом пропорциональности в формуле для вычисления повышения температуры кипения раствора?

- а) криоскопическая постоянная растворителя;
- б) эбуллиоскопическая постоянная растворителя;
- в) универсальная газовая постоянная;
- г) давление пара чистого растворителя.

6.6. Указать правильное значение изотонического коэффициента раствора хлорида кальция, если кажущаяся степень диссоциации его равна 0,85. Ответ подтвердить расчетом.

- а) 0,7; б) 1,7; в) 2,7; г) 3,7.

6.7. Чему пропорционально понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором?

- а) молярной доле растворенного вещества;
- б) молярной концентрации растворенного вещества;
- в) массовой доле растворенного вещества;
- г) моляльности растворенного вещества.

6.8. Что является коэффициентом пропорциональности в формуле для вычисления понижения температуры замерзания раствора?

- а) криоскопическая постоянная растворителя;
- б) эбуллиоскопическая постоянная растворителя;
- в) универсальная газовая постоянная;
- г) давление пара чистого растворителя.

6.9. Указать правильное значение изотонического коэффициента раствора бромида алюминия, если кажущаяся степень диссоциации его равна 0,7. Ответ подтвердить расчетом.

- а) 0,1; б) 1,1; в) 2,1; г) 3,1.

6.10. Чему пропорционально понижение температуры замерзания раствора нелетучего неэлектролита?

- а) молярной доле растворенного вещества;
- б) молярной концентрации растворенного вещества;
- в) массовой доле растворенного вещества;
- г) моляльности растворенного вещества.

6.11. Что входит в качестве постоянной величины в формулу для вычисления осмотического давления?

- а) криоскопическая постоянная растворителя;
- б) эбуллиоскопическая постоянная растворителя;
- в) универсальная газовая постоянная;
- г) давление пара чистого растворителя.

6.12. Указать правильное значение кажущейся степени диссоциации раствора иодида калия, если его изотонический коэффициент в растворе равен 1,8. Ответ подтвердить расчетом.

- а) 0,6; б) 0,7; в) 0,8; г) 0,9.

6.13. Чему пропорционально повышение температуры кипения раствора нелетучего неэлектролита?

- а) молярной доле растворенного вещества;
- б) молярной концентрации растворенного вещества;
- в) массовой доле растворенного вещества;
- г) моляльности растворенного вещества.

6.14. Что входит в качестве постоянной величины в формулу для вычисления понижения давления насыщенного пара растворителя над раствором?

- а) криоскопическая постоянная растворителя;
- б) эбуллиоскопическая постоянная растворителя;
- в) универсальная газовая постоянная;
- г) давление пара чистого растворителя.

6.15. Указать правильное значение кажущейся степени диссоциации раствора нитрата бария, если его изотонический коэффициент в растворе равен 2,9. Ответ подтвердить расчетом.

- а) 0,65; б) 0,75; в) 0,85; г) 0,95.

6.16. Указать правильное значение кажущейся степени диссоциации раствора ортофосфата лития, если его изотонический коэффициент в растворе равен 3,7. Ответ подтвердить расчетом.

- а) 0,6; б) 0,7; в) 0,8; г) 0,9.

Уровень В

6.17. Вычислить температуры кипения и замерзания раствора, содержащего 0,03 моль сахарозы ($C_{12}H_{22}O_{11}$) в 800 г раствора.

$$\Delta T_{\text{H}_2\text{O}} = 0,52 \frac{\text{кг} \cdot \text{K}}{\text{моль}};$$

$$K_{\text{T H}_2\text{O}} = 1,86 \frac{\text{кг} \cdot \text{K}}{\text{моль}}.$$

6.18. В 120 г воды содержится 2,6 г неэлектролита. Раствор обладает при 298К осмотическим давлением 628,5 кПа. Определить молярную массу неэлектролита. Плотность раствора равна 1,05 г/см³.

6.19. Определить давление насыщенного пара над 2%-м раствором хлорида магния при 301К, если давление насыщенного пара над водой при этой температуре равно 3,78 кПа. Кажущаяся степень диссоциации хлорида магния равна 0,9.

6.20. Вычислить температуры кипения и замерзания раствора, содержащего 0,05 моль глюкозы (C₆H₁₂O₆) в 400 г. раствора.

$$\Delta_T^{\text{H}_2\text{O}} = 0,52 \frac{\text{кг} \cdot \text{К}}{\text{моль}}; \quad K_T^{\text{H}_2\text{O}} = 1,86 \frac{\text{кг} \cdot \text{К}}{\text{моль}}$$

6.21. В 5 кг воды содержится 2,5 г неэлектролита. Раствор обладает при 300К осмотическим давлением 23,0 кПа. Определить молярную массу неэлектролита. Плотность раствора равна 1 г/см³.

6.22. Определить давление насыщенного пара над 3%-м раствором хлорида никеля (II) при 305К, если давление насыщенного пара над водой при этой температуре равно 4,75 кПа. Кажущаяся степень диссоциации хлорида никеля равна 0,8.

6.23. Вычислить температуры кипения и замерзания раствора, содержащего 0,01 моль глюкозы (C₆H₁₂O₆) в 800 г. раствора.

$$\Delta_T^{\text{H}_2\text{O}} = 0,52 \frac{\text{кг} \cdot \text{К}}{\text{моль}}; \quad K_T^{\text{H}_2\text{O}} = 1,86 \frac{\text{кг} \cdot \text{К}}{\text{моль}}$$

6.24. В 500 г воды содержится 2 г неэлектролита. Раствор обладает при 0⁰С осмотическим давлением 510 кПа. Определить молярную массу неэлектролита. Плотность раствора равна 1,0 г/см³.

6.25. Определить давление насыщенного пара над 1%-м раствором нитрата алюминия при 307К, если давление насыщенного пара над водой при этой температуре равно 5,318 кПа. Кажущаяся степень диссоциации нитрата алюминия равна 0,85.

6.26. Вычислить температуры кипения и замерзания раствора, содержащего 0,05 моль глюкозы (C₆H₁₂O₆) в 700 г раствора.

$$\Delta_T^{\text{H}_2\text{O}} = 0,52 \frac{\text{кг} \cdot \text{К}}{\text{моль}}; \quad K_T^{\text{H}_2\text{O}} = 1,86 \frac{\text{кг} \cdot \text{К}}{\text{моль}}$$

6.27. В 1,4 кг воды содержится 6,3 г неэлектролита. Раствор обладает при 0°C осмотическим давлением равным 567 кПа. Определить молярную массу вещества. Плотность раствора принять равной 1 г/см³.

6.28. Определить давление насыщенного пара над 1,5%-м раствором хлорида кальция при 311К, если давление насыщенного пара над водой при этой температуре равно 6,62 кПа. Кажущаяся степень диссоциации хлорида кальция равна 0,85.

6.29. Вычислить температуры кипения и замерзания водного раствора, содержащего 0,02 моль глицерина (C₃H₈O₃) в 500 г раствора.

$$\Delta T^{\text{H}_2\text{O}} = 0,52 \frac{\text{кг} \cdot \text{К}}{\text{моль}}; \quad K_T^{\text{H}_2\text{O}} = 1,86 \frac{\text{кг} \cdot \text{К}}{\text{моль}}.$$

6.30. В 1 кг воды содержится 3,2 г неэлектролита. Раствор обладает при 20°C осмотическим давлением, равным 242 кПа. Определить молярную массу вещества. Плотность раствора принять равной 1 г/см³.

6.31. Определить давление насыщенного пара над 2,5%-м раствором хлорида алюминия при 323К, если давление насыщенного пара над водой при этой температуре равно 12,33 кПа. Кажущаяся степень диссоциации хлорида алюминия равна 0,8.

6.32. Вычислить температуры кипения и замерзания раствора, содержащего 0,03 моль сахарозы (C₁₂H₂₂O₁₁) в 800 г раствора.

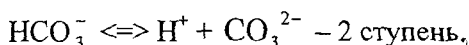
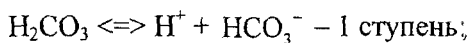
$$\Delta T^{\text{H}_2\text{O}} = 0,52 \frac{\text{кг} \cdot \text{К}}{\text{моль}}; \quad K_T^{\text{H}_2\text{O}} = 1,86 \frac{\text{кг} \cdot \text{К}}{\text{моль}}.$$

7. РАСТВОРЫ СИЛЬНЫХ И СЛАБЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

7.1. Диссоциация электролитов

При растворении электролитов в полярных растворителях они в различной степени распадаются на катионы и анионы. Этот процесс называется электролитической диссоциацией.

Электролиты, диссоциирующие не полностью называются слабыми. К ним относятся вода, гидроксид аммония, труднорастворимые гидроксиды, минеральные кислоты (H_2CO_3 , H_2S , HCN , HNO_2 , H_2SiO_3 , H_3BO_3 , HClO , H_3AsO_3) и почти все органические кислоты (CH_3COOH , HCOOH). В растворах слабых электролитов устанавливается следующее равновесие:



тогда: первое равновесие (диссоциация по первой ступени) характеризуется первой константой диссоциации:

$$K_{1(\text{H}_2\text{CO}_3)} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4,5 \cdot 10^{-7},$$

а второе – (диссоциация по второй ступени) – второй константой диссоциации:

$$K_{2(\text{H}_2\text{CO}_3)} = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4,7 \cdot 10^{-11}.$$

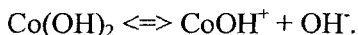
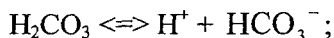
Суммарной реакции диссоциации: $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ отвечает суммарная константа равновесия:

$$K_{(\text{H}_2\text{CO}_3)} = \frac{[\text{H}^+]^2[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]},$$

$$\text{или } K_{(\text{H}_2\text{CO}_3)} = K_{1(\text{H}_2\text{CO}_3)} \cdot K_{2(\text{H}_2\text{CO}_3)} = 2.1 \cdot 10^{-17}.$$

Константа диссоциации слабых электролитов по первой ступени всегда значительно больше константы диссоциации по второй ступени: $K_1 \gg K_2$, поэтому диссоциация многоосновных кислот и многокислотных оснований – процесс равновесный и записывают его обычно только по первой ступени.

Например:



Для слабых электролитов:

$$K = \frac{\alpha^2 \cdot C_B}{1 - \alpha}, \quad (7.1)$$

где: C_B - молярная концентрация электролита, моль/л

α – степень диссоциации электролита – отношение числа его молекул, распавшихся на ионы к общему числу молекул электролита в растворе.

Для электролитов, у которых $\alpha \ll 1$, $K = \alpha^2 C_B$, тогда

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C_B}}. \quad (7.2)$$

Константы диссоциации слабых электролитов – величины табличные (табл. 7.1)

Таблица 7.1

Константы диссоциации некоторых слабых электролитов в водных растворах при 25°С

Электролит		Константа диссоциации
Название	Формула	
1	2	3
Азотистая кислота	HNO_2	$4,0 \cdot 10^{-4}$
Уксусная кислота	CH_3COOH	$1,8 \cdot 10^{-5}$

1	2	3
Бромноватистая кислота	H ₂ OBr	$2,06 \cdot 10^{-9}$
Хлорноватистая кислота	H ₂ OCl	$5,0 \cdot 10^{-8}$
Циановодородная кислота	HCN	$7,9 \cdot 10^{-10}$
Гидроксид аммония	NH ₄ OH	$6,3 \cdot 10^{-5}$

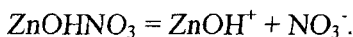
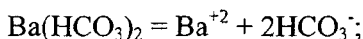
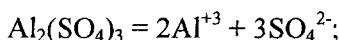
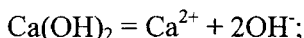
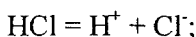
Электролиты, практически полностью диссоциирующие в воде, называются сильными электролитами (табл. 7.2).

Таблица 7.2

Сильные электролиты

1. Кислоты
HCl, HBr, HI, HNO ₃ , H ₂ SO ₄ , HMnO ₄ , HClO ₄ и др.
2. Основания (гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов)
LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH, Ca(OH) ₂ , Sr(OH) ₂ , Ba(OH) ₂
3. Соли
Все растворимые соли, кроме: CdCl ₂ , HgCl ₂ , Fe(CNS) ₃ , Pb(CH ₃ COO) ₂

Например:



Концентрация ионов, образующихся при диссоциации сильных и слабых электролитов рассчитывается по уравнению:

$$C_{\text{иона}} = C_{\text{эл-та}} \cdot \alpha \cdot n_{\text{иона}}, \quad (7.3)$$

где $C_{\text{эл-та}}$ — молярная концентрация электролита, моль/л;

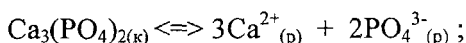
α - степень диссоциации электролита (для разбавленных растворов сильных электролитов $\alpha=1$, а для слабых электролитов α определяется по уравнению 7.2).

$n_{\text{иона}}$ - число ионов данного вида образующихся при полной диссоциации одной молекулы электролита.

7.2. Произведение растворимости

Равновесие в насыщенном растворе малорастворимого электролита устанавливается между его осадком и перешедшими в раствор ионами:

Например:



тогда

$$K_{\text{с}} = [\text{Ca}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2 = \text{ПР}_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2}.$$

Таким образом, произведение концентрации (ПР) есть произведение концентраций ионов малорастворимого электролита, в его насыщенном растворе, в степенях их стехиометрических коэффициентов, ПР есть величина постоянная при данной температуре.

7.3. Ионное произведение воды. Водородный показатель

Вода, являясь слабым электролитом, в незначительной степени диссоциирует:



$$K_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1.8 \cdot 10^{-16} (T = 25^\circ\text{C}),$$

принимая концентрацию недиссоциированных молекул воды постоянной (55,55 моль/л),

получаем $[H^+] \cdot [OH^-] = K_{H_2O} \cdot [H_2O]$ и обозначая $K_{H_2O} \cdot [H_2O] = K_B$, получим $[H^+] \cdot [OH^-] = K_B$, где K_B – ионное произведение воды.

$$K_B = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,55 = 10^{-14}, \text{ моль}^2 \cdot \text{л}^{-2} \text{ (при } 25^\circ\text{C)};$$

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Кислотность или щелочность раствора можно выразить с помощью водородного показателя.

$$pH = -\lg C_{H^+}; \quad pOH = -\lg C_{OH^-}; \quad pH + pOH = 14, \text{ тогда};$$

$$pH = 7; \quad C_{H^+} = 10^{-7} \text{ моль/л - нейтральный раствор};$$

$$pH < 7; \quad C_{H^+} > 10^{-7} \text{ моль/л - кислый раствор};$$

$$pH > 7; \quad C_{H^+} < 10^{-7} \text{ моль/л - щелочной раствор.}$$

Примеры решения задач

Уровень А

1. Указать пару правильных выражений ПР для следующих соединений: $PbCl_2$ и Ag_2SO_4 .

$$\text{а) ПР}_{PbCl_2} = [Pb^{2+}] \cdot [Cl^-]^2; \quad \text{ПР}_{Ag_2SO_4} = [Ag^+] \cdot [SO_4^{2-}]^2;$$

$$\text{б) ПР}_{PbCl_2} = [Pb^{2+}]^2 \cdot [Cl^-]^2; \quad \text{ПР}_{Ag_2SO_4} = [Ag^+]^2 \cdot [SO_4^{2-}];$$

$$\text{в) ПР}_{PbCl_2} = [Pb^{2+}] \cdot [Cl^-]^2; \quad \text{ПР}_{Ag_2SO_4} = [Ag^+]^2 \cdot [SO_4^{2-}];$$

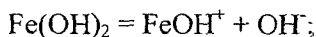
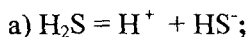
$$\text{г) ПР}_{PbCl_2} = [Pb^{2+}]^2 \cdot [Cl^-]; \quad \text{ПР}_{Ag_2SO_4} = [Ag^+] \cdot [SO_4^{2-}]^2.$$

Решение

См. раздел 7.2.

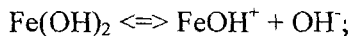
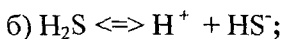
$$\text{Ответ: в) ПР}_{PbCl_2} = [Pb^{2+}] \cdot [Cl^-]^2; \quad \text{ПР}_{Ag_2SO_4} = [Ag^+]^2 \cdot [SO_4^{2-}].$$

2. Указать пару правильных уравнений диссоциации и выражений констант диссоциации для следующих соединений: H_2S , $\text{Fe}(\text{OH})_2$.



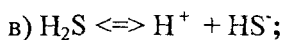
$$K_{1(\text{H}_2\text{S})} = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]}$$

$$K_{1(\text{Fe}(\text{OH})_2)} = \frac{[\text{FeOH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{Fe}(\text{OH})_2]}$$



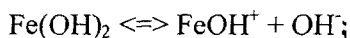
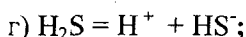
$$K_{1(\text{H}_2\text{S})} = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]}$$

$$K_{1(\text{Fe}(\text{OH})_2)} = \frac{[\text{FeOH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{Fe}(\text{OH})_2]}$$



$$K_{1(\text{H}_2\text{S})} = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]}$$

$$K_{1(\text{Fe}(\text{OH})_2)} = \frac{[\text{FeOH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{Fe}(\text{OH})_2]}$$



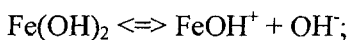
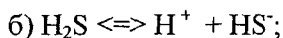
$$K_{1(\text{H}_2\text{S})} = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]}$$

$$K_{1(\text{Fe}(\text{OH})_2)} = \frac{[\text{FeOH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{Fe}(\text{OH})_2]}$$

Решение

Так как, H_2S и $\text{Fe}(\text{OH})_2$ – слабые электролиты, то их диссоциация протекает равновесно по первой ступени (см. раздел 7.1).

Ответ:



$$K_{1(\text{H}_2\text{S})} = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]}$$

$$K_{1(\text{Fe}(\text{OH})_2)} = \frac{[\text{FeOH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{Fe}(\text{OH})_2]}$$

3. Указать ряд в котором водные растворы всех соединений являются сильными электролитами:

- а) $\text{Al}(\text{OH})_3$; HCl ; Na_2SO_4 ;
- б) H_2CO_3 ; CaCO_3 ; NaCl ;
- в) HCl ; AgNO_3 ; ZnCl_2 ;
- г) NaOH ; H_2S ; KNO_3 .

Решение

См. табл. 7.2.

Ответ: в) HCl ; AgNO_3 ; ZnCl_2 .

Уровень В

1. Вычислить pH следующих водных растворов:

- а) 0,02 М HCl ;
- б) 0,2 М KOH .

Дано: $C_{\text{HCl}} = 0,02 \text{ М}$ $C_{\text{KOH}} = 0,2 \text{ М}$
pH - ? pH - ?

Решение



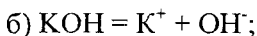
$$C_{\text{H}^+} = C_{\text{HCl}} \cdot \alpha \cdot n_{\text{H}^+},$$

HCl – сильный электролит, $\alpha = 1$;

n_{H^+} – число H^+ , образовавшихся при диссоциации одной молекулы

HCl , $n_{\text{H}^+} = 1$, тогда $C_{\text{H}^+} = C_{\text{HCl}} = 0,02 \text{ моль/л} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$.

$$pH = -\lg 2 \cdot 10^{-2} = -0,3 + 2 = 1,7.$$



$$pH = 14 - pOH; \quad pOH = -\lg C_{\text{OH}^-};$$

$$C_{\text{OH}^-} = C_{\text{KOH}} \cdot \alpha \cdot n_{\text{OH}^-}.$$

KOH - сильный электролит, $\alpha = 1$,

n_{OH^-} - число OH^- , образовавшихся при диссоциации одной молекулы KOH, $n_{\text{OH}^-} = 1$, тогда $C_{\text{OH}^-} = C_{\text{KOH}} = 2 \cdot 10^{-1}$ моль/л;
 $pOH = -\lg 2 \cdot 10^{-1} = 0,7$;

$$pH = 14 - 0,7 = 13,3.$$

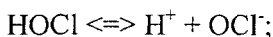
Ответ: pH 0,02 M HCl равно 1,7;

pH 0,2 M KOH равно 13,3.

2. Вычислить pH 0,05 M водного раствора хлорноватистой кислоты (HOCl).

Дано: $C_{\text{HOCl}} = 0,05 \text{ M}$
pH - ?

Решение:



HOCl - слабый электролит;

$$pH = -\lg C_{\text{H}^+}; \quad C_{\text{H}^+} = C_{\text{HOCl}} \cdot \alpha \cdot n_{\text{H}^+},$$

n_{H^+} - число H^+ образовавшихся при диссоциации одной молекулы HOCl, $n_{\text{H}^+} = 1$.

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{НОСІ}}}{C_{\text{НОСІ}}}},$$

$K_{\text{НОСІ}}$ - константа диссоциации НОСІ (табл. 7.1):

$$K_{\text{НОСІ}} = 5,0 \cdot 10^{-8}, \text{ тогда}$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{5,0 \cdot 10^{-8}}{5 \cdot 10^{-2}}} = 10^{-3}.$$

$$C_{\text{H}^+} = 5 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-3} \cdot 1 = 5,0 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л,}$$

тогда

$$\text{pH} = -\lg 5,0 \cdot 10^{-5} = 4,3.$$

Ответ: pH 0,05 М НОСІ равно 4,3.

3. Определить произведение растворимости MgF_2 , если его растворимость в воде при 25°C равна $1,17 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Дано: $C_{\text{MgF}_2} = 1,17 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$
$\text{ПР}_{\text{MgF}_2} - ?$

Решение:



$$[\text{Mg}^{2+}] = C_{\text{MgF}_2} \cdot \alpha \cdot n_{\text{Mg}^{2+}}; \quad [\text{F}^-] = C_{\text{MgF}_2} \cdot \alpha \cdot n_{\text{F}^-}.$$

MgF_2 - сильный электролит, $\alpha = 1$.

Диссоциация MgF_2 протекает по вышеприведенному уравнению:

$$n_{Mg^{2+}} = 1; \quad n_{F^-} = 2.$$

$$[Mg^{2+}] = 1,17 \cdot 10^{-3} \cdot 1 \cdot 1 = 1,17 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л};$$

$$[F^-] = 1,17 \cdot 10^{-3} \cdot 1 \cdot 2 = 2,34 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}.$$

Тогда

$$PP_{MgF_2} = 1,17 \cdot 10^{-3} \cdot (2,34 \cdot 10^{-3})^2 = 6,41 \cdot 10^{-9}.$$

Ответ: $PP_{MgF_2} = 6,41 \cdot 10^{-9}$.

Задачи

Уровень А

7.1. Указать пару правильных выражений PP для следующих соединений: $AuCl_3$ и Ag_2S .

а) $PP_{AuCl_3} = [Au^{3+}] \cdot [Cl^-]^3$;

$PP_{Ag_2S} = [Ag^+]^2 \cdot [S^{2-}]$;

б) $PP_{AuCl_3} = [Au^{3+}]^3 \cdot [Cl^-]$;

$PP_{Ag_2S} = [Ag^+]^2 \cdot [S^{2-}]^2$;

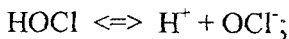
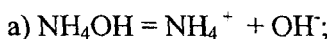
в) $PP_{AuCl_3} = [Au^{3+}] \cdot [Cl^-]$;

$PP_{Ag_2S} = [Ag^+] \cdot [S^{2-}]^2$;

г) $PP_{AuCl_3} = [Au^{3+}]^3 \cdot [Cl^-]^3$;

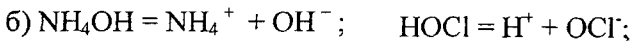
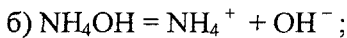
$PP_{Ag_2S} = [Ag^+] \cdot [S^{2-}]$.

7.2. Указать пару правильных уравнений диссоциации и выражений констант диссоциации для следующих соединений: NH_4OH , $HOCl$.

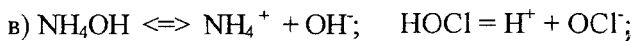


$$K_{NH_4OH} = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]}$$

$$K_{HOCl} = \frac{[H^+][OCl^-]}{[HOCl]}$$



$$K_{\text{NH}_4\text{OH}} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}; \quad K_{\text{HOCl}} = \frac{[\text{H}^+][\text{OCl}^-]}{[\text{HOCl}]}$$

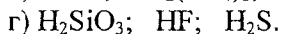
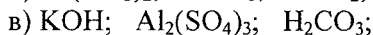
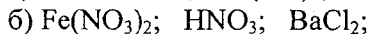


$$K_{\text{NH}_4\text{OH}} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}; \quad K_{\text{HOCl}} = \frac{[\text{H}^+][\text{OCl}^-]}{[\text{HOCl}]}$$



$$K_{\text{NH}_4\text{OH}} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}; \quad K_{\text{HOCl}} = \frac{[\text{H}^+][\text{OCl}^-]}{[\text{HOCl}]}$$

7.3. Указать ряд, в котором водные растворы всех соединений являются сильными электролитами:



7.4. Указать пару правильных выражений ПР для следующих соединений: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и Fe_2S_3 .

а) $\text{ПР}_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = [\text{Ca}^{2+}]^3 \cdot [\text{PO}_4^{2-}]^2$; $\text{ПР}_{\text{Fe}_2\text{S}_3} = [\text{Fe}^{2+}]^2 \cdot [\text{S}^{2-}]^3$

б) $\text{ПР}_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{PO}_4^{2-}]^2$; $\text{ПР}_{\text{Fe}_2\text{S}_3} = [\text{Fe}^{2+}]^2 \cdot [\text{S}^{2-}]$

в) $\text{ПР}_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = [\text{Ca}^{2+}]^3 \cdot [\text{PO}_4^{2-}]$; $\text{ПР}_{\text{Fe}_2\text{S}_3} = [\text{Fe}^{2+}]^3 \cdot [\text{S}^{2-}]^2$

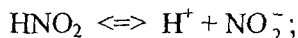
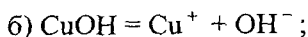
г) $\text{ПР}_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{PO}_4^{2-}]^2$; $\text{ПР}_{\text{Fe}_2\text{S}_3} = [\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{S}^{2-}]^3$

7.5. Указать пару правильных уравнений диссоциации и выражений констант диссоциации для следующих соединений: CuOH , HNO_2 .



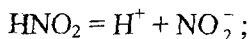
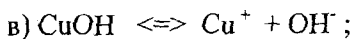
$$K_{\text{CuOH}} = \frac{[\text{Cu}^+][\text{OH}^-]}{[\text{CuOH}]^-};$$

$$K_{\text{HNO}_2} = \frac{[\text{H}^+][\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]}.$$



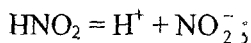
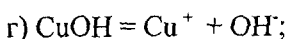
$$K_{\text{CuOH}} = \frac{[\text{Cu}^+][\text{OH}^-]}{[\text{CuOH}]};$$

$$K_{\text{HNO}_2} = \frac{[\text{H}^+][\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]}.$$



$$K_{\text{CuOH}} = \frac{[\text{Cu}^+][\text{OH}^-]}{[\text{CuOH}]};$$

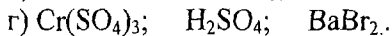
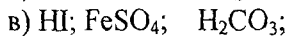
$$K_{\text{HNO}_2} = \frac{[\text{H}^+][\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]}.$$



$$K_{\text{CuOH}} = \frac{[\text{Cu}^+][\text{OH}^-]}{[\text{CuOH}]};$$

$$K_{\text{HNO}_2} = \frac{[\text{H}^+][\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]}.$$

7.6. Указать ряд, в котором водные растворы всех соединений являются сильными электролитами:



7.7. Указать пару правильных выражений ПР для следующих соединений: Ag_2S и $\text{Cr}_2(\text{SiO}_3)_3$.

а) $\text{ПР}_{\text{Ag}_2\text{S}} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{S}^{2-}];$

$\text{ПР}_{\text{Cr}_2(\text{SiO}_3)_3} = [\text{Cr}^{3+}]^2 \cdot [\text{SiO}_3^{2-}];$

б) $\text{ПР}_{\text{Ag}_2\text{S}} = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{S}^{2-}];$

$\text{ПР}_{\text{Cr}_2(\text{SiO}_3)_3} = [\text{Cr}^{3+}]^2 \cdot [\text{SiO}_3^{2-}]^3;$

в) $\text{ПР}_{\text{Ag}_2\text{S}} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{S}^{2-}]^2;$

$\text{ПР}_{\text{Cr}_2(\text{SiO}_3)_3} = [\text{Cr}^{3+}] \cdot [\text{SiO}_3^{2-}];$

г) $\text{ПР}_{\text{Ag}_2\text{S}} = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{S}^{2-}]^2;$

$\text{ПР}_{\text{Cr}_2(\text{SiO}_3)_3} = [\text{Cr}^{3+}] \cdot [\text{SiO}_3^{2-}]^3.$

7.8. Указать пару правильных уравнений диссоциации и выражений констант диссоциации для следующих соединений: H_2SO_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_2$.



$$K_{1(\text{H}_2\text{SO}_3)} = \frac{[\text{H}^+][\text{HSO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{SO}_3]}; \quad K_{1(\text{Fe}(\text{OH})_2)} = \frac{[\text{FeOH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{Fe}(\text{OH})_2]}.$$



$$K_{1(\text{H}_2\text{SO}_3)} = \frac{[\text{H}^+][\text{HSO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{SO}_3]}; \quad K_{1(\text{Fe}(\text{OH})_2)} = \frac{[\text{FeOH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{Fe}(\text{OH})_2]}.$$

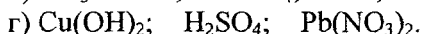
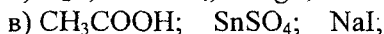
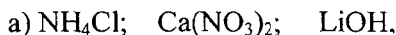


$$K_{1(\text{H}_2\text{SO}_3)} = \frac{[\text{H}^+][\text{HSO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{SO}_3]}; \quad K_{1(\text{Fe}(\text{OH})_2)} = \frac{[\text{FeOH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{Fe}(\text{OH})_2]}.$$

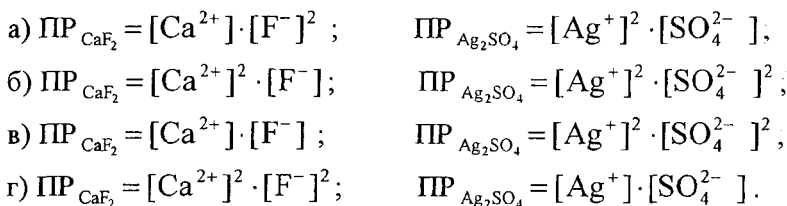


$$K_{1(\text{H}_2\text{SO}_3)} = \frac{[\text{H}^+][\text{HSO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{SO}_3]}; \quad K_{1(\text{Fe}(\text{OH})_2)} = \frac{[\text{FeOH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{Fe}(\text{OH})_2]}.$$

7.9. Указать ряд, в котором водные растворы всех соединений являются сильными электролитами:



7.10. Указать пару правильных выражений ПР для следующих соединений: CaF_2 и Ag_2SO_4 .



7.11. Указать пару правильных уравнений диссоциации и выражений констант диссоциации для следующих соединений: H_2CO_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$.



$K_{1(\text{H}_2\text{CO}_3)} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$;	$K_{1(\text{Al}(\text{OH})_3)} = \frac{[\text{Al}(\text{OH})_2^{2+}][\text{OH}^-]}{[\text{Al}(\text{OH})_3]}$.
---	---



$K_{1(\text{H}_2\text{CO}_3)} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$;	$K_{1(\text{Al}(\text{OH})_3)} = \frac{[\text{Al}(\text{OH})_2^{2+}][\text{OH}^-]}{[\text{Al}(\text{OH})_3]}$.
---	---



$K_{1(\text{H}_2\text{CO}_3)} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$;	$K_{1(\text{Al}(\text{OH})_3)} = \frac{[\text{Al}(\text{OH})_2^{2+}][\text{OH}^-]}{[\text{Al}(\text{OH})_3]}$.
---	---



$K_{1(\text{H}_2\text{CO}_3)} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$;	$K_{1(\text{Al}(\text{OH})_3)} = \frac{[\text{Al}(\text{OH})_2^{2+}][\text{OH}^-]}{[\text{Al}(\text{OH})_3]}$.
---	---

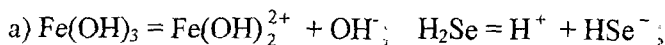
7.12. Указать ряд, в котором водные растворы всех соединений являются сильными электролитами:

- а) HCN; Ca(OH)₂; ZnI₂;
 б) HCOOH; HOCl; KI.
 в) H₂Se; Fe(OH)₃; NaNO₃.
 г) Na₂S; CrCl₃; Al(NO₃)₃.

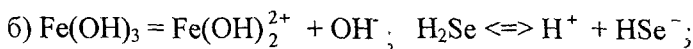
7.13. Указать пару правильных выражений ПП для следующих соединений: Ag₂CrO₄ и Fe₃(PO₄)₂.

- а) ПП Ag₂CrO₄ = [Ag⁺] · [CrO₄²⁻]²; ПП Fe₃(PO₄)₂ = [Fe²⁺]² · [PO₄³⁻]³;
 б) ПП Ag₂CrO₄ = [Ag⁺]² · [CrO₄²⁻]²; ПП Fe₃(PO₄)₂ = [Fe²⁺]² · [PO₄³⁻]²;
 в) ПП Ag₂CrO₄ = [Ag⁺] · [CrO₄²⁻]; ПП Fe₃(PO₄)₂ = [Fe²⁺]³ · [PO₄³⁻]³;
 г) ПП Ag₂CrO₄ = [Ag⁺]² · [CrO₄²⁻]; ПП Fe₃(PO₄)₂ = [Fe²⁺]³ · [PO₄³⁻]².

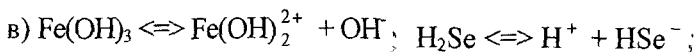
7.14. Указать пару правильных уравнений диссоциации и выражений констант диссоциации для следующих соединений: Fe(OH)₃ и H₂Se.



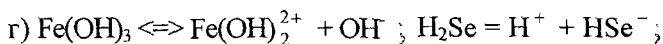
$$K_{1(\text{Fe}(\text{OH})_3)} = \frac{[\text{Fe}(\text{OH})_2^{2+}][\text{OH}^-]}{[\text{Fe}(\text{OH})_3]}; \quad K_{1(\text{H}_2\text{Se})} = \frac{[\text{H}^+][\text{HSe}^-]}{[\text{H}_2\text{Se}]}$$



$$K_{1(\text{Fe}(\text{OH})_3)} = \frac{[\text{Fe}(\text{OH})_2^{2+}][\text{OH}^-]}{[\text{Fe}(\text{OH})_3]}; \quad K_{1(\text{H}_2\text{Se})} = \frac{[\text{H}^+][\text{HSe}^-]}{[\text{H}_2\text{Se}]}$$



$$K_{1(\text{Fe}(\text{OH})_3)} = \frac{[\text{Fe}(\text{OH})_2^{2+}][\text{OH}^-]}{[\text{Fe}(\text{OH})_3]}; \quad K_{1(\text{H}_2\text{Se})} = \frac{[\text{H}^+][\text{HSe}^-]}{[\text{H}_2\text{Se}]}$$



$$K_{1(\text{Fe}(\text{OH})_3)} = \frac{[\text{Fe}(\text{OH})_2^{2+}][\text{OH}^-]}{[\text{Fe}(\text{OH})_3]}, \quad K_{1(\text{H}_2\text{Se})} = \frac{[\text{H}^+][\text{HSe}^-]}{[\text{H}_2\text{Se}]}$$

7.15. Указать ряд, в котором водные растворы всех соединений являются сильными электролитами:

- а) HNO_2 ; CuCl_2 ; Na_3PO_4 .
 б) HNO_3 ; $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$; $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$.
 в) $\text{Cr}(\text{OH})_3$; HOBr ; KCl .
 г) H_2SeO_3 ; $\text{Co}(\text{OH})_2$; Na_2CO_3 .

7.16. Указать пару правильных выражений ПП для следующих соединений: Cu_2S и BaF_2 .

- а) $\text{PP}_{\text{Cu}_2\text{S}} = [\text{Cu}^+]^2 \cdot [\text{S}^{2-}]$; $\text{PP}_{\text{BaF}_2} = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{F}^-]^2$.
 б) $\text{PP}_{\text{Cu}_2\text{S}} = [\text{Cu}^+] \cdot [\text{S}^{2-}]$; $\text{PP}_{\text{BaF}_2} = [\text{Ba}^{2+}]^2 \cdot [\text{F}^-]^2$.
 в) $\text{PP}_{\text{Cu}_2\text{S}} = [\text{Cu}^+]^2 \cdot [\text{S}^{2-}]^2$; $\text{PP}_{\text{BaF}_2} = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{F}^-]$.
 г) $\text{PP}_{\text{Cu}_2\text{S}} = [\text{Cu}^+] \cdot [\text{S}^{2-}]^2$; $\text{PP}_{\text{BaF}_2} = [\text{Ba}^{2+}]^2 \cdot [\text{F}^-]$.

Уровень В

7.17. Вычислить рН 0,1 М водного раствора уксусной кислоты (CH_3COOH).

7.18. Определить произведение растворимости PbBr_2 , если его растворимость в воде при 25°C равна $1,32 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

7.19. Вычислить рН: а) 0,02М HNO_3 ; б) 0,2М LiOH .

7.20. Вычислить рН 0,01 М водного раствора гидроксида аммония (NH_4OH).

7.21. Определить произведение растворимости Ag_2SO_4 , если его растворимость в воде при 25°C равна $1,62 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

7.22. Вычислить рН: а) 0,01М HI ; б) 0,2М NaOH .

7.23. Вычислить рН 0,1 М водного раствора бромноватистой кислоты (HOBr).

- 7.24. Определить произведение растворимости SrF_2 , если его растворимость в воде при 25°C равна $0,85 \cdot 10^{-3}$ моль/л.
- 7.25. Вычислить pH: а) $0,01\text{M HClO}_4$; б) $0,1\text{M RbOH}$.
- 7.26. Вычислить pH $0,01\text{M}$ раствора азотистой кислоты (HNO_2).
- 7.27. Определить произведение растворимости CaF_2 , если его растворимость в воде при 25°C равна $2,05 \cdot 10^{-4}$ моль/л.
- 7.28. Вычислить pH: а) $0,02\text{M HBr}$; б) $0,2\text{M CsOH}$.
- 7.29. Вычислить pH $0,02\text{M}$ раствора циановодородной кислоты (HCN).
- 7.30. Определить произведение растворимости PbI_2 , если его растворимость в воде при 25°C равна $1,26 \cdot 10^{-3}$ моль/л.
- 7.31. Вычислить pH: а) $0,02\text{M HBr}$; б) $0,2\text{M KOH}$.
- 7.32. Вычислить pH $0,1\text{ M}$ раствора хлорноватистой кислоты (HOCl).

8. ИОННО-МОЛЕКУЛЯРНЫЕ УРАВНЕНИЯ. ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ

В обменных реакциях, протекающих в растворах электролитов, наряду с недиссоциированными молекулами слабых электролитов, осадками и газами участвуют, находящиеся в растворе ионы. Поэтому механизм протекания реакций в растворе наиболее полно выражается при замене молекулярных уравнений ионно-молекулярными. В таких уравнениях слабые электролиты, малорастворимые соединения и газы записываются в молекулярной форме, а сильные электролиты в виде ионов.

Например:

а) $\text{Na}_2\text{S} + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{S}\uparrow$ - молекулярное уравнение;

$2\text{Na}^+ + \text{S}^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{Cl}^- = 2\text{Na}^+ + 2\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{S}$ - полное ионно-молекулярное уравнение;

$\text{S}^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{S}$ - сокращенное ионно-молекулярное уравнение.

б) $\text{CoSO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Co}(\text{OH})_2\downarrow$ - молекулярное уравнение;

$\text{Co}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{Na}^+ + 2\text{OH}^- = 2\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-} + \text{Co}(\text{OH})_2$ - полное ионно-молекулярное уравнение;

$\text{Co}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Co}(\text{OH})_2$ - сокращенное ионно-молекулярное уравнение.

в) $\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{KOH} = \text{K}_2\text{ZnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ - молекулярное уравнение;

$\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{K}^+ + 2\text{OH}^- = 2\text{K}^+ + \text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$ - полное ионно-молекулярное уравнение;

$\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^- = \text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$ - сокращенное ионно-молекулярное уравнение.

г) $(\text{CuOH})\text{NO}_3 + \text{HNO}_3 = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$ - молекулярное уравнение;

$\text{CuOH}^+ + \text{NO}_3^- + \text{H}^+ + \text{NO}_3^- = \text{Cu}^{2+} + 2\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$ - полное ионно-молекулярное уравнение;

$\text{CuOH}^+ + \text{H}^+ = \text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ - сокращенное ионно-молекулярное уравнение.

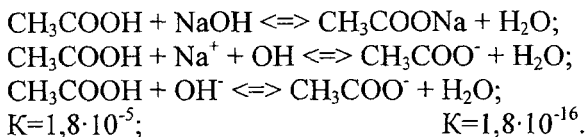
д) $\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$ - молекулярное уравнение;

$\text{CaCO}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{Cl}^- = \text{Ca}^{2+} + 2\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$ - полное ионно-молекулярное уравнение;

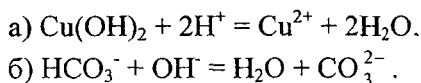
$\text{CaCO}_3 + 2\text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$ - сокращенное ионно-молекулярное уравнение.

Рассмотренные примеры показывают, что обменные реакции в растворах электролитов протекают в направлении связывания ионов, приводящего к образованию осадков, газов или слабых электролитов.

В тех случаях, когда осадки или слабые электролиты имеются как среди исходных веществ, так и среди продуктов реакции, равновесие смещается в сторону образования менее диссоциирующих веществ.

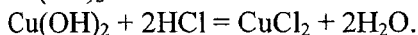
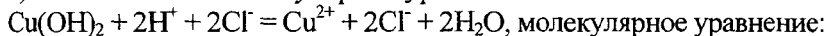


Например, составить полные ионно-молекулярные и молекулярные уравнения реакций, которые выражаются сокращенными ионно-молекулярными уравнениями:

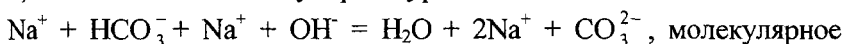


Р е ш е н и е

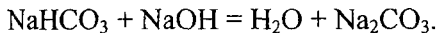
а) полное ионно-молекулярное уравнение:



б) полное ионно-молекулярное уравнение:



уравнение:



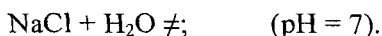
Гидролизом соли называется взаимодействие ионов растворенной соли с водой, сопровождающееся связыванием ионов воды с образованием слабодиссоциирующих продуктов и изменением рН среды.

Существуют следующие типы солей по отношению к гидролизу:

1) соль сильного основания и сильной кислоты; 2) соль сильного основания и слабой кислоты; 3) соль слабого основания и сильной кислоты; 4) соль слабого основания и слабой кислоты.

Следует учесть, что первая из них не подвергается гидролизу, так как ионы такой соли не могут связывать ионы воды с образованием

слабодиссоциирующих продуктов. Например, NaCl – соль сильного основания (NaOH) и сильной кислоты (HCl) диссоциирует в воде: $\text{NaCl} = \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$. Однако, ионы Na^+ не могут связать ионы OH^- воды, так как NaOH – сильный электролит, а ионы Cl^- не могут связать ионы H^+ воды потому что HCl – также сильный электролит. Следовательно, хлорид натрия не подвергается гидролизу:



Таким образом, гидролизу подвергаются только соли:

- а) сильного основания и слабой кислоты;
- б) слабого основания и сильной кислоты;
- в) слабого основания и слабой кислоты.

Примеры решения задач

Уровень А

1. Указать ряд правильных значений реакции среды водных растворов солей: K_2SO_3 , ZnCl_2 , $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, NaNO_3 .

а) $< 7, 7, > 7, > 7$; б) $> 7, < 7, < 7, 7$; в) $< 7, > 7, < 7, 7$; г) $> 7, > 7, < 7, 7$

Решение

Реакция среды определяется сильным электролитом, участвующим в образовании соли.

Сульфит калия (K_2SO_3). Соль образована слабой кислотой (H_2SO_3) и сильным основанием (KOH), поэтому реакция среды щелочная ($\text{pH} > 7$).

Хлорид цинка (ZnCl_2). Соль образована сильной кислотой (HCl) и слабым основанием ($\text{Zn}(\text{OH})_2$), поэтому реакция среды кислая ($\text{pH} < 7$).

Нитрат хрома (III) ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$). Соль образована сильной кислотой (HNO_3) и слабым основанием ($\text{Cr}(\text{OH})_3$), поэтому реакция среды кислая ($\text{pH} < 7$).

Нитрат калия (KNO_3). Соль образована сильным основанием (KOH) и сильной кислотой (HNO_3), поэтому гидролизу эта соль не подвергается. Реакция среды – нейтральная ($\text{pH} = 7$).

Ответ: б) $> 7, < 7, < 7, 7$.

2. Указать ряд солей, в котором все соли в растворе подвергаются гидролизу.

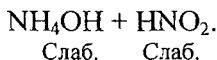
- а) NH_4NO_2 ; Na_2CO_3 ; NaNO_3 ,
б) Na_2CO_3 ; $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; NaNO_3 .
в) NH_4NO_2 ; Na_2CO_3 ; $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.
г) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; NaNO_3 ; NH_4NO_2 .

Р е ш е н и е

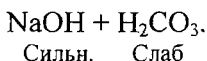
Гидролизу подвергаются соли, которые образованы при взаимодействии слабой кислоты и слабого основания; слабой кислоты и сильно-го основания; сильной кислоты и слабого основания

Представим все соли как продукты взаимодействия кислоты и основания.

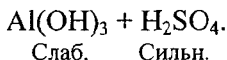
NH_4NO_2 – соль подвергается гидролизу



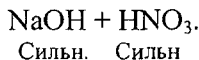
Na_2CO_3 - соль подвергается гидролизу



$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ - соль подвергается гидролизу

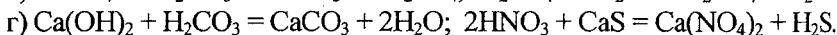
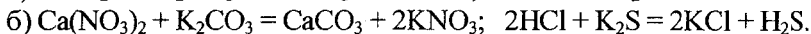
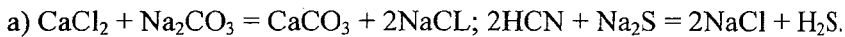
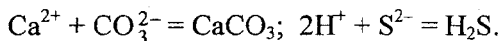


NaNO_3 - соль не подвергается гидролизу



Ответ: в): NH_4NO_2 ; Na_2CO_3 ; $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

3. Указать пару правильных молекулярных уравнений реакций соответствующих приведенным сокращенным ионно-молекулярным уравнениям.



Решение

При составлении молекулярного уравнения по заданному сокращенному ионному уравнению следует учесть, что каждому иону сокращенного ионно-молекулярного уравнения должен соответствовать сильный электролит в молекулярном уравнении. Поэтому, при переходе от сокращенного к полному ионному уравнению к каждому иону нужно добавить такие противоположно заряженные ионы, чтобы образовался сильный электролит (см. табл. 7.2).

Для Ca^{2+} – используем любую растворимую соль кальция (CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и др.).

Для CO_3^{2-} – используем любую растворимую соль угольной кислоты (Na_2CO_3 , K_2CO_3 и др.).

Для H^+ – используем любую сильную кислоту (HCl , HNO_3 и др.)

Для S^{2-} – используем любую растворимую соль сероводородной кислоты (K_2S , Na_2S и др.).

Для OH^- – любая щелочь (NaOH , KOH и др.).

Ответ: б) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{CO}_3 = \text{CaCO}_3 + 2\text{KNO}_3$; $2\text{HCl} + \text{K}_2\text{S} = 2\text{KCl} + \text{H}_2\text{S}$.

Уровень В

1. Написать ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей: а) сульфата меди (II), б) карбоната натрия, и указать реакцию среды их водных растворов.

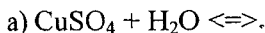
Дано:

а) сульфат меди (II)

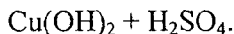
б) карбонат натрия

Написать молекулярные
и ионно-молекулярные
уравнения гидролиза
солей.

Р е ш е н и е

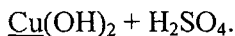


1. Под формулой соли записываем формулы основания и кислоты, которыми образована соль:



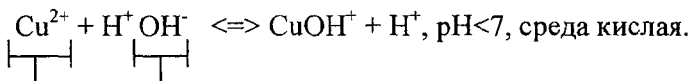
2. Определяем силу основания и кислоты: Cu(OH)_2 – слабое основание, H_2SO_4 – сильная кислота.

3. Подчеркиваем общий ион в формуле слабого электролита и в формуле соли:

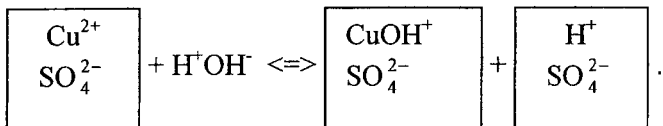


слаб. сильн.

4. Записываем сокращенное ионно-молекулярное уравнение гидролиза с участием одного подчеркнутого иона и одной молекулы воды (гидролиз по катиону):



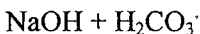
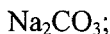
5. По полученному сокращенному ионно-молекулярному уравнению записываем полное молекулярное уравнение, используются ионы соли (SO_4^{2-}) не участвующие в гидролизе. Объединяем ионы по правилу электронейтральности молекулы и расставляем коэффициенты:



$2\text{CuSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2(\text{CuOH})_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ($\text{pH} < 7$) – молекулярное уравнение гидролиза.

б) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$.

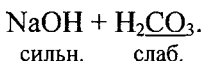
1. Под формулой соли записываем формулы основания и кислоты, которыми образована соль:



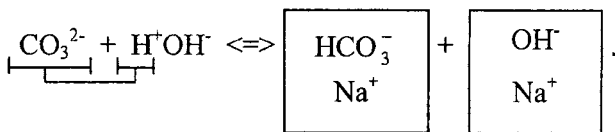
2. Определяем силу основания и кислоты:

NaOH – сильное основание, H_2CO_3 – слабая кислота.

2. Подчеркиваем общий ион в формуле слабого электролита и формуле соли:



4. Записываем сокращенное ионно-молекулярное уравнение гидролиза с участием одного подчеркнутого иона и одной молекулы воды (гидролиз по аниону):



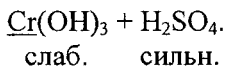
5. По полученному сокращенному ионно-молекулярному уравнению записываем полное молекулярное уравнение, используются ионы соли (Na^+) не участвующие в гидролизе. Объединяем ионы по правилу электронейтральности молекулы:

$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NaHCO}_3 + \text{NaOH}$, ($\text{pH} > 7$) – молекулярное уравнение гидролиза

2. Написать ионно-молекулярное и молекулярное уравнения гидролиза сульфата хрома (III). Как влияет на равновесие гидролиза прибавление к раствору следующих веществ: а) соляной кислоты; б) гидроксида калия; в) нитрата натрия?

Р е ш е н и е

По схеме, приведенной в задаче 1 записываем уравнение гидролиза сульфата хрома (III).

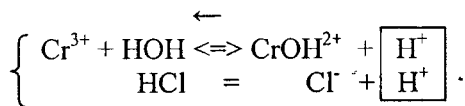


$\text{Cr}^{3+} + \text{HOH} \rightleftharpoons \text{CrOH}^{2+} + \text{H}^+$ (pH < 7) – сокращенное ионно-молекулярное уравнение гидролиза.

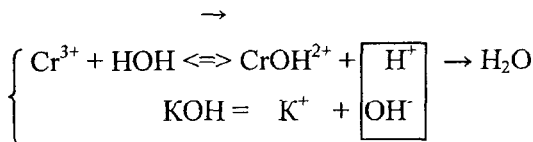
$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{CrOHSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ – молекулярное уравнение гидролиза.

Реакция гидролиза – процесс обратимый, поэтому равновесие гидролиза соли может смещаться при введении в раствор некоторых веществ (согласно правилам смещения равновесия по принципу Ле Шателье).

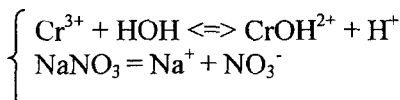
а) Если к раствору сульфата хрома добавить кислоту (HCl) то в результате её диссоциации ($\text{HCl} = \text{H}^+ + \text{Cl}^-$) в растворе увеличится концентрация ионов H^+ , вследствие чего положение равновесия реакции гидролиза $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ сместится в левую сторону (образование исходных веществ) т.е. гидролиз $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ослабевает.



б) Если же к раствору $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ добавить щелочь (KOH) то, в результате ее диссоциации ($\text{KOH} = \text{K}^+ + \text{OH}^-$) в растворе появятся ионы OH^- , которые с ионами H^+ , образовавшимися в реакции гидролиза, образуют молекулу слабого электролита (H_2O), и это приведет к уменьшению концентрации ионов H^+ и смещению равновесия реакции гидролиза в правую сторону, т.е. гидролиз $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ усилится.



в) Добавление нитрата натрия (NaNO_3) не смещает положения равновесия, т.к. нитрат натрия – сильный электролит и не имеет общих ионов ни с сульфатом хрома (III), ни с продуктами его гидролиза и не связывает их в малодиссоциирующие соединения, т.е. прибавление NaNO_3 на процесс гидролиза не влияет.



3. Что произойдет при сливании растворов хлорида железа (II) и карбоната натрия? Написать уравнения реакций в ионно-молекулярной и молекулярной формах.

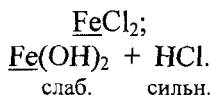
Дано:

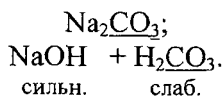
Водные растворы хлорида железа (II) и карбоната натрия

Написать уравнение процессов в ионно-молекулярной и молекулярной формах, происходящих при сливании солей.

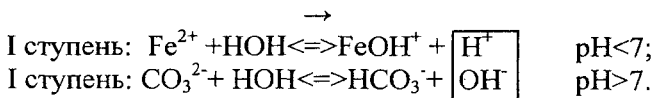
Решение

До сливания в растворе каждой соли протекает ее гидролиз по I ступени:

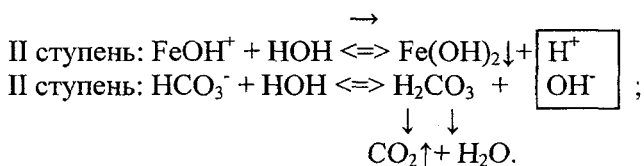




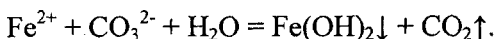
Р е ш е н и е



После сливания растворов продукт гидролиза первой соли (H^+) взаимодействует с продуктом гидролиза второй соли (OH^-) с образованием слабо диссоциирующего соединения H_2O , что приводит к смещению равновесий гидролиза в сторону прямой реакции, т.е. усилению гидролиза первой и второй соли и протеканию II ступени гидролиза с образованием осадка и выделением газа.



Сокращенное ионно-молекулярное уравнение совместного гидролиза двух солей:



Молекулярное уравнение совместного гидролиза двух солей:



Задачи

Уровень А

8.1. Указать ряд правильных значений реакции среды водных растворов солей: $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, NaNO_2 , CaCl_2 , K_2CO_3 .

а) $7; > 7; > 7; < 7;$

в) $< 7; > 7; 7; 7;$

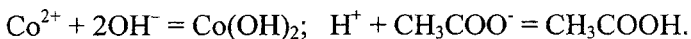
б) $> 7; 7; < 7; > 7.$

г) $< 7; > 7; 7; > 7.$

8.2. Указать ряд, в котором все соли в растворе подвергаются гидролизу:

- а) $\text{CuCl}_2, \text{Na}_2\text{CO}_3, \text{K}_2\text{SO}_4$;
- б) $\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{FeSO}_4, \text{CuCl}_2$;
- в) $\text{K}_2\text{SO}_4, \text{CuCl}_2, \text{FeSO}_4$;
- г) $\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{FeSO}_4, \text{K}_2\text{SO}_4$.

8.3. Указать пару правильных молекулярных уравнений соответствующих приведенным сокращенным ионно-молекулярным уравнениям:



- а) $\text{CoCO}_3 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Co}(\text{OH})_2$;
 $\text{HCl} + \text{CH}_3\text{COONa} = \text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaCl}$.
- б) $\text{CoCl}_2 + \text{Zn}(\text{OH})_2 = \text{ZnCl}_2 + \text{Co}(\text{OH})_2$;
 $\text{HCN} + \text{CH}_3\text{COOK} = \text{KCN} + \text{CH}_3\text{COOH}$.
- в) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{KOH} = \text{Co}(\text{OH})_2 + 2\text{KNO}_3$;
 $\text{H}_2\text{CO}_3 + 2\text{CH}_3\text{COONa} = \text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{CH}_3\text{COOH}$.
- г) $\text{CoCl}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Co}(\text{OH})_2 + 2\text{NaCl}$;
 $\text{HNO}_3 + \text{CH}_3\text{COONa} = \text{NaNO}_3 + \text{CH}_3\text{COOH}$.

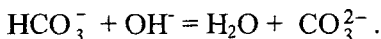
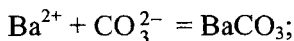
8.4. Указать ряд правильных значений реакций среды водных растворов солей: $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2, \text{Na}_2\text{SO}_3, \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3, \text{KCl}$.

- а) $7, > 7, 7, < 7$;
- б) $< 7, 7, > 7, > 7$;
- в) $> 7, > 7, < 7, 7$;
- г) $> 7, < 7, 7, > 7$.

8.5. Указать ряд, в котором все соли в растворе подвергаются гидролизу:

- а) $\text{CH}_3\text{COONa}, \text{KCl}, \text{Ca}(\text{NO}_2)_2$.
- б) $\text{NaNO}_2, \text{CH}_3\text{COONa}, \text{KCl}$.
- в) $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2, \text{CH}_3\text{COONa}, \text{NaNO}_2$.
- г) $\text{NaNO}_2, \text{Ca}(\text{NO}_2)_2, \text{KCl}$.

8.6. Указать пару правильных молекулярных уравнений соответствующих приведенным сокращенным ионно-молекулярным уравнениям:



- а) $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{CO}_3 = \text{BaCO}_3 + \text{H}_2\text{O};$
 $\text{H}_2\text{CO}_3 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}.$
- б) $\text{BaCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{BaCO}_3 + 2\text{NaCl};$
 $2\text{KHCO}_3 + \text{KOH} = \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}.$
- в) $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{CO}_3 = \text{BaCO}_3 + 2\text{HNO}_3;$
 $\text{NaHCO}_3 + \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}.$
- г) $\text{BaSO}_4 + \text{H}_2\text{CO}_3 = \text{BaCO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4;$
 $\text{Zn}(\text{HSO}_4)_2 + \text{Zn}(\text{OH})_2 = 2\text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}.$

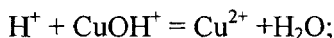
8.7. Указать ряд правильных значений реакции среды водных растворов солей: Na_2SO_3 , AgNO_3 , K_2SO_4 , FeCl_3 .

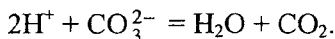
- а) $>7, <7, 7, <7,$
б) $7, >7, >7, <7,$
в) $>7, 7, <7, <7;$
г) $<7, <7, <7, >7.$

8.8. Указать ряд, в котором все соли в растворе подвергаются гидролизу:

- а) $\text{Cr}(\text{SO}_4)_3, \text{Na}_2\text{S}, \text{MnSO}_4,$
б) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3, \text{MnSO}_4, \text{NaNO}_3,$
в) $\text{KNO}_3, \text{MnSO}_4, \text{Na}_2\text{S},$
г) $\text{KNO}_3, \text{Cr}(\text{SO}_4)_3, \text{Na}_2\text{S}.$

8.9. Указать пару правильных молекулярных уравнений соответствующих приведенным сокращенным ионно-молекулярным уравнениям:





- а) $\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl} = \text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{O};$
 $2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CaCO}_3 = \text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2.$
- б) $(\text{CuOH})\text{Cl} + \text{HCl} = \text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{O};$
 $2\text{HCl} + \text{Na}_2\text{CO}_3 = 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2.$
- в) $\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CuSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O};$
 $2\text{HNO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3 = 2\text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2.$
- г) $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{CO}_3 = 2\text{CuCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O};$
 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2.$

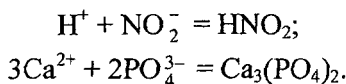
8.10. Указать ряд значений реакции среды водных растворов солей: NaNO_3 , NiCl_2 , $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$.

- а) $>7, 7, >7, >7;$
 б) $7, <7, <7, <7;$
 в) $<7, 7, >7, <7;$
 г) $7, >7, <7, 7.$

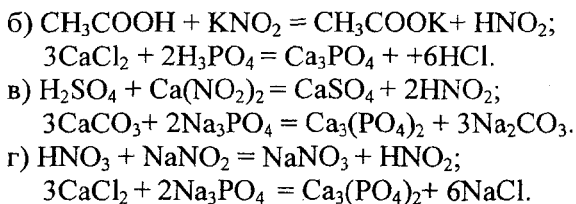
8.11. Указать ряд, в котором все соли в растворе подвергаются гидролизу:

- а) $\text{CaCl}_2, \text{FeCl}_3, \text{MnCl}_2;$
 б) $\text{CH}_3\text{COOK}, \text{BaCl}_2, \text{FeCl}_3,$
 в) $\text{FeCl}_3, \text{MnCl}_2, \text{CH}_3\text{COOK};$
 г) $\text{MnCl}_2, \text{CaCl}_2, \text{CH}_3\text{COOK}.$

8.12. Указать пару правильных молекулярных уравнений соответствующих приведенным сокращенным ионно-молекулярным уравнениям:



- а) $\text{HCl} + \text{NaNO}_2 = \text{NaCl} + \text{HNO}_2;$
 $3\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_3\text{PO}_4 = \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{O}.$



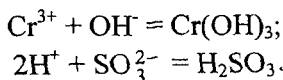
8.13. Указать ряд правильных значений реакции среды водных растворов солей: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, ZnCl_2 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, FeSO_4 .

- а) < 7 , 7 , > 7 , < 7 ;
 б) 7 , < 7 , 7 , > 7 ;
 в) > 7 , 7 , < 7 , < 7 ;
 г) 7 , < 7 , < 7 , < 7 .

8.14. Указать ряд, в котором все соли в растворе подвергаются гидролизу:

- а) CrCl_3 , NiSO_4 , Na_2SO_4 ;
 б) NiSO_4 , Na_2SO_4 , $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$;
 в) Na_2SO_4 , CrCl_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$;
 г) $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$, CrCl_3 , NiSO_4 .

8.15. Указать пару правильных молекулярных уравнений соответствующих приведенным сокращенным ионно-молекулярным уравнениям:



- а) $\text{CrCl}_3 + 3\text{NaOH} = \text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{NaCl}$;
 $2\text{CH}_3\text{COOH} + \text{Na}_2\text{SO}_3 = 2\text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{SO}_3$.
 б) $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{KOH} = \text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{KNO}_3$;
 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_3 = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_3$.
 в) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{Mg}(\text{OH})_2 = \text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{MgSO}_4$;
 $2\text{HCl} + \text{Na}_2\text{SO}_3 = 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_3$.
 г) $2\text{CrCl}_3 + 3\text{Zn}(\text{OH})_2 = \text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{ZnCl}_2$;
 $2\text{HNO}_3 + \text{CaSO}_3 = \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{SO}_3$.

8.16. Указать ряд правильных значений реакции среды водных растворов солей: $ZnCl_2$, $Fe_2(SO_4)_3$, Na_2S , KNO_3 .

- а) $>7, >7, 7, <7$;
- б) $7, >7, 7, >7$;
- в) $<7, <7, >7, 7$;
- г) $7, <7, <7, <7$.

Уровень В

8.17. Написать ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей:

- а) хлорида алюминия,
- б) карбоната калия, и указать реакцию среды их водных растворов.

8.18. Написать ионно-молекулярное и молекулярное уравнения гидролиза нитрата хрома (III). Как влияет на равновесие гидролиза прибавление к раствору следующих веществ:

- а) гидроксида натрия;
- б) нитрата калия;
- в) хлороводородной кислоты?

8.19. Что произойдет при сливании растворов солей хлорида кобальта (II) и сульфита калия? Написать уравнения реакций в ионно-молекулярной и молекулярной формах.

8.20. Написать ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей:

- а) сульфата меди (II);
- б) сульфида натрия, и указать реакцию среды их водных растворов.

8.21. Написать ионно-молекулярное и молекулярное уравнения гидролиза сульфата железа (II). Как влияет на равновесие гидролиза прибавление к раствору следующих веществ:

- а) гидроксида калия;
- б) серной кислоты;
- в) нитрата натрия?

8.22. Что произойдет при сливании растворов солей хлорида меди (II) и сульфита натрия? Написать уравнения реакций в ионно-молекулярной и молекулярной формах.

8.23. Написать ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей:

а) нитрат свинца (II);

б) сульфид калия, и указать реакцию среды их водных растворов.

8.24. Написать ионно-молекулярное и молекулярное уравнения гидролиза сульфида калия. Как влияет на равновесие гидролиза прибавление к раствору следующих веществ:

а) бромоводородной кислоты;

б) гидроксида лития;

в) сульфата натрия?

8.25. Что произойдет при сливании растворов солей сульфата марганца (II) и карбоната калия? Написать уравнения реакций в ионно-молекулярной и молекулярной формах.

8.26. Написать ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей:

а) сульфат хрома (III);

б) карбонат натрия, и указать реакцию среды их водных растворов.

8.27. Написать ионно-молекулярное и молекулярное уравнения гидролиза хлорида железа (III). Как влияет на равновесие гидролиза прибавление к раствору следующих веществ:

а) серной кислоты;

б) гидроксида калия;

в) нитрата натрия?

8.28. Что произойдет при сливании растворов солей нитрата кадмия и карбоната калия? Написать уравнения реакций в ионно-молекулярной и молекулярной формах.

8.29. Написать ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей:

а) сульфат железа (II);

б) сульфит натрия, и указать реакцию среды их водных растворов.

8.30. Написать ионно-молекулярное и молекулярное уравнения гидролиза сульфида калия. Как влияет на равновесие гидролиза прибавление к раствору следующих веществ:

а) хлороводородной кислоты;

б) гидроксида калия;

в) сульфата натрия?

8.31. Что произойдет при сливании растворов солей нитрата кадмия и карбоната лития? Написать уравнения реакций в ионно-молекулярной и молекулярной формах.

8.32. Написать ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей:

а) хлорид железа (III);

б) нитрит бария, и указать реакцию среды их водных растворов.

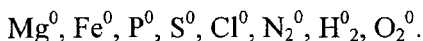
9. ОКИСЛИТЕЛЬНО – ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Реакции, сопровождающиеся изменением степеней окисления элементов в молекулах реагирующих веществ, называются **окислительно-восстановительными**.

Степень окисления - это условный заряд атома в молекуле, вычисленный из предположения, что молекула состоит из ионов и в целом электронейтральна.

Для установления степени окисления элемента, следует руководствоваться следующими правилами:

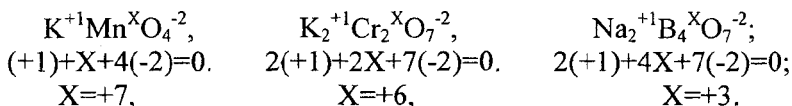
1. Степень окисления простых веществ равна нулю



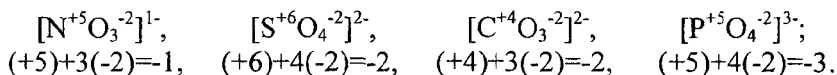
В неорганических соединениях степень окисления водорода равна (+1). Например: H^{+1}Cl , $\text{H}_2^{+1}\text{SO}_4$, H^{+1}NO_3 . Исключение составляют гидриды металлов, в которых степень окисления водорода равна (-1). Например: NaH^{-1} , CaH_2^{-1} .

В кислородсодержащих соединениях, степень окисления кислорода всегда (-2). Например: CO_2^{-2} , H_2O^{-2} , KMnO_4^{2-} . Исключение составляют пероксиды, в которых степень окисления кислорода (-1). Например: $\text{H}_2\text{O}_2^{-1}$, $\text{Na}_2\text{O}_2^{-1}$.

2. Степень окисления одного из элементов в молекуле можно определить по степени окисления других элементов, поскольку молекула в целом электронейтральна.



3. Сумма степеней окисления всех элементов, входящих в состав иона, равна степени окисления иона.



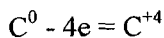
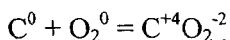
6. Для всех элементов положительная степень их окисления не может превышать величины, равной номеру группы Периодической системы, из которой взят данный элемент (S^{+6} ; Mn^{+7} ; N^{+5}).

Окислительно-восстановительная реакция, состоит из полуреакций окисления и восстановления.

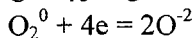
Вещество, которое принимает электроны, называется **окислителем**, а вещество, которое отдает электроны – **восстановителем**.

Процесс, связанный с потерей электронов, называется окислением, а процесс связанный с присоединением электронов – восстановлением.

Так, в реакции



процесс окисления ;



процесс восстановления ;

окислитель - O_2 ; восстановитель – C .

Окислитель содержит в своем составе элемент, понижающий в реакции свою степень окисления, а восстановитель содержит элемент, степень окисления которого повышается. Следовательно, окислителями могут быть соединения высших, а восстановителями – низших степеней окисления, присущих данному элементу.

Наиболее активными восстановителями являются металлы IA и IIA подгрупп Периодической системы, а наиболее активными окислителями - неметаллы VIA и VIIA подгрупп (кислород, галогены).

Типичные окислители и восстановители приведены в табл. 9.1.

Таблица 9.1

Типичные восстановители и окислители

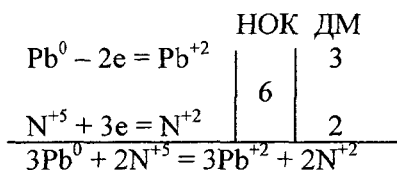
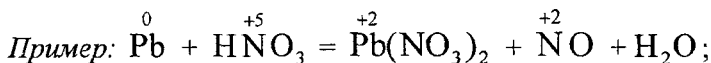
Восстановители	Окислители
1	2
Металлы, водород, углерод CO , H_2S , SO_2 , H_2SO_3 и соли сернистой кислоты	Галогены, O_2 , O_3 , $KMnO_4$, K_2MnO_4 , соли хромовых кислот $K_2Cr_2O_7$ и K_2CrO_4
Бескислородные кислоты: HJ , HBr , HCl , H_2S Соли $SnCl_2$, $FeSO_4$, $MnSO_4$, $Cr_2(SO_4)_3$	Кислоты HNO_3 , $H_2SO_{4\text{конц}}$, $HMnO_4$, H_2CrO_4
Соединения азота: HNO_2 , NH_3 , N_2H_4 , NO	Оксиды металлов: CuO , Ag_2O , PbO_2 , CrO_3 , MnO_2
Фосфористая кислота H_3PO_3	Ионы благородных металлов: Ag^+ , Au^{+3} .

1	2
Органические соединения: спирты, альдегиды, муравьиная и щавелевая кислота, глюкоза	Хлорид железа (III) FeCl ₃ , гипохлориты, хлораты и перхлораты, «Царская водка» (смесь концентрированных азотной и соляной кислот)
Катод при электролизе	Анод при электролизе

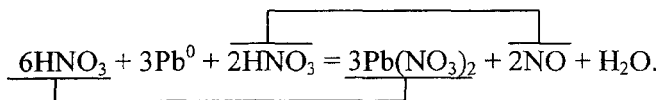
Число электронов, отдаваемых восстановителем, должно быть равно числу электронов, принимаемых окислителем, поэтому стехиометрические коэффициенты окислительно-восстановительных реакций определяют, используя метод электронного баланса или метод электронно-ионного баланса.

Порядок расстановки коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций (метод электронного баланса):

1. Определить элементы, которые меняют свою степень окисления.
2. Составить две полуреакции для окислителя и восстановителя и определить число принятых и отданных электронов.
3. Найти наименьшее общее кратное между числом принятых и отданных электронов и определить дополнительные множители к обеим полуреакциям.
4. Умножить дополнительные множители на соответствующие полуреакции и сложить их левые и правые части. Полученные коэффициенты перенести в молекулярное уравнение.
5. Если окислитель или восстановитель расходуется на получение других продуктов реакции, в которых степень их окисления не меняется, то необходимо уточнить коэффициенты.
6. Уравнять число атомов водорода и кислорода.



Поскольку HNO_3 расходуется также на получение 3 моль $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (процесс, в котором степень окисления азота не меняется), то в левую часть реакции добавляем 6HNO_3 .



В итоге: $3\text{Pb} + 8\text{HNO}_3 = 3\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$

По закону эквивалентов число моль эквивалентов окислителя равно числу моль эквивалентов восстановителям.

$$n_{\text{эк}}(\text{ОК}) = n_{\text{эк}}(\text{ВОС}), \quad (9.1)$$

$$\frac{m_{\text{ок}}}{M_{\text{эк}}(\text{ОК})} = \frac{m_{\text{вос}}}{M_{\text{эк}}(\text{ВОС})}, \quad (9.2)$$

где $M_{\text{эк}}(\text{ОК})$ и $M_{\text{эк}}(\text{ВОС})$ – соответственно молярные массы эквивалентов окислителя и восстановителя.

Молярная масса эквивалентов окислителя равна молярной массе окислителя, деленной на число электронов, принятых одной молекулой окислителя. Молярная масса эквивалента восстановителя равна молярной массе восстановителя, деленной на число электронов, отданных одной молекулой восстановителя.

Поскольку одно и то же вещество в разных реакциях может отдавать или принимать разное количество электронов, то молярная масса его эквивалентов может иметь разные значения. Так, например, KMnO_4 ($M_{\text{KMnO}_4} = 158,0 \text{ г/моль}$) в зависимости от среды восстанавливается по разному.

В кислой среде $\text{Mn}^{+7} + 5\text{e} = \text{Mn}^{+2}$,

В нейтральной среде $\text{Mn}^{+7} + 3\text{e} = \text{Mn}^{+4}$

В щелочной среде $\text{Mn}^{+7} + 1\text{e} = \text{Mn}^{+6}$.

Поэтому молярные массы эквивалентов для KMnO_4 будут равны его молярной массе, деленной соответственно на 5; 3 и 1 т.е. 31,6 г/моль, 52,7 г/моль и 158,0 г/моль.

Самопроизвольно протекающие окислительно-восстановительные реакции сопровождаются уменьшением энергии Гиббса, которую можно рассчитать по уравнению.

$$\Delta_r G^0(298\text{K}) = -zF\varepsilon^0,$$

где z – число электронов принимающих участие в реакции (наименьшее общее кратное, НОК).

F – постоянная Фарадея – 96500 Кл/моль.

ε^0 – стандартное напряжение окислительно-восстановительной реакции, В

$$\varepsilon^0 = \varphi_{\text{ок.}}^0 - \varphi_{\text{вос.}}^0,$$

где $\varphi_{\text{ок.}}^0$ и $\varphi_{\text{вос.}}^0$ – стандартные электродные потенциалы окислителя и восстановителя.

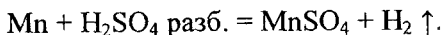
Так как z и F величины положительные, то направление протекания окислительно-восстановительной реакции определяется знаком при ε^0 , если $\varphi_{\text{ок.}}^0 > \varphi_{\text{вос.}}^0$, то ε^0 величина положительная, а $\Delta_r G^0(298\text{K})$ – величина отрицательная, поэтому самопроизвольное протекание прямой реакции возможно. Если же $\varphi_{\text{ок.}}^0 < \varphi_{\text{вос.}}^0$, то возможно самопроизвольное протекание обратной реакции. Глубина протекания окислительно-восстановительной реакции определяется константой равновесия.

$$-zF\varepsilon^0 = -2,303RT \lg K.$$

После подстановки значений $T(298\text{K})$, $R(8.314 \text{ Дж/моль}^{-1}\text{K}^{-1})$ и $F(96500 \text{ Кл/моль})$ получим

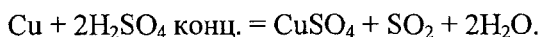
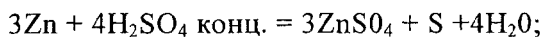
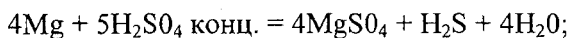
$$\lg K = \frac{z\varepsilon^0}{0,059} ; \quad K = 10^{\frac{z\varepsilon^0}{0,059}} .$$

Характер взаимодействия металлов с кислотами зависит от температуры, концентрации, вида кислоты и восстановительных свойств металлов. Восстанавливать ионы водорода из разбавленных кислот способны металлы, электродный потенциал которых меньше потенциала водородного электрода:



Концентрированная серная кислота окисляет все металлы до сульфатов. При этом в зависимости от активности металла сульфат-ион восстанавливается преимущественно активными металлами ($\varphi_{\text{Me}^{+n}/\text{Me}}^0 \leq -0,76 \text{ В}$) до H_2S , металлами средней активности ($-0,76\text{В} \leq \varphi_{\text{Me}^{+n}/\text{Me}}^0 \leq -0,13\text{В}$) до S , малоактивными металлами ($\varphi_{\text{Me}^{+n}/\text{Me}}^0 > 0$) до SO_2 .

Например:



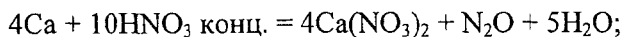
Азотная кислота окисляет металлы без выделения водорода. Глубина восстановления иона азота в азотной кислоте зависит от её концентрации и активности металла. Чем выше восстановительная способность металла и более разбавлена кислота, тем глубже идет восстановление иона азота (табл.9.2).

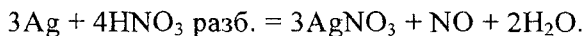
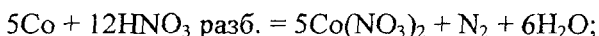
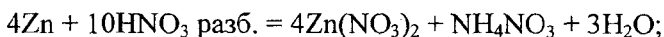
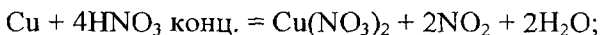
Таблица 9.2

**Продукты восстановления иона азота (N^{+5})
в азотной кислоте**

Металлы в ряду стандартных электродных потенциалов	HNO_3	
	Разбавленная	Концентри- рованная
Li Zn	$\text{NH}_3 (\text{NH}_4\text{NO}_3), \text{N}_2$	N_2O
Cr Pb	$\text{N}_2, \text{N}_2\text{O}$	NO
Sb Hg	NO	NO_2

Пример:





Примеры решения задач

Уровень А

1. Определить соединения, в которых степень окисления хрома равна +3.

Решение

Алгебраическая сумма степеней окисления отдельных атомов, образующих молекулу, с учетом стехиометрических индексов равна нулю.

$$\begin{aligned} \text{а) } \text{Na}_2^{+1} \text{Cr}_2^{\text{X}} \text{O}_7^{-2}; \\ (+1) \cdot 2 + \text{X} \cdot 2 + (-2) \cdot 7 = 0; \\ \text{X} = 6. \end{aligned}$$

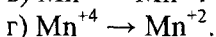
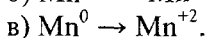
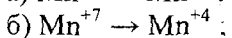
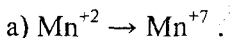
$$\begin{aligned} \text{б) } \text{Cr}^{\text{X}}(\text{O}^{-2}\text{H}^{+})_3^{-}; \\ \text{X} + 3(-2 + 1) = 0; \\ \text{X} = 3. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{в) } \text{Cr}_2^{\text{X}}\text{O}_3^{-2}; \\ \text{X} \cdot 2 + 3(-2) = 0; \\ \text{X} = 3. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{г) } \text{K}_2^{+}\text{Cr}^{\text{X}}\text{O}_4^{-2}; \\ 2 + \text{X} + 4(-2) = 0; \\ \text{X} = 6. \end{aligned}$$

Ответ: б) $\text{Cr}(\text{OH})_3$, в) Cr_2O_3 .

2. Определить полуреакции, которым соответствуют процессы восстановления:



Решение

- а) $\text{Mn}^{+2} - 5\bar{e} = \text{Mn}^{+7}$ процесс окисления;
б) $\text{Mn}^{+7} + 3\bar{e} = \text{Mn}^{+4}$ процесс восстановления;
в) $\text{Mn}^0 - 2\bar{e} = \text{Mn}^{+2}$ процесс окисления;
г) $\text{Mn}^{+4} + 2\bar{e} = \text{Mn}^{+2}$ процесс восстановления.
Ответ: б) $\text{Mn}^{+7} + 3\bar{e} = \text{Mn}^{+4}$; г) $\text{Mn}^{+4} + 2\bar{e} = \text{Mn}^{+2}$.

3. Из предложенных пар выбрать пару веществ, которые способны выполнять функцию только окислителей.

- а) CO ; O_2 .
б) SO_2 ; H_2S .
в) HNO_3 ; KMnO_4 .
г) H_2SO_3 ; O_3 .

Решение

Определяем степень окисления элементов

- а) $\overset{+2}{\text{C}}\text{O}$; $\overset{0}{\text{O}}_2$.
б) $\overset{+4}{\text{S}}\text{O}_2$; $\text{H}_2\overset{2-}{\text{S}}$.
в) $\overset{+5}{\text{N}}\text{O}_3$; $\text{K}\overset{+7}{\text{Mn}}\text{O}_4$.
г) $\text{H}_2\overset{+4}{\text{S}}\text{O}_3$; $\overset{0}{\text{O}}_3$.

Функцию окислителя способен выполнять элемент, имеющий высшую степень окисления, или находящийся в VIA или VIIA подгруппе Периодической системы (табл.9.1).

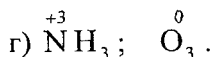
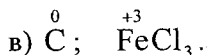
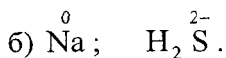
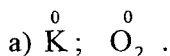
Ответ: в) HNO_3 ; KMnO_4 .

4. Из предложенных пар выбрать пару веществ, которые способны выполнять функцию только восстановителей.

- а) K ; O_2 .
б) Na ; H_2S .
в) C ; FeCl_3 .
г) NH_3 ; O_3 .

Решение

Определяем степень окисления элементов

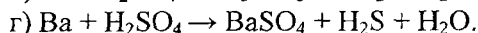
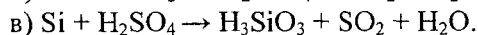
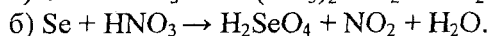
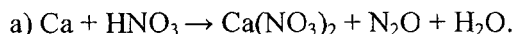


Функцию восстановителя способен выполнять элемент, имеющий низшую степень окисления или металл (табл.9.1).

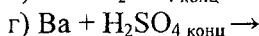
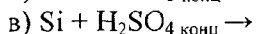
Ответ: б) Na; H₂S

Уровень В

1. Уравнять реакции. Указать окислитель и восстановитель:

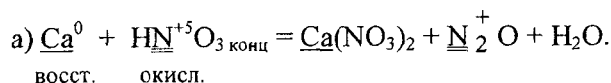


Дано:



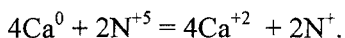
Уравнять реакции
и указать окислитель
и восстановитель

Решение



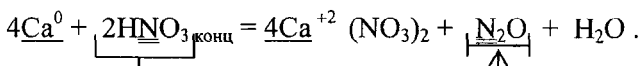
восст. окисл.

	НОК	ДМ	
восст-ль $\text{Ca}^0 - 2e = \text{Ca}^{+2}$	4	2	4
окисл-ль $\text{N}^{+5} + 4e = \text{N}^{+1}$		1	2

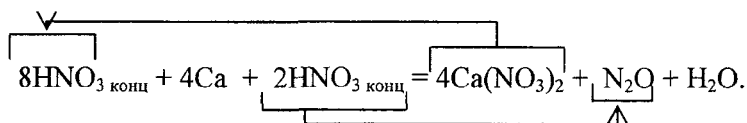


Так как, после реакции может образоваться только четное число ионов N^{+1} (стехиометрический индекс у азота равен 2), то дополнительные множители необходимо удвоить. Полученные дополнительные множители умножаем на соответствующие полуреакции и складываем их левые и правые части.

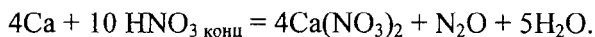
Переносим полученные коэффициенты в молекулярное уравнение:



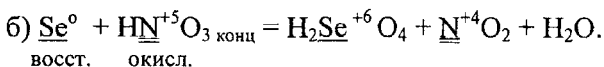
Поскольку азотная кислота расходуется не только на получение 1 моль N_2O , но и на получения 4 моль $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, в которых содержится 8NO_3^- со степенью окисления N^{+5} , то для протекания этого процесса необходимо дополнительно 8 моль HNO_3 .



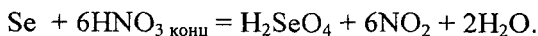
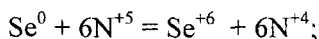
Суммируем число моль HNO_3 и уравниваем количество водорода и кислорода (H_2O):



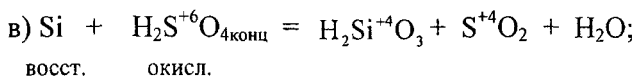
Решение



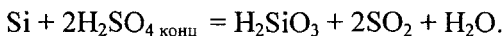
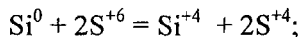
		НОК	ДМ
восст-ль	$\text{Se} - 6\bar{e} = \text{Se}^{+6}$	6	1
окисл-ль	$\text{N}^{+5} + e = \text{N}^{+4}$		6



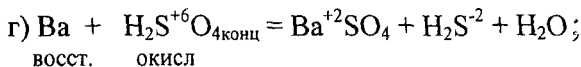
Решение



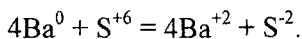
		НОК	ДМ
восст-ль	$\text{Si}^0 - 4\bar{e} = \text{Si}^{+4}$	4	1
окисл-ль	$\text{S}^{+6} + 2e = \text{S}^{+4}$		2



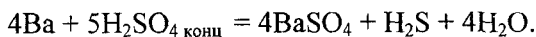
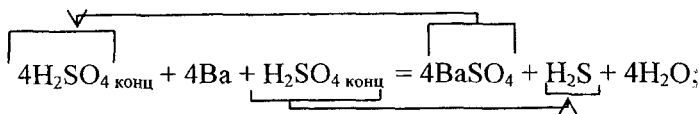
Решение



		НОК	ДМ
восст-ль	$\text{Ba}^0 - 2e = \text{Ba}^{+2}$	8	4
окисл-ль	$\text{S}^{+6} + 8e = \text{S}^{-2}$		1



Аналогично примеру (а) уравниваем реакцию:



Задачи

Уровень А

9.1. Определить соединения, в которых степень окисления фосфора равна + 5:

- а) PH_3 ; б) H_3PO_4 ; в) HPO_3 ; г) P_2O_3 .

9.2. Определить полуреакции, которым соответствуют процессы окисления:

- а) $\text{S}^{-2} \rightarrow \text{S}^{+6}$; б) $\text{S}^{+6} \rightarrow \text{S}^{+4}$; в) $\text{S}^0 \rightarrow \text{S}^{-2}$; г) $\text{S}^0 \rightarrow \text{S}^{+6}$.

9.3. Из предложенных веществ выбрать пару веществ, способных выполнять функцию только окислителей:

- а) H_2S ; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; б) KMnO_4 ; CuO ;
в) HBr ; FeCl_3 ; г) Na ; HClO_4 .

9.4. Из предложенных веществ выбрать пару веществ, способных выполнять функцию только восстановителей:

- а) Sn ; HNO_3 ; б) Zn ; NH_3 ;
в) K_2CrO_4 ; PbO_2 ; г) HCl ; Na_2SiO_3 .

9.5. Определить соединения, в которых степень окисления марганца + 2:

- а) KMnO_4 ; б) MnSO_4 ;
в) MnO_2 ; г) $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$.

9.6. Определить полуреакции, которым соответствуют процессы восстановления:

- а) $\text{Fe}^{+2} \rightarrow \text{Fe}^0$; б) $\text{Fe}^{+3} \rightarrow \text{Fe}^0$; в) $\text{Fe}^{+2} \rightarrow \text{Fe}^{+3}$; г) $\text{Fe}^{+3} \rightarrow \text{Fe}^{+2}$.

9.7. Из предложенных веществ выбрать пару веществ, способных выполнять функцию только окислителей:

- а) Al ; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; б) KMnO_4 ; CrO_3 ;
в) PH_3 ; HClO_4 ; г) HBr ; CO_2 .

9.8. Из предложенных веществ выбрать пару веществ, способных выполнять функцию только восстановителей:

- а) Mg ; H_2S ; в) $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})}$; KNO_3 ;
б) KMnO_4 ; CuCl_2 ; г) Sn ; KBiO_3 .

9.9. Определить соединения, в которых степень окисления хлора равна +7:

- а) HClO ; б) HClO_4 ; в) Cl_2O ; г) Cl_2O_7 .

9.10. Определить полуреакции, которым соответствуют процессы окисления:

- а) $\text{Cl}^{+5} \rightarrow \text{Cl}^-$; б) $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}^0$; в) $\text{Cl}^{+5} \rightarrow \text{Cl}^{+4}$; г) $\text{Cl}^{+3} \rightarrow \text{Cl}^{+7}$.

9.11. Из предложенных веществ выбрать пару веществ, способных выполнять функцию только окислителей:

- а) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; HBr ; б) KMnO_4 ; Cu ;
в) AsH_3 ; FeCl_3 ; г) PbO_2 ; K_2CrO_4 .

9.12. Из предложенных веществ выбрать пару веществ, способных выполнять функцию только восстановителей:

- а) CO ; H_2S ; б) HJ ; O_2 ;
в) SnCl_2 ; $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})}$; г) NH_3 ; KMnO_4 .

9.13. Определить соединения, в которых степень окисления углерода равна +4:

- а) H_2CO_3 ; б) CO ; в) CO_2 ; г) CaC_2 .

9.14. Определить полуреакции, которым соответствуют процессы окисления:

- а) $\text{Se}^{-2} \rightarrow \text{Se}^0$; б) $\text{Se}^0 \rightarrow \text{Se}^{+4}$; в) $\text{Se}^{+6} \rightarrow \text{Se}^0$; г) $\text{Se}^{+6} \rightarrow \text{Se}^{+4}$.

9.15. Из предложенных веществ выбрать пару веществ, способных выполнять функцию только окислителей:

- а) HCl ; O_3 ; б) SO_2 ; AgCl ;
в) K_2MnO_4 ; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; г) SnCl_2 ; O_2 .

9.16. Из предложенных веществ выбрать пару веществ, способных выполнять функцию только восстановителей:

- а) $\text{HNO}_{3(\text{конц})}$; FeCl_3 ; б) $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})}$; CO ;
в) Al ; H_2S ; г) FeSO_4 ; KMnO_4 .

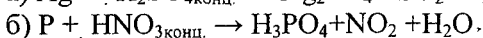
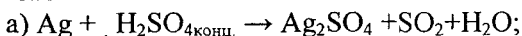
Уровень В

9.17. Уравнять реакции, используя метод электронного баланса. Указать окислитель и восстановитель:

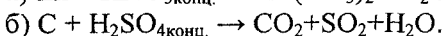
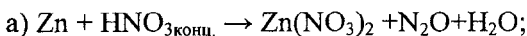
- а) $\text{Hg} + \text{HNO}_{3(\text{конц})} \rightarrow \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
б) $\text{As} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})} \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

9.18. Уравнять реакции, используя метод электронного баланса.

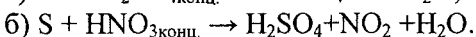
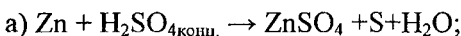
Указать окислитель и восстановитель:



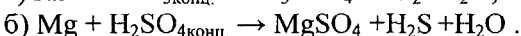
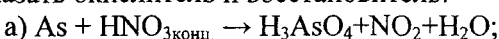
9.19. 3. Уравнять реакции, используя метод электронного баланса. Указать окислитель и восстановитель:



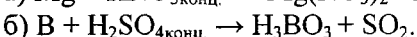
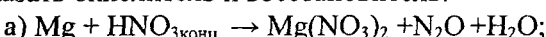
9.20. Уравнять реакции, используя метод электронного баланса. Указать окислитель и восстановитель:



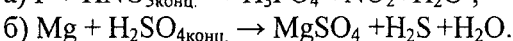
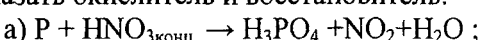
9.21. Уравнять реакции, используя метод электронного баланса. Указать окислитель и восстановитель:



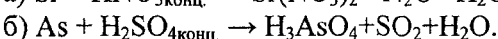
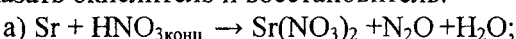
9.22. Уравнять реакции, используя метод электронного баланса. Указать окислитель и восстановитель:



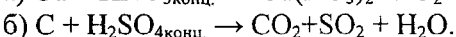
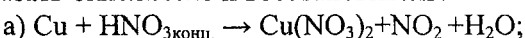
9.23. Уравнять реакции, используя метод электронного баланса. Указать окислитель и восстановитель:



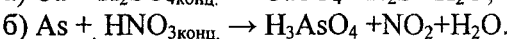
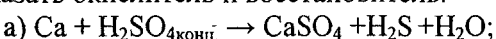
9.24. Уравнять реакции, используя метод электронного баланса. Указать окислитель и восстановитель:



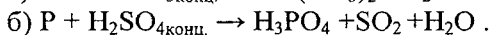
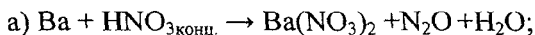
9.25. Уравнять реакции, используя метод электронного баланса. Указать окислитель и восстановитель:



9.26. Уравнять реакции, используя метод электронного баланса. Указать окислитель и восстановитель:

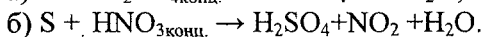
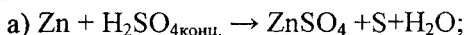


9.27. Уравнять реакции, используя метод электронного баланса. Указать окислитель и восстановитель:



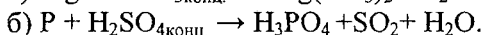
9.28. Уравнять реакции, используя метод электронного баланса.

Указать окислитель и восстановитель:



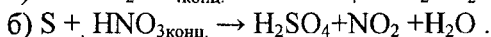
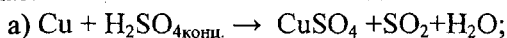
9.29. Уравнять реакции, используя метод электронного баланса.

Указать окислитель и восстановитель:



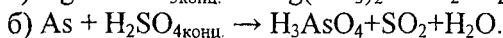
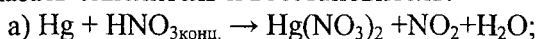
9.30. Уравнять реакции, используя метод электронного баланса.

Указать окислитель и восстановитель:

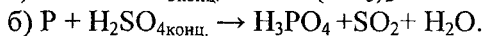
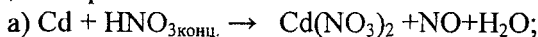


9.31. Уравнять реакции, используя метод электронного баланса.

Указать окислитель и восстановитель:



9.32. Закончить уравнения реакций и уравнять их, используя метод электронного баланса. Указать окислитель и восстановитель:

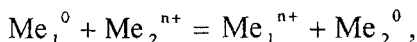


10. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

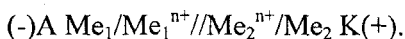
10.1. Гальванический элемент

Гальваническими элементами (ГЭ) называются устройства, в которых энергия окислительно-восстановительных реакций превращается в электрическую энергию. Гальванический элемент состоит из двух электродов (окислительно-восстановительных систем), соединенных между собой металлическим проводником. Электроды погружены в растворы электролитов; последние сообщаются друг с другом через пористую перегородку или электролитный мостик. На каждом электроде протекает полуреакция (электродный процесс): на аноде – процесс окисления; на катоде – процесс восстановления. Гальванические элементы изображаются в виде схем.

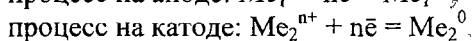
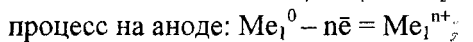
Так, схема ГЭ, в основе работы которой лежит реакция



изображается следующим образом:



Причем, анодом является более активный металл, а катодом менее активный металл ($\varphi_{\text{Me}_1^{n+} / \text{Me}_1}^0 < \varphi_{\text{Me}_2^{n+} / \text{Me}_2}^0$);



Например, для реакции, протекающей в ГЭ:

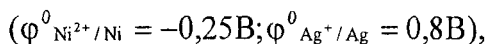
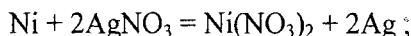
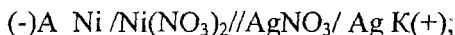
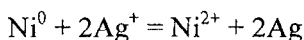


схема ГЭ имеет вид:



процесс на аноде: $\text{Ni}^0 - 2\bar{e} = \text{Ni}^{2+}$	НОК	ДМ
процесс на катоде: $\text{Ag}^+ + \bar{e} = \text{Ag}^0$	2	1
		2



$\text{Ni} + 2\text{AgNO}_3 = \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{Ag}$ - суммарная токообразующая реакция.
 Напряжение ГЭ (ε^0) при стандартных условиях рассчитывается по формуле:

$$\varepsilon^0 = \varphi^0_{\text{катода}} - \varphi^0_{\text{анода}}$$

где $\varphi^0_{\text{катода}}$ и $\varphi^0_{\text{анода}}$ – стандартные электродные потенциалы катода и анода, В (табл.10.1).

Таблица 10.1

Ряд стандартных электродных потенциалов металлов, В.

ЭЛЕКТРОД	ПОТЕНЦИАЛ
1	2
Li^+ / Li	-3,02
Rb^+ / Rb	-2,99
K^+ / K	-2,92
Cs^+ / Cs	-2,923
$\text{Ba}^{2+} / \text{Ba}$	-2,90
$\text{Sr}^{2+} / \text{Sr}$	-2,89
$\text{Ca}^{2+} / \text{Ca}$	-2,87
Na^+ / Na	-2,71
$\text{Mg}^{2+} / \text{Mg}$	-2,34
$\text{Be}^{2+} / \text{Be}$	-1,85
$\text{Al}^{3+} / \text{Al}$	-1,67
$\text{Ti}^{2+} / \text{Ti}$	-1,63
$\text{Mn}^{2+} / \text{Mn}$	-1,05
$\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$	-0,76
$\text{Cr}^{3+} / \text{Cr}$	-0,71
$\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$	-0,44
$\text{Cd}^{2+} / \text{Cd}$	-0,40
$\text{Co}^{2+} / \text{Co}$	-0,29

1	2
Ni ²⁺ /Ni	-0,25
Sn ²⁺ /Sn	-0,14
Pb ²⁺ /Pb	-0,13
2H⁺/H₂	0,00
Sb ³⁺ /Sb	+0,20
Bi ³⁺ /Bi	+0,23
Cu ²⁺ /Cu	+0,34
Ag ⁺ /Ag	+0,80
Pd ²⁺ /Pd	+0,83
Hg ²⁺ /Hg	+0,86
Pt ²⁺ /Pt	+1,20
Au ³⁺ /Au	+1,45

При условиях, отличающихся от стандартных, численное значение электродного потенциала определяется по уравнению Нернста:

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg C_{\text{Me}^{n+}},$$

где $\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$ и $\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0$ соответственно электродный и стандартный электродный потенциалы металла, В.

$C_{\text{Me}^{n+}}$ - молярная концентрация катиона металла в растворе, моль/л.

Значение электродного потенциала водородного электрода рассчитывается по формуле:

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059\text{pH}.$$

Возможность самопроизвольного протекания химического процесса при стандартных условиях определяется, как известно условием, $\Delta_r G^0(298\text{K}) < 0$.

Взаимосвязь между изменением энергии Гиббса и стандартным напряжением ГЭ выражается формулой:

$$\Delta_r G^0(298\text{K}) = -zF\varepsilon^0 = -2,3RT \lg K.$$

Константа равновесия соответствующей окислительно-восстановительной реакции вычисляется по формуле:

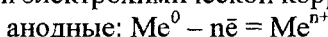
$$K = 10^{\frac{z\varepsilon^0}{0,059}}$$

10.2. Коррозия металлов

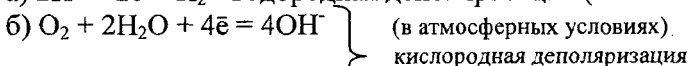
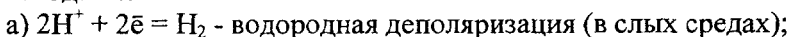
Коррозией называется процесс самопроизвольного разрушения металлов под действием агрессивных сред. По механизму взаимодействия металлов с агрессивными средами коррозию можно разделить на два типа: химическую и электрохимическую.

Химическая коррозия представляет собой разрушение металлов вследствие непосредственного взаимодействия их с сухими агрессивными газами O_2 , CO_2 , SO_2 , H_2S , NH_3 , H_2O (газовая коррозия), или с агрессивными компонентами в жидких неэлектролитах, например в нефтепродуктах (коррозия в неэлектролитах).

При контакте металла с водой, растворами электролитов, влажными газами, наблюдается электрохимическая коррозия – наиболее распространенный вид коррозии металлов. Процессы, протекающие при электрохимической коррозии (гальванокоррозии):

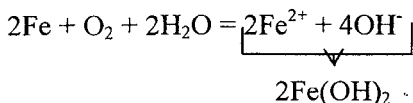


катодные:



Например, схема коррозионного ГЭ, составленного из железа ($\varphi^0_{Fe^{2+}/Fe} = -0,44V$), частично покрытого оловом ($\varphi^0_{Sn^{2+}/Sn} = -0,14V$) в атмосферных условиях, имеет вид: (-)А Fe/ H_2O, O_2 /Sn К(+):

	НОК	ДМ
процесс на аноде: $Fe^0 - 2\bar{e} = Fe^{2+}$	4	2
процесс на катоде: $O_2 + 2H_2O + 4\bar{e} = 4OH^-$		1



Вторичный процесс: $4\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{Fe}(\text{OH})_3$ – суммарная реакция процесса гальванокоррозии.

Примеры решения задач

Уровень А

1. Из приведенного ряда металлов: Al, Ag, Ni, Hg указать те металлы, которые могут служить анодом в ГЭ в сочетании с медным катодом при стандартных условиях.

Решение

По таблице 10.1 находим значения стандартных электродных потенциалов Al, Ag; Ni; Hg и Cu:

$$\varphi_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^0 = -1,67 \text{ В}; \quad \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = -0,80 \text{ В}; \quad \varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = -0,25 \text{ В}; \quad \varphi_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}}^0 = +0,86 \text{ В}.$$

$\varphi_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}}^0 = +0,34 \text{ В}$. В ГЭ $\varphi_{\text{A}} < \varphi_{\text{K}}$. Поскольку потенциал анода меньше потенциала катода, то в ГЭ элементе в паре с медным катодом анодом могут служить Al и Ni.

Ответ: Al; Ni.

2. Указать, в каком случае напряжение ГЭ, составленного из двух металлических электродов, погруженных в растворы собственных солей при стандартных условиях будет наибольшим:

а) Zn-Cu; б) Zn-Mg; в) Zn-Ag.

Решение

Напряжение ГЭ (ε^0) равно разности потенциалов катода и анода: $\varepsilon^0 = \varphi_{\text{K}}^0 - \varphi_{\text{A}}^0$. Катодом в ГЭ является тот электрод, значение потенциала которого больше $\varphi_{\text{K}}^0 > \varphi_{\text{A}}^0$.

По таблице 10.1 находим значения стандартных электродных потенциалов:

$$\text{а) } \varphi_{\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В; } \quad \varphi_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}}^0 = +0,34 \text{ В.}$$

$$\text{б) } \varphi_{\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В; } \quad \varphi_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^0 = -2,37 \text{ В.}$$

$$\text{в) } \varphi_{\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В; } \quad \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = +0,8 \text{ В.}$$

Тогда, для рассматриваемых случаев:

$$\text{а) } \varepsilon^0 = +0,34 - (-0,76) = 1,1 \text{ В.}$$

$$\text{б) } \varepsilon^0 = -0,76 - (-2,37) = 1,61 \text{ В.}$$

$$\text{в) } \varepsilon^0 = +0,8 - (-0,76) = 1,56 \text{ В.}$$

Следовательно, наибольшим будет стандартное напряжение равные 1,61В.

Ответ: б) Zn-Mg.

3. Указать правильные значения электродного потенциала водородного электрода, рН раствора которого равно 7.

а) $-0,23\text{В}$; б) $-0,34\text{В}$; в) $-0,41\text{В}$; г) $-0,57\text{В}$.

Р е ш е н и е

Значение электродного потенциала водородного электрода определяем по формуле: $\varphi_{\text{H}^+//1/2\text{H}_2}^0 = -0,059\text{pH}$. Тогда, при $\text{pH}=7$,

$\varphi_{\text{H}^+//1/2\text{H}_2}^0 = -0,059 \cdot 7 = -0,41\text{В}$; Следовательно, электродный потенциал водородного электрода при $\text{pH}=7$ равен $-0,41 \text{ В}$.

Ответ: в) $-0,41\text{В}$.

Уровень В

1. Алюминиевый электрод погружен в $5 \cdot 10^{-4}$ М раствор сульфата алюминия. Вычислить значение электродного потенциала алюминия.

Дано: Металл – Al $C_{Al_2(SO_4)_3} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$
$\varphi_{Al^{3+}/Al} \text{ ?}$

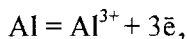
Решение

Электродный потенциал алюминия рассчитываем по уравнению Нернста:

$$\varphi_{Al^{3+}/Al} = \varphi_{Al^{3+}/Al}^0 + \frac{0,059}{n} \lg C_{Al^{3+}} .$$

По табл. 10.1 определяем стандартный электродный потенциал алюминия $\varphi_{Al^{3+}/Al}^0 = -1,67 \text{ В}$.

Записываем уравнение электродного процесса, протекающего на поверхности алюминиевого электрода в растворе своей соли:



n – число электронов, участвующих в электродном процессе.

Для данной реакции n равно заряду иона алюминия Al^{3+} ($n=3$).

Рассчитываем концентрацию ионов алюминия в растворе $Al_2(SO_4)_3$:

$$C_{Al^{3+}} = C_{Al_2(SO_4)_3} \cdot \alpha \cdot n_{Al^{3+}} .$$

Разбавленный раствор $Al_2(SO_4)_3$ – сильный электролит.

Следовательно, $\alpha = 1$. По уравнению диссоциации $Al_2(SO_4)_3$:
 $Al_2(SO_4)_3 = 2Al^{3+} + 3SO_4^{2-}$ число ионов Al^{3+} , образующихся при диссоциации одной молекулы $Al_2(SO_4)_3$ равно 2. Следовательно, $n_{Al^{3+}} = 2$.

Тогда $C_{Al^{3+}} = 5 \cdot 10^{-4} \cdot 1 \cdot 2 = 10^{-3}$ моль/л. Рассчитываем электродный потенциал алюминиевого электрода.

$$\varphi_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}} = -1,67 + \frac{0,059}{3} \lg 10^{-3} = -1,73 \text{ В.}$$

Ответ: $\varphi_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}} = -1,73 \text{ В.}$

б) Потенциал цинкового электрода, погруженного в раствор своей соли, равен (-0,86В). Вычислить концентрацию ионов цинка в растворе.

Дано: Металл – Zn $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,80\text{В}$
$C_{\text{Zn}^{2+}} - ?$

Решение

Электродный потенциал цинка рассчитываем по уравнению Нернста:

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg C_{\text{Zn}^{2+}}.$$

Откуда:

$$\lg C_{\text{Zn}^{2+}} = \frac{(\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0) \cdot n}{0,059}.$$

По табл. 10.1 определяем стандартный электродный потенциал цинка $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В}$, n – равно заряду иона цинка Zn^{2+} ($n=2$).

Тогда:

$$\lg C_{\text{Zn}^{2+}} = \frac{[-0,80 - (-0,76)] \cdot 2}{0,059} = -1,36;$$

$$C_{Zn^{2+}} = 10^{-1,36} \text{ моль/л} = 0,04 \text{ моль/л.}$$

Ответ: $C_{Zn^{2+}} = 0,04 \text{ моль/л.}$

2. Составить две схемы гальванических элементов (ГЭ), в одной из которых олово служило бы анодом, в другой – катодом. Для одной из них написать уравнения электродных процессов и суммарной токообразующей реакции. Вычислить значение стандартного напряжения ГЭ.

Решение

В гальваническом элементе анодом является более активный металл с меньшим алгебраическим значением электродного потенциала, катодом – менее активный металл с большим значением электродного потенциала.

По табл. 10.1 находим

$$\varphi_{Sn^{2+}/Sn}^0 = -0,14 \text{ В.}$$

а) Олово является анодом ГЭ. В качестве катода можно выбрать любой металл с

$$\varphi_{Me^{n+}/Me}^0 > \varphi_{Sn^{2+}/Sn}^0.$$

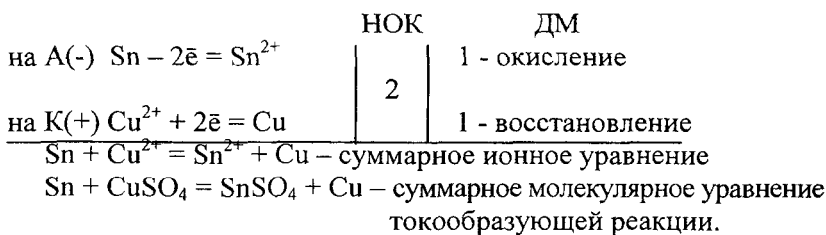
Например, медь $\varphi_{Cu^{2+}/Cu}^0 = +0,34 \text{ В.}$ В паре Sn- Cu – олово будет являться анодом ГЭ, медь – катодом. Составим схему ГЭ:



или



Уравнения электродных процессов:



Рассчитываем стандартное напряжение ГЭ:

$$\varepsilon^0 = \varphi_{\text{К}}^0 - \varphi_{\text{А}}^0 = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - \varphi_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0 = +0,34 - (-0,14) = 0,48 \text{ В.}$$

б) Олово является катодом ГЭ.

В качестве анода ГЭ можно выбрать любой металл с $\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 < \varphi_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0$, кроме щелочных и щелочноземельных металлов, так как они реагируют с водой. Например, магний

$$\varphi_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^0 = -2,37 \text{ В.}$$

В паре Mg-Sn – магний является анодом, олово – катодом. Составляем схему ГЭ:



или



3. Составить схему коррозионного гальванического элемента, возникающего при контакте железа с цинком в:

- а) атмосферных условиях ($\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$);
- б) кислой среде (H_2SO_4);
- в) кислой среде в присутствии кислорода ($\text{HCl} + \text{O}_2$).

Написать уравнения электродных процессов и суммарной реакции процесса коррозии.

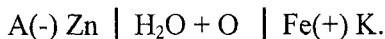
Решение

По табл. 10.1 находим значение стандартных электродных потенциалов железа и цинка:

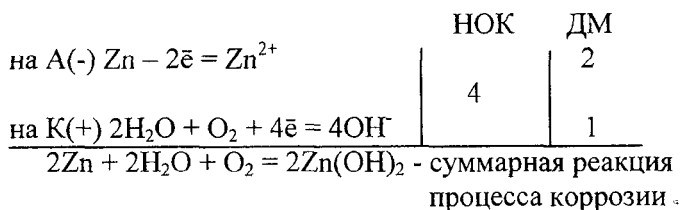
$$\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44\text{В}, \quad \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76\text{В}.$$

Так как $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 < \varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0$, то анодом коррозионного гальванического элемента будет являться цинк, катодом – железо.

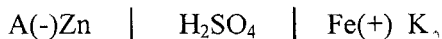
а) Коррозия в атмосферных условиях ($\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$). Составляем схему коррозионного ГЭ:



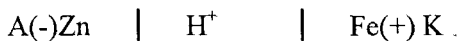
Составляем уравнения электродных процессов и суммарной реакции процесса коррозии:



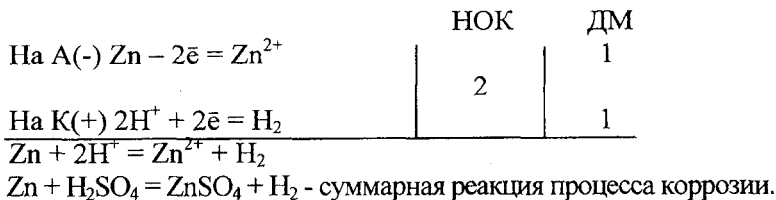
б) Коррозия в кислой среде (H_2SO_4)
Составляем схему коррозионного ГЭ:



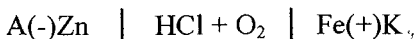
или



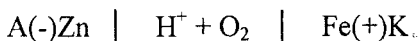
Составляем уравнения электродных процессов и суммарной реакции процесса коррозии:



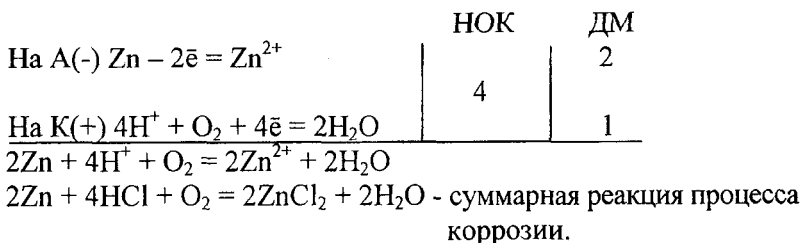
в) Коррозия в кислой среде в присутствии кислорода ($HCl + O_2$).
Составляем схему коррозионного ГЭ:



или



Составляем уравнения электродных процессов и суммарной реакции процесса коррозии:



Во всех случаях коррозионному разрушению будет подвергаться более активный металл – цинк, а на катоде происходит процесс восстановления электролита.

Задачи

Уровень А

10.1. Из приведенного ряда металлов: Hg, Cr, Pd, Cu указать те, которые могут служить анодом в ГЭ в сочетании с серебряным катодом. Ответ обосновать по величине $\varphi_{Me^{+n}/Me}^0$.

10.2. Указать в каком случае напряжение ГЭ, составленного из двух металлических электродов, погруженных в растворы собственных солей при стандартных условиях, будет наибольшим:

а) Fe-Zn; б) Fe-Ni; в) Fe-Cu.

10.3. Указать правильное значение электродного потенциала водородного электрода, pH раствора которого равно 4:

а) -0,188В; б) -0,236В; в) -0,134В; г) -0,374В.

10.4. Из приведенного ряда металлов: Ca, Cd, Hg, Cu указать те, которые могут служить анодом в ГЭ в сочетании с никелевым катодом. Ответ обосновать по величине $\varphi_{\text{Me}^{+n}/\text{Me}}^0$.

10.5. Указать в каком случае напряжение ГЭ, составленного из двух металлических электродов, погруженных в растворы собственных солей при стандартных условиях, будет наибольшим:

а) Mn-Cu; б) Cu-Co; в) Mg-Co.

10.6. Указать правильное значение электродного потенциала водородного электрода, pH раствора которого равно 12:

а) -0,512В; б) -0,678В; в) -0,708В; г) -0,804В.

10.7. Из приведенного ряда металлов: Fe, Co, Ag, Cu указать те, которые могут служить анодом в ГЭ в сочетании с оловянным катодом. Ответ обосновать по величине $\varphi_{\text{Me}^{+n}/\text{Me}}^0$.

10.8. Указать в каком случае напряжение ГЭ, составленного из двух металлических электродов, погруженных в растворы собственных солей при стандартных условиях, будет наибольшим:

а) Cd-Cu; б) Fe-Cu; в) Pd-Co.

10.9. Указать правильное значение электродного потенциала водородного электрода, pH раствора которого равно 2:

а) -0,112В; б) -0,118В; в) -0,126В; г) -0,134В.

10.10. Из приведенного ряда металлов: Mg, Al, Pb, Bi указать те, которые могут служить анодом в ГЭ в сочетании с цинковым катодом. Ответ обосновать по величине $\varphi_{\text{Me}^{+n}/\text{Me}}^0$.

10.11. Указать в каком случае напряжение ГЭ, составленного из двух металлических электродов, погруженных в растворы собственных солей при стандартных условиях, будет наибольшим:

а) Mn-Pb; б) Cd-Cu; в) Cu-Pb.

10.12. Указать правильное значение электродного потенциала водородного электрода, рН раствора которого равно 9:

а) -0,612В; б) -0,576В; в) -0,598В; г) -0,531В.

10.13. Из приведенного ряда металлов: Mn, Fe, Ni, Sn указать те, которые могут служить анодом в ГЭ в сочетании с кобальтовым катодом. Ответ обосновать по величине $\varphi_{\text{Me}^{+n}/\text{Me}}^0$.

10.14. Указать в каком случае напряжение ГЭ, составленного из двух металлических электродов, погруженных в растворы собственных солей при стандартных условиях, будет наибольшим:

а) Fe-Sn; б) Ni-Cu; в) Cu-Sn.

10.15. Указать правильное значение электродного потенциала водородного электрода, рН раствора которого равно 3:

а) -0,112В; б) -0,136В; в) -0,151В; г) -0,177В.

10.16. Из приведенного ряда металлов: Al, Zn, Ni, Cu указать те, которые могут служить анодом в ГЭ в сочетании с кадмиевым катодом. Ответ обосновать по величине $\varphi_{\text{Me}^{+n}/\text{Me}}^0$.

Уровень В

10.17. Потенциал медного электрода, погруженного в раствор сульфата меди (II) равен (+0,35В). Вычислить концентрацию ионов меди в растворе.

10.18. Составить две схемы гальванических элементов (ГЭ), в одной из которых олово служило бы катодом, а в другой – анодом. Для одной из них написать уравнения электродных процессов и суммарной токообразующей реакции. Вычислить значение стандартного напряжения ГЭ.

10.19. Составить схему коррозионного ГЭ, возникающего при контакте кобальтовой пластины со свинцовой в растворе HCl. Написать уравнения электродных процессов и суммарной реакции процесса коррозии.

10.20. Цинковый электрод погружен в 0,02М раствор хлорида цинка. Вычислить значение электродного потенциала цинка.

10.21. Составить две схемы гальванических элементов (ГЭ), в одной из которых медь служила бы катодом, а в другой – анодом.

Для одной из них написать уравнения электродных процессов и суммарной токообразующей реакции. Вычислить значение стандартного напряжения ГЭ.

10.22. Составить схему коррозионного гальванического элемента, возникающего при контакте железа с цинком в растворе разбавленной серной кислоты с кислородом. Написать уравнения электродных процессов и суммарной реакции процесса коррозии.

10.23. Хромовый электрод погружен в 0,05М раствор сульфата хрома (III). Вычислить значение электродного потенциала хрома (III).

10.24. Составить две схемы гальванических элементов (ГЭ), в одной из которых никель служил бы катодом, а в другой – анодом. Для одной из них написать уравнения электродных процессов и суммарной токообразующей реакции. Вычислить значение стандартного напряжения ГЭ.

10.25. Составить схему коррозионного гальванического элемента, возникающего в атмосферных условиях при контакте железа с никелем. Написать уравнения электродных процессов и суммарной реакции процесса коррозии.

10.26. Потенциал свинцового электрода, погруженного в раствор нитрата свинца (II) равен (-0,15В). Вычислить концентрацию ионов свинца в растворе.

10.27. Составить две схемы гальванических элементов (ГЭ) в одной из которых кадмий служил бы катодом, а в другой – анодом. Для одной из них написать уравнения электродных процессов и суммарной токообразующей реакции. Вычислить значение стандартного напряжения ГЭ.

10.28. Составить схему коррозионного ГЭ, возникающего при контакте железной пластины с никелевой в растворе соляной кислоты с кислородом. Написать уравнения электродных процессов, суммарной реакции процесса коррозии.

10.29. Алюминиевый электрод погружен в 0,05М раствор нитрата алюминия. Вычислить значение электродного потенциала алюминия.

10.30. Составить две схемы гальванических элементов (ГЭ) в одной из которых цинк служил бы катодом, а в другой – анодом. Для одной из них написать уравнения электродных процессов и суммарной токообразующей реакции. Вычислить значение стандартного напряжения ГЭ.

10.31. Составить схему коррозионного гальванического элемента, возникающего при контакте железа с кадмием в растворе разбавленной серной кислоты. Написать уравнения электродных процессов и суммарной реакции процессы коррозии.

10.32. Потенциал кобальтового электрода, погруженного в раствор нитрата кобальта (II) равен (-0,3В). Вычислить концентрацию ионов кобальта в растворе.

11. ЭЛЕКТРОЛИЗ

Электролизом называется совокупность окислительно-восстановительных процессов, протекающих на электродах при прохождении постоянного электрического тока через расплавы или растворы электролитов, в результате которых происходит превращение электрической энергии в химическую.

Ячейка для электролиза (электролизер) состоит из двух электродов, погруженных в расплав или раствор электролита. При электролизе электрод, на котором протекает реакция восстановления (катод), подключен к отрицательному полюсу внешнего источника постоянного тока. Электрод, на котором протекает реакция окисления (анод), подключен к положительному полюсу постоянного источника тока.

При прохождении тока через расплав или раствор электролита катионы электролита под действием электрического поля движутся к катоду и восстанавливаются, анионы перемещаются к аноду и окисляются.

При прохождении тока изменяются потенциалы электродов электролизера т.е. возникает электродная поляризация. Вследствие катодной поляризации потенциал катода становится, более отрицательным, а из-за анодной поляризации потенциал анода становится, более положительным.

При электролизе из возможных процессов будет протекать тот, для которого минимальна затрата энергии. На катоде будут восстанавливаться, прежде всего, те электрохимические системы, которые имеют наибольший электродный потенциал, а на аноде будут, окисляться системы с наименьшим электродным потенциалом.

При электролизе электрод анода может быть инертным веществом (графит, уголь, платина, сплавы платиновых металлов) и не претерпевать анодного окисления, так и активным (из специально подобранного металла) и подвергаться окислению в ходе электролиза.

В водных растворах, кроме ионов самого электролита, находятся также молекулы воды, способные восстанавливаться на катоде и окисляться на аноде, а также ионы H^+ и OH^- , относительная концентрация которых определяется средой. В этом случае при электролизе растворов электролитов возможно протекание конкурирующих реакций. Критерием, определяющим преимущество того или иного электрохимического процесса, как уже отмечалось служит величина

электрохимического процесса, как уже отмечалось служит величина стандартного электродного потенциала соответствующих равновесных систем. Чем выше потенциал, тем легче восстанавливается окисленная форма системы, а чем он ниже, тем легче окисляется восстановленная форма.

Характер катодного процесса при электролизе водных растворов определяется, прежде всего, положением соответствующего металла в ряду напряжений. При электролизе в общем случае на катоде происходит процесс восстановления катионов металлов, находящихся в растворе



Чем больше алгебраическая величина электродного потенциала металла $\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0$, тем более сильными окислительными свойствами он обладает, и тем при более низком напряжении, т.е. раньше, начинается восстановление катионов металла.

В водном растворе электролита на катоде может также происходить восстановление ионов водорода или молекул воды по схеме:

в кислой среде ($\text{pH} < 7$)



в щелочной и нейтральной среде ($\text{pH} \geq 7$)



Реальный электродный потенциал выделения водорода на катоде с учетом перенапряжения выделения водорода на металлах составляет $\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = -(1,2 \dots 1,4) \text{ В}$.

Поэтому из водных растворов электролитов могут восстанавливаться катионы только тех металлов, для которых $\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 > -(1,2 \dots 1,4) \text{ В}$.

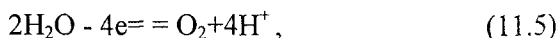
Более активные металлы с меньшим значением электродного потенциала из водных растворов на катоде восстанавливаться не могут, так как раньше будут восстанавливаться ионы водорода. Такие металлы

получаются путем электролиза расплавов их безводных солей. Схемы протекания катодных процессов в зависимости от величины электродных потенциалов металлов представлены в табл. 11.1.

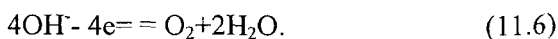
При рассмотрении анодных процессов следует иметь в виду, что металлы анода в процессе электролиза также могут окисляться. В связи с этим различают электролиз с инертным анодом и электролиз с активным, растворимым анодом. Реальный электродный потенциал выделения кислорода из раствора составляет $\varphi_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2}^0 = +(1,5 \dots 1,9)\text{В}$. Поэтому при электролизе водных растворов на инертном аноде могут окисляться только анионы бескислородных кислот (Cl^- , Br^- и др.), для которых потенциал выделения ниже, чем потенциал выделения кислорода. Анионы кислородосодержащих кислот (SO_4^{2-} ; CO_3^{2-} ; PO_4^{3-} ; NO_3^- и др.) имеют более высокий окислительно-восстановительный потенциал, чем потенциал выделения кислорода из воды, и, следовательно, в водных растворах окисляться на анодах не могут. Если анод инертный (C , Pt , Au), то на аноде в первую очередь окисляются анионы бескислородных кислот ($\text{A}^{n-} = \text{Cl}^-$, Br^- и др.), затем гидроксид ионы OH^- и, в последнюю очередь, молекулы воды



в кислой и нейтральной среде ($\text{pH} \leq 7$)



в щелочной среде ($\text{pH} > 7$)



Чем меньше алгебраическая величина окислительно-восстановительного потенциала вещества $\varphi_{\text{A}/\text{A}^{n-}}^0$, тем более сильными восстановительными свойствами оно обладает, и тем при более низком напряжении, т.е. раньше, начинается окисление этого вещества на аноде. Схема протекания анодных процессов на инертных и активных анодах представлена в табл. 11.1.

При теоретическом выборе схемы электролиза, когда нет возможности вычислить напряжение разложения электролита, следует руководствоваться следующими правилами разрядки катионов и анионов при электролизе водных растворов:

Процессы на катоде

1. На катоде в первую очередь восстанавливаются катионы металлов с более высокими электродными потенциалами (более сильные окислители), имеющие стандартный электродный потенциал больший, в чем у водорода.

2. Если металл находится в начале электрохимического ряда напряжений до Ti включительно ($\varphi_{Ti^{2+}/Ti}^0 = -1,63V$) и соответственно, до $\varphi_{Me^{n+}/Me}^0 = -1,63V$, то на катоде этот металл не восстанавливается, а происходит восстановление водорода из водного раствора в соответствии со схемами (11.2) или (11.3) в зависимости от кислотности среды.

3. Катионы металлов, имеющие стандартный электродный потенциал меньший, чем у водорода ($\varphi_{H^+/H_2}^0 = 0V$), но больший, чем у Ti , восстанавливаются одновременно с молекулами воды или ионами водорода по схемам (11.1) и (11.2) или (11.3) в зависимости от кислотности среды.

Процессы на аноде

1. На инертном аноде в первую очередь окисляются анионы бескислородных кислот в порядке возрастания значений их стандартных потенциалов в ряду Cl^-, Br^-, I^- ; при электролизе водных растворов, содержащих анионы кислородсодержащих кислот (CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , NO_3^- и др.), окисляются только молекулы воды (при $pH \leq 7$, схема 11.5) или OH^- ионы (при $pH > 7$, схема 11.6).

2. При электролизе водных растворов активный металлический анод окисляется по схеме



Количественная характеристика электролиза выражается двумя законами Фарадея:

1. При электролизе различных химических соединений равные количества электричества выделяют на электродах массы вещества, пропорциональные молярным массам их эквивалентов:

$$n_{\text{ЭК}}(B_1)(\text{анод}) = n_{\text{ЭК}}(B_2)(\text{катод}). \quad (11.8)$$

$$\frac{m_{B_1}}{m_{B_2}} = \frac{M_{\text{ЭК}}(B_1)}{M_{\text{ЭК}}(B_2)}. \quad (11.9)$$

2. Масса вещества выделяющегося на электродах или разлагающегося при электролизе прямо пропорциональна количеству прошедшего через электролит электричества:

$$m_B = \frac{M_{\text{ЭК}}(B) \cdot I \cdot \tau}{F}, \quad (11.10)$$

где m_B – масса вещества, выделяющегося на электродах, г;

$M_{\text{ЭК}}(B)$ – молярная масса эквивалента вещества, г/моль;

τ – время электролиза, сек (час);

F – постоянная Фарадея, равная 96500 Кл/моль, если τ – с, и 26,8 А·ч/моль, если τ – час.

I – сила тока, А.

Если выделяющиеся вещества находятся в газообразном состоянии, то второй закон электролиза можно записать в виде

$$V_0(B) = \frac{V_{\text{МЭК}}(B) \cdot I \cdot \tau}{F}, \quad (11.11)$$

где $V_0(B)$ – объем газообразного вещества при н.у., л;

$V_{\text{МЭК}}(B)$ – объем молярной массы эквивалента газообразного вещества, л/моль.

Для водорода $V_{\text{МЭК}}(\text{H})=11,2$ л/моль, для кислорода $V_{\text{МЭК}}(\text{O})=5,6$ л/моль, для хлора $V_{\text{МЭК}}(\text{Cl})=11,2$ л/моль. Отношение массы вещества, факти-

чески выделившегося на электродах ($m_{B(\text{факт})}$), к теоретически возможному (m_B) называется выходом по току (ВТ):

$$\text{ВТ} = \frac{m_{B(\text{факт})}}{m_B} 100, \% . \quad (11.12)$$

Таблица 11.1

Схемы протекания электродных процессов при электролизе

Схема катодных процессов

Электродный потенциал металла, В	$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 < -1,4 \text{ В}$	$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 = -1,4 \dots 0 \text{ В}$	$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 > 0$
Группы катионов металлов	<i>I зона:</i> $\text{Li}^+, \text{Rb}^+, \text{K}^+, \text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Na}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Al}^{3+}, \text{Ti}^{2+}$	<i>II зона:</i> $\text{Mn}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$	<i>III зона:</i> $\text{Sb}^{3+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Ag}^+, \text{Pd}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Pt}^{2+}, \text{Au}^{3+}$
Катодный процесс	$2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{H}_2 + 2\text{OH}^- (\text{pH} \geq 7);$ $2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2 (\text{pH} < 7)$	$\text{Me}^{n+} + n\bar{e} = \text{Me}^0;$ $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{H}_2 + 2\text{OH}^- (\text{pH} \geq 7);$ $2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2 (\text{pH} < 7)$	$\text{Me}^{n+} + n\bar{e} = \text{Me}^0$
Описание процесса	Восстанавливаются только молекулы воды ($\text{pH} \geq 7$) или ионы водорода ($\text{pH} < 7$)	Одновременно восстанавливаются и ионы металлов, и молекулы воды ($\text{pH} \geq 7$) или ионы водорода ($\text{pH} < 7$)	Восстанавливаются только ионы металла Me^{n+}

Схема анодных процессов

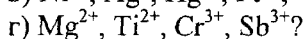
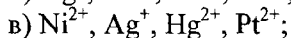
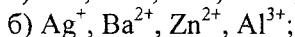
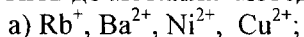
Вид анода	Инертный анод (С, Pt и др.)		Активный металлический анод
1	2	3	4
Электродный потенциал процесса окисления	$\varphi_{\text{А/А}^-}^0 < +1,5 \text{ В}$	$\varphi_{\text{А/А}^-}^0 \geq +1,5 \text{ В}$	$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 > -1,4 \text{ В}$

1	2	3	4
Вид анионов	Анионы бескислородных кислот (Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , S ²⁻ и др. (кроме F ⁻))	Анионы кислородсодержащих кислот (SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , PO ₄ ³⁻ и др.)	-
Анодный процесс	A ⁿ⁻ - nē = A	2H ₂ O - 4e ⁼ = O ₂ + 4H ⁺ (pH ≤ 7); 4OH ⁻ - 4e ⁼ = O ₂ + 2H ₂ O (pH > 7)	Me ^o - nē = Me ^{nt+}
Описание процесса	Окисляются только анионы бескислородных кислот	Окисляются только молекулы воды (pH ≤ 7) или OH ⁻ ионы (pH > 7). Анионы кислородсодержащих кислот не окисляются	Окисляется только металлический анод

Примеры решения задач

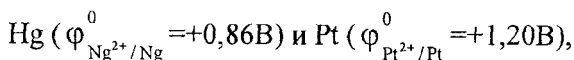
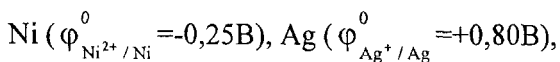
Уровень А

1. Указать, какие группы катионов металлов можно восстановить до металла методом электролиза из водных растворов:

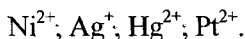


Решение

В ряду напряжений металлов стандартные электродные потенциалы металлов

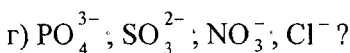
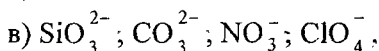
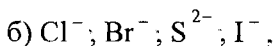
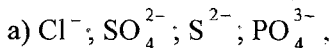


превышают электродный потенциал выделения водорода из водного раствора (-1,4В), следовательно, методом электролиза из водных растворов можно восстановить до металла катионы



Ответ: в) $\text{Ni}^{2+}; \text{Ag}^+; \text{Hg}^{2+}; \text{Pt}^{2+}$.

2. Указать, какие группы анионов можно окислить методом электролиза из водных растворов:

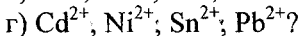
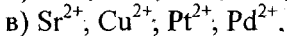
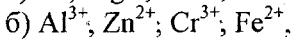
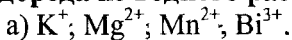


Р е ш е н и е

При электролизе водных растворов могут окисляться только анионы бескислородных кислот. Следовательно, из предложенных групп анионов методом электролиза из водных растворов можно окислить анионы $\text{Cl}^-; \text{Br}^-; \text{S}^{2-}; \text{I}^-$.

Ответ: б) $\text{Cl}^-; \text{Br}^-; \text{S}^{2-}; \text{I}^-$.

3. Указать, восстановление каких групп катионов металлов при электролизе водных растворов сопровождается выделением водорода из водного раствора:



Р е ш е н и е

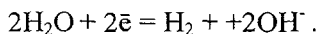
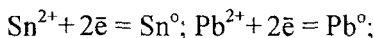
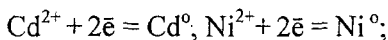
Из предложенных металлов стандартные электродные потенциалы Cd ($\varphi_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^0 = -0,40\text{В}$), Ni ($\varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = -0,25\text{В}$),

$$\text{Sn} (\varphi_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0 = -0,14\text{В}) \text{ и } \text{Pb} (\varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 = -0,13\text{В}).$$

находятся в интервале стандартных электродных потенциалов

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 = -1,4 \dots 0 \text{ В},$$

при которых катионы металлов восстанавливаются одновременно с молекулами воды. Таким образом, при электролизе водных растворов восстановление Cd^{2+} , Ni^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} сопровождается выделением водорода из водного раствора:



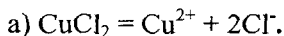
Ответ: г) Cd^{2+} ; Ni^{2+} ; Sn^{2+} ; Pb^{2+} .

Уровень В

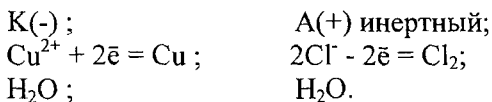
1. Составить схемы электролиза и написать уравнения электродных процессов водных растворов солей (анод инертный): а) хлорида меди (II), б) гидроксида натрия. Какие продукты выделяются на катоде и аноде?

<p>Дано: а) CuCl_2, б) NaOH. Анод инертный</p>
<p>1. Схема электролиза-? 2. Продукты электролиза-?</p>

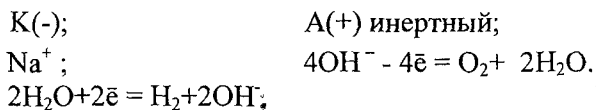
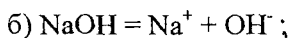
Решение



Схему электролиза составляем в соответствии с табл. 11.1:



На катоде выделяется Cu, на аноде выделяется Cl₂.



На катоде выделяется H₂, на аноде выделяется O₂.

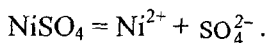
2. Составить схемы электролиза и написать уравнения электродных процессов водного раствора соли сульфата никеля (II), если: а) анод инертный, б) анод никелевый. Какие продукты выделяются на катоде и аноде?

Дано: NiSO ₄ а) анод инертный б) анод никелевый

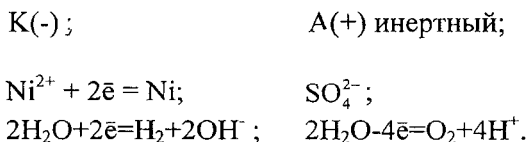
1. Схема электролиза-? 2. Продукты электролиза-?

Решение

а) анод – инертный

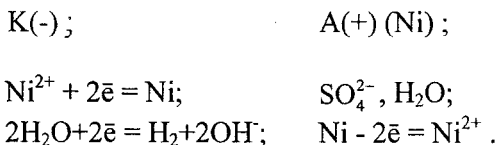
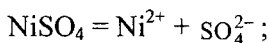


Схему электролиза составляем в соответствии с табл. 11.1:



На катоде выделяется Ni и H₂, на аноде выделяется O₂.

б) анод – никелевый:



На катоде выделяется Ni и H₂, на аноде растворяется Ni.

3. При электролизе растворов а) нитрата кальция, б) нитрата серебра на аноде выделяется 560 мл газа (н.у.). Составить схему электролиза и написать уравнения электродных процессов. Определить какое вещество и в каком количестве выделилось на катоде? Анод инертный.

Дано: Электролиты: а) Ca(NO ₃) ₂ б) AgNO ₃ $V_{0(B_1)}$ анод = 560 см ³ Анод инертный

Схема электролиза-?

m_{B_2} -?

$V_{0(B_2)}$ -?

Решение

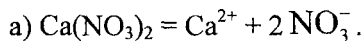
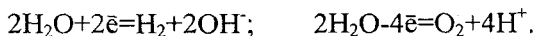


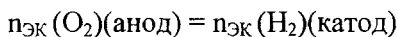
Схема электролиза:



На катоде выделяется H_2 , на аноде выделяется O_2

По закону эквивалентов: $n_{\text{ЭК}}(\text{B}_1)(\text{анод}) = n_{\text{ЭК}}(\text{B}_2)(\text{катод})$

В соответствии со схемой электролиза:



или

$$\frac{V_{0(\text{O}_2)}}{V_{\text{МЭК}}(\text{O})} = \frac{V_{0(\text{H}_2)}}{V_{\text{МЭК}}(\text{H})},$$

откуда

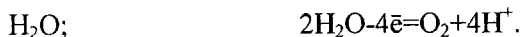
$$V_{0(\text{H}_2)} = \frac{V_{0(\text{O}_2)} \cdot V_{\text{МЭК}}(\text{H})}{V_{\text{МЭК}}(\text{O})} = \frac{560 \cdot 11200}{5600} = 1120 \text{ см}^3,$$

$$V_{\text{МЭК}}(\text{H}) = 11200 \text{ см}^3/\text{моль}, \quad V_{\text{МЭК}}(\text{O}) = 5600 \text{ см}^3/\text{моль}.$$

На катоде выделилось 1120 см^3 водорода.



Схема электролиза:



На катоде выделяется Ag, на аноде выделяется O₂.

По закону эквивалентов: $n_{\text{ЭК}}(\text{Ag})(\text{катод}) = n_{\text{ЭК}}(\text{O}_2)(\text{анод})$,

или

$$\frac{m_{\text{Ag}}}{M_{\text{ЭК}}(\text{Ag})} = \frac{V_{0(\text{O}_2)}}{V_{M_{\text{ЭК}}(\text{O})}},$$

откуда

$$m_{\text{Ag}} = \frac{M_{\text{ЭК}}(\text{Ag}) \cdot V_{M_{\text{ЭК}}(\text{O})}}{V_{M_{\text{ЭК}}(\text{O})}} = \frac{108 \cdot 560}{5600} = 10,8 \text{ г},$$

где $M_{\text{ЭК}}(\text{Ag}) = \frac{108}{1} = 108 \text{ г / моль}$.

На катоде выделилось 10,8 г серебра.

Задачи

Уровень А

11.1. Указать, какие группы катионов металлов можно восстановить до металла методом электролиза из водных растворов:

- а) Li⁺; Mn²⁺; Sb³⁺; Ti²⁺.
- б) Cr³⁺; Fe²⁺; Ni²⁺; Sn²⁺.
- в) Rb⁺; Zn²⁺; Bi³⁺; Al³⁺.
- г) K⁺; Co²⁺; Hg²⁺; Ag⁺?

11.2. Указать, какие группы анионов можно окислить методом электролиза из водных растворов:

- а) Cl⁻; SO₄²⁻; S²⁻; PO₄³⁻.
- б) I⁻; Cl⁻; Br⁻; S²⁻.
- в) SiO₃²⁻; CO₃²⁻; NO₃⁻; ClO₄⁻.
- г) PO₄³⁻; SO₃²⁻; NO₃⁻; Cl⁻?

11.3. Указать, восстановление, каких групп катионов металлов при электролизе водных растворов сопровождается выделением водорода из водного раствора:

- а) Ti^{2+} ; Ca^{2+} ; Fe^{2+} ; Pd^{2+} .
- б) Pb^{2+} ; Sn^{2+} ; Cu^{2+} ; Pd^{2+} .
- в) Hg^{2+} ; Ba^{2+} ; Mg^{2+} ; Ni^{2+} .
- г) Mn^{2+} ; Co^{2+} ; Ni^{2+} ; Cd^{2+} ?

11.4. Указать, какие группы катионов металлов можно восстановить до металла

методом электролиза из водных растворов:

- а) Na^+ ; Mn^{2+} ; Sb^{3+} ; Bi^{3+} .
- б) Cs^+ ; Zn^{2+} ; Ba^{2+} ; Al^{3+} .
- в) Cr^{3+} ; Fe^{2+} ; Ni^{2+} ; Sn^{2+} .
- г) K^+ ; Ca^{2+} ; Hg^{2+} ; Au^{3+} ?

11.5. Указать, какие группы анионов можно окислить методом электролиза из водных растворов:

- а) Br^- ; NO_2^- ; I^- ; SO_4^{2-} .
- б) NO_3^- ; ClO_4^- ; SO_3^{2-} ; SiO_3^{2-} .
- в) S^{2-} ; Cl^- ; Br^- ; I^- .
- г) PO_4^{3-} ; I^- ; CO_3^{2-} ; SO_4^{2-} ?

11.6. Указать, восстановление, каких групп катионов металлов при электролизе водных растворов сопровождается выделением водорода из водного раствора:

- а) Al^{3+} ; Ti^{3+} ; Ni^{2+} ; Pb^{2+} .
- б) Sn^{2+} ; Co^{2+} ; Ni^{2+} ; Mn^{2+} .
- в) Au^{3+} ; Pd^{2+} ; Ba^{2+} ; Na^+ .
- г) Zn^{2+} ; Ni^{2+} ; Cu^{2+} ; Ag^+ ?

11.7. Указать, какие группы катионов металлов можно восстановить до металла методом электролиза из водных растворов:

- а) K^+ ; Al^{3+} ; Zn^{2+} ; Bi^{3+} .
- б) Cr^{3+} ; Ni^{2+} ; Sb^{3+} ; Pt^{2+} .
- в) Cu^{2+} ; Ag^+ ; Cs^+ ; Ti^{2+} .
- г) Mn^{2+} ; Zn^{2+} ; Cr^{3+} ; Fe^{2+} ?

11.8. Указать, какие группы анионов можно окислить методом электролиза из водных растворов:

- а) I^- ; S^{2-} ; Cl^- ; Br^- .
- б) S^{2-} ; PO_4^{3-} ; SO_3^{2-} ; SiO_3^{2-} .
- в) PO_4^{3-} ; NO_3^- ; ClO_3^- ; SO_4^{2-} .
- г) NO_3^- ; F^- ; CO_3^{2-} ; Cl^- ?

11.9. Указать, восстановление, каких групп катионов металлов при электролизе водных растворов сопровождается выделением водорода из водного раствора:

- а) Mg^{2+} ; Ba^{2+} ; Sr^{2+} ; Pd^{2+} .
- б) Ni^{2+} ; Au^{3+} ; Hg^{2+} ; Ti^{2+} .
- в) Pb^{2+} ; Cr^{3+} ; Fe^{2+} ; Cd^{2+} .
- г) Cu^{2+} ; Pt^{2+} ; Au^{3+} ; Pd^{2+} ?

11.10. Указать, какие группы катионов металлов можно восстановить до металла методом электролиза из водных растворов:

- а) Ba^{2+} ; Al^{3+} ; Cr^{3+} ; Fe^{2+} .
- б) Cd^{2+} ; Co^{2+} ; Ni^{2+} ; Au^{3+} .
- в) Ag^+ ; Na^+ ; Cr^{3+} ; Pt^+ .
- г) Li^+ ; Ag^+ ; Cs^+ ; Ti^{2+} ?

11.11. Указать, какие группы анионов можно окислить методом электролиза из водных растворов:

- а) Cl^- ; S^{2-} ; SiO_3^{2-} ; NO_3^- .
- б) SO_4^{2-} ; ClO_4^- ; PO_4^{3-} ; SO_3^{2-} .
- в) S^{2-} ; I^- ; PO_4^{3-} ; BrO^- .
- г) S^{2-} ; Br^- ; Cl^- ; I^- ?

11.12. Указать, восстановление, каких групп катионов металлов при электролизе водных растворов сопровождается выделением водорода из водного раствора:

- а) Na^+ ; Ni^{2+} ; Sn^{2+} ; Pb^{2+} .
- б) Co^{2+} ; Ni^{2+} ; Mn^{2+} ; Zn^{2+} .
- в) Hg^{2+} ; Cr^{3+} ; Co^{2+} ; Cd^{2+} .
- г) Sb^{3+} ; Cu^{2+} ; Ag^+ ; K^+ ?

11.13. Указать, какие группы катионов металлов можно восстановить до металла методом электролиза из водных растворов:

- а) Sr^{2+} ; Ca^{2+} ; Na^+ ; Ni^{2+} .
- б) Ba^{2+} ; Cd^{2+} ; Sn^{2+} ; Pb^{2+} .
- в) Pd^{2+} ; Hg^{2+} ; Pt^{2+} ; Cd^{2+} .
- г) Sn^{2+} ; Mg^{2+} ; Al^{3+} ; Co^{2+} ?

11.14. Указать, какие группы анионов можно окислить методом электролиза из водных растворов:

- а) Br^- ; SO_4^{2-} ; S^{2-} ; PO_4^{3-} .
- б) CO_3^{2-} ; NO_3^- ; PO_4^{3-} ; NO_2^- .
- в) SO_3^{2-} ; CO_3^{2-} ; NO_3^- ; ClO_4^- .
- г) F^- ; Cl^- ; Br^- ; I^- ?

11.15. Указать, восстановление, каких групп катионов металлов при электролизе водных растворов сопровождается выделением водорода из водного раствора:

- а) Ca^{2+} ; Ba^{2+} ; Cr^{3+} ; Mn^{2+} .
- б) Cd^{2+} ; Al^{3+} ; Ti^{2+} ; Ca^{2+} .
- в) Ag^+ ; Bi^{3+} ; Hg^{2+} ; Pd^{2+} .
- г) Mn^{2+} ; Fe^{2+} ; Cd^{2+} ; Pb^{2+} ?

11.16. Указать, какие группы катионов металлов можно восстановить до металла методом электролиза из водных растворов:

- а) Sr^{2+} ; Al^{3+} ; Ti^{2+} ; Co^{2+} .
- б) Cd^{2+} ; Co^{2+} ; Ni^{2+} ; Sn^{2+} .
- в) Pd^{2+} ; Pt^{2+} ; Bi^{3+} ; Li^+ .
- г) Ti^{2+} ; Zn^{2+} ; Sr^{2+} ; Ca^{2+} ?

Уровень В

11.17. Составить схемы электролиза и написать уравнения электродных процессов водных растворов (анод инертный): а) KOH , б) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

11.18. Составить схемы электролиза и написать уравнения электродных процессов водного раствора $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, если а) анод инертный, б) анод кадмиевый. Какие продукты выделяются на катоде и аноде?

11.19. При электролизе раствора MgCl_2 на аноде выделилось 560 мл газа (н.у.). Составить схему электролиза и написать уравнения

электродных процессов. Какое вещество и в каком количестве выделилось на катоде? Анод инертный.

11.20. Составить схемы электролиза и написать уравнения электродных процессов водных растворов (анод инертный): а) $ZnCl_2$, б) $NaOH$.

11.21. Составить схемы электролиза и написать уравнения электродных процессов водного раствора $Ni(NO_3)_2$, если а) анод инертный, б) анод никелевый. Какие продукты выделяются на катоде и аноде?

11.22. При электролизе раствора K_2SO_4 на аноде выделилось 5,6 л газа (н.у.). Составить схему электролиза и написать уравнения электродных процессов. Какое вещество и в каком количестве выделилось на катоде? Анод инертный.

11.23. Составить схемы электролиза и написать уравнения электродных процессов водных растворов (анод инертный): а) $LiOH$, б) FeI_2 .

11.24. Составить схемы электролиза и написать уравнения электродных процессов водного раствора $CuCl_2$, если а) анод инертный, б) анод медный. Какие продукты выделяются на катоде и аноде?

11.25. При электролизе раствора $Mg(NO_3)_2$ на аноде выделилось 280 мл газа (н.у.). Составить схему электролиза и написать уравнения электродных процессов. Какое вещество и в каком количестве выделилось на катоде? Анод инертный.

11.26. Составить схемы электролиза и написать уравнения электродных процессов водных растворов (анод инертный): а) $FeSO_4$, б) $CsOH$.

11.27. Составить схемы электролиза и написать уравнения электродных процессов водного раствора $ZnSO_4$, если а) анод инертный, б) анод цинковый. Какие продукты выделяются на катоде и аноде?

11.28. При электролизе раствора $AgNO_3$ на аноде выделилось 260 мл газа (н.у.). Составить схему электролиза и написать уравнения электродных процессов. Какое вещество и в каком количестве выделилось на катоде? Анод инертный.

11.29. Составить схемы электролиза и написать уравнения электродных процессов водного раствора $CoSO_4$, если а) анод инертный, б) анод цинковый. Какие продукты выделяются на катоде и аноде?

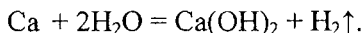
11.30. При электролизе раствора $PdCl_2$ на аноде выделилось 560 мл газа (н.у.). Составить схему электролиза и написать уравнения электродных процессов. Какое вещество и в каком количестве выделилось на катоде? Анод инертный.

11.31. Составить схемы электролиза и написать уравнение электродных процессов водных растворов (анод инертный): а) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$; б) RbOH .

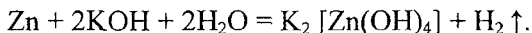
11.32. Составить схемы электролиза и написать уравнения электродных процессов водного раствора CdSO_4 , если а) анод инертный; б) анод кадмиевый. Какие продукты выделяются на катоде и аноде?

12. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛОВ

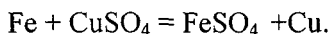
Более 80% химических элементов являются металлами. Металлы в соединениях проявляют только положительную степень окисления и в окислительно-восстановительных реакциях являются восстановителями. С водой при стандартных условиях взаимодействуют только щелочные и щелочно-земельные металлы:



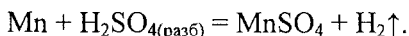
Металлы, оксиды которых обладают амфотерными свойствами (Zn, Al, Sn, Pb) взаимодействуют с водными растворами щелочей при стандартных условиях:



Металлы, у которых меньшее значение стандартных электродных потенциалов вытесняют металлы с большим значением стандартных электродных потенциалов из водных растворов их солей:

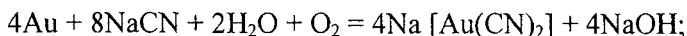


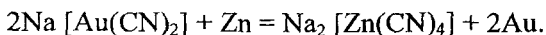
Металлы, электродный потенциал которых меньше электродного потенциала водорода, восстанавливают ион водорода из разбавленных кислот неокислителей.



Некоторые металлы встречаются в природе в свободном состоянии (ртуть, серебро, золото, платина). Такие металлы называют самородными. Золото и платина добываются путем механического отделения от той породы, в которой они содержатся, или путем растворения и последующего извлечения из растворов.

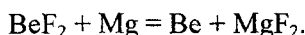
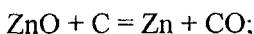
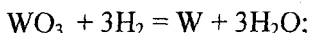
Например:





Остальные металлы получают химическими или электрохимическими способами. Химическое восстановление заключается во взаимодействии соединений металлов с углеродом, водородом или металлами.

Например:



Электролизом из растворов осаждаются металлы, стоящие в ряду стандартных электродных потенциалов после титана ($\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 > -1,4\text{В}$).

Электролизом из растворов невозможно получить щелочные металлы, а также, Mg, Ca, Sr, Ba, Al и Ti.

Примеры решения задач

Уровень А

1. Из приведенных металлов указать ряд металлов, которые невозможно получить электролизом из водных растворов их солей.

- а) Co, Cu, Al.
- б) Ca, Ni, Ag.
- в) Rb, Cd, Ni ;
- г) Na, Al, Mg.

Решение

Согласно схемы протекания катодных процессов при электролизе ионы металлов, у которых значения электродных потенциалов $< -1,4\text{ В}$ (Li, Rb, K, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Al, Ti) не восстанавливаются на

катоде из водных растворов их солей, а восстанавливаются молекулы воды ($2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$). Следовательно, при электролизе раствора не возможно получить металлы, стоящие в ряду (г).

Ответ: г) Na; Al; Mg.

2. Из приведенных металлов указать ряд металлов, ионы которых можно восстановить из водных растворов их солей железом.

- а) Al; Co; Cu .
- б) Ni; Ag; Au;
- в) Mg; Zn; Ag .
- г) Co; Pb; Mg.

Р е ш е н и е

В соответствии со следствием из ряда стандартных электродных потенциалов металлов, металлы у которых меньшее значение стандартных электродных потенциалов вытесняют металлы с большим значением стандартных электродных потенциалов из водных растворов их солей, т.е. железо может восстановить из водных растворов металлы стоящие за ним в ряду стандартных электродных потенциалов (табл.10.1). После железа стоят металлы ряда (б).

Ответ: б) Ni; Ag; Au;

3. Из приведенных металлов указать ряд металлов, которые взаимодействуют с разбавленными кислотами неокислителями с выделением водорода.

- а) Ni; Sn; Cu .
- б) Mg; Fe; Ni;
- в) Al; Co; Hg ;
- г) Zn; Pb; Ag .

Р е ш е н и е

Так как восстанавливать ионы водорода из разбавленных кислот неокислителей способны металлы, стандартный электродный потенциал у которых меньше стандартного электродного потенциала водорода ($\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^{\circ} < 0,0\text{В}$), то с разбавленными кислотами неокислителями с выделением водорода взаимодействуют металлы, стоящие в ряду (б) (табл.10.1).

Ответ: б) Mg; Fe; Ni.

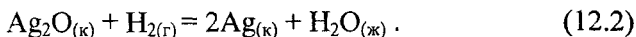
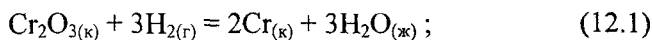
Уровень В

1. Можно ли восстановить водородом оксид хрома (III) и оксид серебра (I) до металлов при стандартных условиях? Ответ подтвердить расчетом $\Delta_r G^0(298\text{K})$ по $\Delta_f G^0(298\text{K}, \text{В})$.

Дано: $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{к}), \text{CuO}(\text{к}), \text{H}_2$
Cr - ? Ag - ?

Решение

Составить уравнения реакций восстановления оксидов металлов водородом:



Рассчитать изменение стандартной энергии Гиббса $\Delta_r G^0(298\text{K})$ реакций (12.1) и (12.2) используя I следствие из закона Гесса. Значения стандартных энергий Гиббса образования веществ $\Delta_f G^0(298\text{K}, \text{В})$ определить из табл. 4.1.

$$\begin{aligned} \Delta_r G^0(298\text{K}, 1) &= 3\Delta_f G^0(298\text{K}, \text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}) - \Delta_f G^0(298\text{K}, \text{Cr}_2\text{O}_3) = \\ &= 3 \cdot (-237,3) - (-1050) = 338,1 \text{ кДж}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G^0(298\text{K}, 2) &= \Delta_f G^0(298\text{K}, \text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}) - \Delta_f G^0(298\text{K}, \text{Ag}_2\text{O}_{\text{к}}) = \\ &= (-237,3) - (-11,3) = -226 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Так как $\Delta_r G^0(298\text{K}, 2) < 0$, а $\Delta_r G^0(298\text{K}, 1) > 0$, то возможно самопроизвольное протекание только реакции (2), т.е. возможно только восстановление серебра из оксида серебра (I).

Ответ: Водородом можно восстановить только серебро из оксида серебра (I).

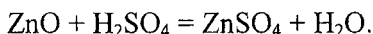
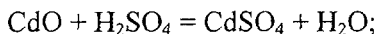
2. Написать уравнения реакций получения металлического кадмия из смеси оксидов CdO и ZnO гидрометаллургическим методом. В качестве растворителя оксидов использовать серную кислоту, в качестве восстановителя - оксид углерода (II). Составить схему получения металлического кадмия из смеси оксидов.

Дано: CdO, ZnO, H ₂ SO ₄ - - растворитель CO – восстановитель
Cd - ?

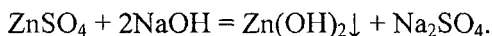
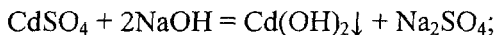
Р е ш е н и е

Записать уравнения реакций по стадиям:

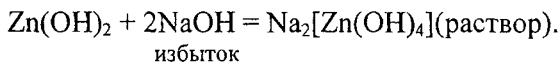
Растворение оксидов кадмия и цинка в H₂SO₄:



Осаждение гидроксидов кадмия и цинка гидроксидом натрия при стехиометрическом соотношении солей и гидроксида натрия:



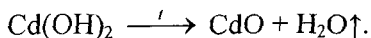
Растворение амфотерного гидроксида цинка в избытке щелочи:



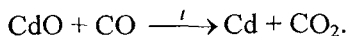
Так как Na₂[Zn(OH)₄] - растворимая соль, в осадке остается только гидроксид кадмия.

Отделение осадка Cd(OH)₂ от раствора фильтрацией.

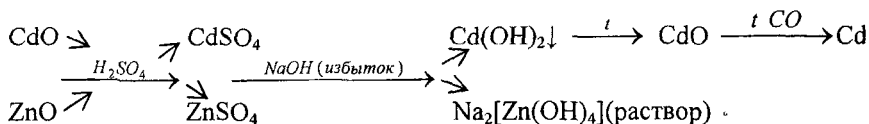
Разложение осадка $\text{Cd}(\text{OH})_2$ при нагревании:



Восстановление CdO оксидом углерода (II) при нагревании:



Ответ: Общая схема получения металлического кадмия из смеси оксидов будет иметь вид:

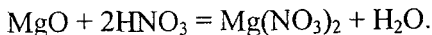
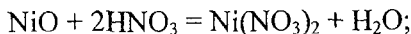


3. Написать уравнения реакций получения металлического никеля из смеси оксидов NiO и MgO гидрометаллургическим методом. В качестве растворителя использовать азотную кислоту. Никель из раствора выделить методом электролиза. Составить схему электролиза и схему получения металлического никеля из оксидов.

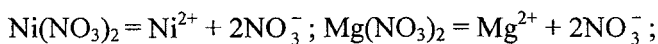
Дано:
NiO , MgO
HNO_3 – растворитель
Ni - ?

Р е ш е н и е

Составить уравнения реакций растворения оксидов никеля и магния в азотной кислоте:



Составить схему электролиза полученного раствора солей с инертным анодом. В соответствии с таблицами, в которых приведены схемы протекания катодных и анодных процессов (см. электролиз), схема электролиза будет иметь вид:

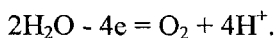
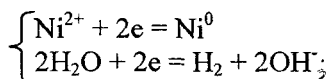


K (-);

A (+) (инертный);

Mg^{2+} ;

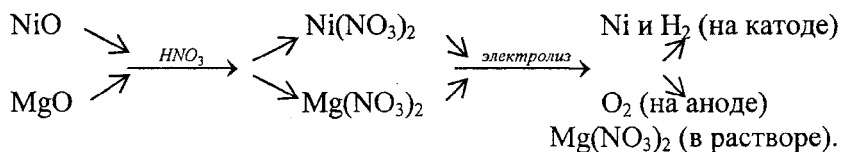
NO_3^- ;



На катоде выделяется Ni и H₂.

На аноде выделяется O₂.

Ответ: Общая схема получения металлического никеля из смеси оксидов будет иметь вид:



Задачи

Уровень А

12.1. Из приведенных металлов указать ряд металлов, которые невозможно получить электролизом из растворов их солей.

- Mg; Ni; Ag.
- K; Zn; Cu;
- Ni; Co; Pb.
- Al; Ca; Mg.

12.2. Из приведенных металлов указать ряд металлов, ионы которых можно восстановить из водных растворов их солей цинком.

- а) Mg; Cd; Ag.
- б) Cd; Ni; Cu .
- в) Ca; Pb; Cr.
- г) Co; Mg; Pb.

12.3. Из приведенных металлов указать ряд металлов, которые взаимодействуют с разбавленными кислотами неокислителями с выделением водорода.

- а) Mg; Ni; Pd .
- б) Al; Sn; Zn;
- в) Ni; Co; Cu.
- г) Mg; Cd; Hg.

12.4. Из приведенных металлов указать ряд металлов, которые невозможно получить электролизом из растворов их солей.

- а) K; Mg; Ca;
- б) Al; Ni; Ag;
- в) Ca; Ni; Cu ;
- г) Ba; Sn; Pb.

12.5. Из приведенных металлов указать ряд металлов, ионы которых можно восстановить из водных растворов их солей никелем.

- а) Ca; Mg; Cu ,
- б) Pb; Cu; Sn ,
- в) Mg; Co; Ag .
- г) Co; Al; Cu.

12.6. Из приведенных металлов указать ряд металлов, которые взаимодействуют с разбавленными кислотами неокислителями с выделением водорода.

- а) Ca; Zn; Al ,
- б) Mg; Pb; Cu,
- в) Zn; Pb; Pd ,
- г) Ca; Pb; Ag.

12.7. Из приведенных металлов указать ряд металлов, которые невозможно получить электролизом из растворов их солей.

- а) Mg; Co; Cu .
- б) Al; Ni; Ag,
- в) Na; Ca; Ba ,
- г) Cd; Pb; Sr.

12.8. Из приведенных металлов указать ряд металлов, ионы которых можно восстановить из водных растворов их солей железом.

- а) Zn; Co; Mn,
- б) Mg; Co; Pd,
- в) Ni; Cu; Ag,
- г) Al; Cd; Pb.

12.9. Из приведенных металлов указать ряд металлов, которые невозможно получить электролизом из растворов их солей.

- а) Al; Cd; Cu ,
- б) Ni; Zn; Mg.
- в) Ca; Al; Na,
- г) Zn; Fe; Ca.

12.10. Из приведенных металлов указать ряд металлов, ионы которых можно восстановить из водных растворов их солей цинком.

- а) Mg; Fe; Cu.
- б) Ca; Cd; Ag.
- в) Fe; Ni; Pb ;
- г) Al; Cd; Co.

12.11. Из приведенных металлов указать ряд металлов, которые взаимодействуют с разбавленными кислотами неокислителями с выделением водорода.

- а) Al; Mg; Sn ,
- б) Zn; Sr; Cu,
- в) Pb; Al; Ag .
- г) Mg; Sn; Pd.

12.12. Из приведенных металлов указать ряд металлов, которые невозможно получить электролизом из растворов их солей.

- а) Na; Ca; Al,
- б) Cd; Zn; Mg,
- в) Ni; Fe; Ca ,
- г) Pb; Mg; Ag.

12.13. Из приведенных металлов указать ряд металлов, ионы которых можно восстановить из водных растворов их солей железом.

- а) Ca; Ni; Cu,
- б) Cd; Mg; Ag ;
- в) Co; Pb; Sn .
- г) Ba; Cd; Pd.

12.14. Из приведенных металлов указать ряд металлов, которые взаимодействуют с разбавленными кислотами неокислителями с выделением водорода.

- а) Zn; Pb; Ag ;
- б) Al; Co; Cu;
- в) Zn; Al; Ni ;
- г) Co; Mn; Au.

12.15. Из приведенных металлов указать ряд металлов, которые невозможно получить электролизом из растворов их солей.

- а) Mg; Ca; Rb,
- б) Al; Ni; Ag,
- в) Pb; Cd; Sn;
- г) Fe; Ni; Co.

12.16. Из приведенных металлов указать ряд металлов, ионы которых можно восстановить из водных растворов их солей цинком.

- а) Ba; Fe; Cu.
- б) Mg; Cd; Pb.
- в) Fe; Ni; Ag ;
- г) Ca; Mn; Ni.

Уровень В

12.17. Можно ли восстановить водородом оксид меди (II) и оксид кальция до металлов при стандартных условиях? Ответ подтвердить расчетом $\Delta_f G^0(298\text{K})$ по $\Delta_f G^0(298\text{K}, \text{B})$.

12.18. Написать уравнения реакций получения металлического кобальта из смеси оксидов CoO и SnO гидromеталлургическим методом. В качестве растворителя оксидов использовать серную кислоту, а в качестве восстановителя – оксид углерода (II). Составить схему получения металлического кобальта из смеси оксидов.

12.19. Написать уравнения реакций получения металлического никеля из смеси оксидов NiO и Al_2O_3 гидromеталлургическим методом. В качестве растворителя использовать серную кислоту. Никель из раствора выделить методом электролиза. Составить схему электролиза и схему получения металлического никеля из смеси оксидов.

12.20. Можно ли восстановить углеродом оксид серебра (I) и оксид магния до металлов при стандартных условиях? Ответ подтвердить расчетом $\Delta_f G^0(298\text{K})$ по $\Delta_f G^0(298\text{K}, \text{B})$.

12.21. Написать уравнения реакций получения металлической меди из смеси оксидов CuO и PbO гидрометаллургическим методом. В качестве растворителя оксидов использовать азотную кислоту, а в качестве восстановителя – водород. Составить схему получения металлической меди из смеси оксидов.

12.22. Написать уравнения реакций получения металлического олова из смеси оксидов CaO и SnO гидрометаллургическим методом. В качестве растворителя использовать раствор азотной кислоты. Олово из раствора выделить методом электролиза. Составить схему электролиза и схему получения металлического олова из смеси оксидов.

12.23. Можно ли восстановить водородом оксид алюминия и оксид меди (II) до металлов при стандартных условиях? Ответ подтвердить расчетом $\Delta_r G^0(298\text{K})$ по $\Delta_r G^0(298\text{K}, \text{B})$.

12.24. Написать уравнения реакций получения металлического никеля из смеси оксидов NiO и ZnO гидрометаллургическим методом. В качестве растворителя оксидов использовать соляную кислоту, а в качестве восстановителя – оксид углерод (II). Составить схему получения металлического никеля из смеси оксидов.

12.25. Написать уравнения реакций получения металлического кобальта из смеси оксидов CoO и Al_2O_3 гидрометаллургическим методом. В качестве растворителя использовать серную кислоту. Кобальт из раствора выделить методом электролиза. Составить схему электролиза и схему получения металлического кобальта из смеси оксидов.

12.26. Можно ли восстановить водородом оксид никеля (II) и оксид цинка до металлов при стандартных условиях? Ответ подтвердить расчетом $\Delta_r G^0(298\text{K})$ по $\Delta_r G^0(298\text{K}, \text{B})$.

12.27. Написать уравнения реакций получения металлического марганца из смеси оксидов MnO и Cr_2O_3 гидрометаллургическим методом. В качестве растворителя оксидов использовать серную кислоту, а в качестве восстановителя – оксид углерода (II). Составить схему получения металлического марганца из смеси оксидов.

12.28. Написать уравнения реакций получения металлической меди из смеси оксидов CuO и BaO гидрометаллургическим методом. В качестве растворителя использовать соляную кислоту. Медь из раствора выделить методом электролиза. Составить схему электролиза и схему получения металлической меди из смеси оксидов.

12.29. Можно ли восстановить углеродом оксид ртути (II) и оксид бария до металлов при стандартных условиях? Ответ подтвердить расчетом $\Delta_r G^0(298\text{K})$ по $\Delta_f G^0(298\text{K}, \text{B})$.

12.30. Написать уравнения реакций получения металлического свинца из смеси оксидов PbO и Al_2O_3 гидрометаллургическим методом. В качестве растворителя использовать азотную кислоту. Свинец из раствора выделить методом электролиза. Составить схему электролиза и схему получения металлического свинца из смеси оксидов.

12.31. Можно ли восстановить водородом оксид железа (II) и оксид кальция до металлов при стандартных условиях? Ответ подтвердить расчетом $\Delta_r G^0(298\text{K})$ по $\Delta_f G^0(298\text{K}, \text{B})$.

12.32. Написать уравнения реакций получения металлического олова из смеси оксидов SrO и SnO гидрометаллургическим методом. В качестве растворителя использовать раствор азотной кислоты. Олово из раствора выделить методом электролиза. Составить схему электролиза и схему получения металлического олова из смеси оксидов.

Варианты контрольных работ

№	Номера задач, относящиеся к данному варианту											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	1.20	2.32	3.25	4.23	5.17	6.20	7.21	8.20	9.27	10.21	11.25	12.26
2	1.17	2.30	3.27	4.29	5.28	6.26	7.27	8.28	9.31	10.28	11.28	12.31
3	1.32	2.27	3.17	4.18	5.24	6.32	7.24	8.22	9.30	10.22	11.17	12.30
4	1.28	2.27	3.21	4.30	5.31	6.26	7.18	8.23	9.30	10.25	11.24	12.26
5	1.31	2.30	3.24	4.22	5.23	6.17	7.32	8.28	9.26	10.31	11.24	12.22
6	1.20	2.24	3.23	4.28	5.32	6.24	7.18	8.26	9.31	10.28	11.21	12.32
7	1.24	2.31	3.32	4.18	5.24	6.28	7.25	8.32	9.24	10.31	11.30	12.18
8	1.32	2.22	3.19	4.29	5.20	6.32	7.21	8.25	9.30	10.20	11.29	12.18
9	1.28	2.31	3.21	4.32	5.17	6.27	7.22	8.29	9.25	10.19	11.20	12.20
10	1.30	2.23	3.24	4.24	5.30	6.29	7.23	8.21	9.29	10.28	11.23	12.24
11	1.21	2.26	3.24	4.22	5.28	6.25	7.20	8.18	9.20	10.24	11.18	12.24
12	1.19	2.31	3.28	4.23	5.19	6.17	7.21	8.22	9.31	10.22	11.31	12.30
13	1.24	2.18	3.20	4.17	5.22	6.30	7.24	8.27	9.30	10.27	11.23	12.31
14	1.26	2.24	3.27	4.17	5.30	6.29	7.19	8.23	9.31	10.26	11.22	12.21
15	1.28	2.21	3.18	4.18	5.29	6.31	7.17	8.32	9.31	10.22	11.32	12.26
16	1.31	2.26	3.25	4.31	5.19	6.32	7.23	8.28	9.32	10.19	11.20	12.21
17	1.32	2.26	3.29	4.17	5.23	6.29	7.28	8.20	9.25	10.28	11.22	12.27
18	1.27	2.30	3.22	4.31	5.21	6.32	7.23	8.31	9.19	10.21	11.18	12.25
19	1.27	2.29	3.30	4.30	5.20	6.21	7.20	8.26	9.28	10.31	11.21	12.27
20	1.30	2.28	3.17	4.29	5.24	6.25	7.20	8.22	9.17	10.28	11.32	12.20
21	1.22	2.21	3.27	4.17	5.20	6.19	7.21	8.32	9.31	10.19	11.21	12.17
22	1.19	2.25	3.25	4.28	5.30	6.31	7.17	8.19	9.27	10.28	11.28	12.27
23	1.23	2.29	3.17	4.28	5.29	6.21	7.17	8.27	9.20	10.25	11.30	12.19
24	1.19	2.17	3.24	4.20	5.28	6.23	7.28	8.17	9.27	10.22	11.26	12.23
25	1.21	2.28	3.25	4.24	5.23	6.31	7.22	8.27	9.19	10.19	11.24	12.24
26	1.22	2.21	3.30	4.22	5.32	6.23	7.32	8.26	9.24	10.22	11.26	12.26
27	1.23	2.23	3.19	4.24	5.27	6.24	7.29	8.28	9.17	10.30	11.17	12.18
28	1.29	2.19	3.19	4.28	5.27	6.30	7.25	8.26	9.21	10.18	11.32	12.17
29	1.27	2.18	3.30	4.28	5.23	6.29	7.18	8.23	9.19	10.27	11.23	12.20
30	1.20	2.21	3.20	4.31	5.18	6.24	7.21	8.32	9.29	10.22	11.22	12.31
31	1.23	2.25	3.19	4.28	5.23	6.31	7.27	8.21	9.19	10.24	11.31	12.28
32	1.18	2.20	3.17	4.22	5.22	6.23	7.27	8.24	9.20	10.18	11.22	12.21
33	1.25	2.20	3.31	4.23	5.18	6.23	7.20	8.20	9.32	10.22	11.25	12.18

34	1.27	2.18	3.24	4.29	5.20	6.31	7.32	8.28	9.26	10.19	11.27	12.20
35	1.22	2.27	3.25	4.18	5.19	6.18	7.29	8.22	9.25	10.25	11.25	12.23
36	1.27	2.17	3.17	4.30	5.20	6.27	7.22	8.17	9.18	10.19	11.30	12.25
37	1.18	2.27	3.26	4.26	5.21	6.32	7.31	8.32	9.21	10.20	11.19	12.18
38	1.17	2.22	3.27	4.24	5.31	6.30	7.18	8.25	9.28	10.26	11.17	12.26
39	1.22	2.18	3.31	4.19	5.28	6.29	7.27	8.17	9.17	10.19	11.20	12.29
40	1.27	2.21	3.21	4.32	5.21	6.27	7.25	8.20	9.31	10.30	11.25	12.26
41	1.17	2.29	3.29	4.26	5.27	6.28	7.29	8.20	9.21	10.18	11.17	12.25
42	1.18	2.28	3.31	4.22	5.23	6.26	7.23	8.22	9.26	10.21	11.23	12.27
43	1.21	2.28	3.18	4.30	5.29	6.18	7.17	8.25	9.22	10.17	11.21	12.19
44	1.27	2.22	3.22	4.26	5.21	6.19	7.19	8.20	9.30	10.23	11.28	12.22
45	1.19	2.17	3.29	4.25	5.30	6.23	7.29	8.17	9.29	10.23	11.32	12.30
46	1.20	2.19	3.17	4.20	5.23	6.20	7.25	8.21	9.32	10.22	11.22	12.22
47	1.21	2.27	3.29	4.18	5.29	6.27	7.20	8.22	9.23	10.19	11.19	12.27
48	1.20	2.25	3.31	4.27	5.25	6.25	7.27	8.23	9.31	10.17	11.32	12.18
49	1.19	2.27	3.31	4.32	5.26	6.23	7.27	8.24	9.32	10.30	11.29	12.28
50	1.18	2.22	3.29	4.22	5.32	6.31	7.29	8.26	9.27	10.27	11.22	12.19
51	1.24	2.21	3.18	4.30	5.28	6.29	7.28	8.27	9.30	10.27	11.26	12.20
52	1.25	2.27	3.17	4.18	5.17	6.19	7.24	8.30	9.25	10.17	11.26	12.31
53	1.30	2.29	3.19	4.31	5.23	6.23	7.22	8.28	9.20	10.21	11.32	12.32
54	1.20	2.24	3.18	4.25	5.28	6.21	7.20	8.20	9.29	10.19	11.18	12.25
55	1.21	2.18	3.26	4.26	5.30	6.28	7.31	8.17	9.23	10.17	11.17	12.24
56	1.27	2.23	3.19	4.31	5.26	6.23	7.23	8.25	9.17	10.26	11.19	12.17
57	1.17	2.27	3.28	4.20	5.29	6.25	7.25	8.23	9.21	10.32	11.28	12.18
58	1.28	2.29	3.17	4.30	5.21	6.22	7.21	8.26	9.28	10.17	11.27	12.17
59	1.22	2.21	3.23	4.21	5.18	6.28	7.31	8.31	9.18	10.21	11.26	12.19
60	1.17	2.32	3.29	4.24	5.25	6.23	7.19	8.24	9.25	10.17	11.17	12.30
61	1.23	2.23	3.19	4.29	5.32	6.31	7.18	8.26	9.22	10.17	11.29	12.23
62	1.29	2.26	3.24	4.31	5.26	6.26	7.23	8.27	9.17	10.28	11.31	12.17
63	1.18	2.30	3.20	4.23	5.18	6.22	7.29	8.29	9.32	10.30	11.26	12.19
64	1.32	2.29	3.24	4.27	5.19	6.23	7.25	8.26	9.18	10.22	11.30	12.32
65	1.24	2.30	3.20	4.28	5.27	6.17	7.28	8.21	9.19	10.17	11.26	12.26
66	1.20	2.17	3.19	4.21	5.30	6.32	7.26	8.24	9.18	10.23	11.21	12.17
67	1.26	2.27	3.17	4.22	5.17	6.26	7.24	8.30	9.27	10.32	11.30	12.32
68	1.24	2.26	3.18	4.25	5.32	6.30	7.19	8.20	9.32	10.20	11.26	12.21
69	1.31	2.25	3.28	4.21	5.20	6.19	7.26	8.17	9.17	10.25	11.18	12.19

70	1.23	2.22	3.24	4.19	5.23	6.20	7.25	8.17	9.26	10.32	11.20	12.20
71	1.32	2.26	3.26	4.30	5.21	6.21	7.21	8.24	9.21	10.20	11.17	12.26
72	1.23	2.27	3.32	4.31	5.26	6.20	7.17	8.29	9.18	10.26	11.25	12.18
73	1.20	2.32	3.22	4.29	5.27	6.28	7.27	8.27	9.30	10.19	11.29	12.24
74	1.20	2.26	3.31	4.25	5.20	6.20	7.30	8.29	9.18	10.21	11.17	12.25
75	1.20	2.21	3.18	4.20	5.27	6.26	7.29	8.25	9.19	10.18	11.28	12.23
76	1.21	2.23	3.17	4.28	5.30	6.22	7.19	8.23	9.28	10.20	11.30	12.28
77	1.24	2.25	3.32	4.32	5.18	6.26	7.28	8.21	9.23	10.23	11.17	12.30
78	1.20	2.28	3.25	4.18	5.19	6.17	7.17	8.17	9.22	10.27	11.24	12.32
79	1.26	2.26	3.26	4.20	5.18	6.29	7.31	8.18	9.26	10.19	11.27	12.25
80	1.20	2.32	3.24	4.28	5.24	6.22	7.28	8.28	9.27	10.21	11.18	12.24
81	1.29	2.26	3.26	4.25	5.29	6.31	7.25	8.22	9.20	10.19	11.22	12.29
82	1.26	2.18	3.32	4.32	5.20	6.21	7.29	8.23	9.27	10.27	11.25	12.25
83	1.31	2.32	3.19	4.19	5.25	6.19	7.30	8.21	9.22	10.25	11.27	12.30
84	1.20	2.26	3.30	4.21	5.32	6.23	7.21	8.22	9.21	10.28	11.26	12.21
85	1.29	2.25	3.29	4.25	5.26	6.22	7.30	8.21	9.32	10.30	11.23	12.27
86	1.32	2.27	3.18	4.19	5.23	6.28	7.24	8.32	9.17	10.23	11.25	12.29
87	1.22	2.28	3.23	4.19	5.28	6.17	7.30	8.29	9.26	10.20	11.32	12.25
88	1.22	2.21	3.19	4.25	5.30	6.18	7.28	8.23	9.21	10.18	11.18	12.29
89	1.22	2.25	3.24	4.17	5.27	6.27	7.30	8.31	9.20	10.29	11.28	12.20
90	1.23	2.18	3.27	4.30	5.29	6.18	7.19	8.28	9.19	10.23	11.18	12.19
91	1.23	2.26	3.23	4.18	5.17	6.22	7.21	8.28	9.21	10.29	11.18	12.21
92	1.30	2.21	3.17	4.27	5.24	6.20	7.28	8.29	9.27	10.30	11.32	12.31
93	1.25	2.24	3.22	4.21	5.23	6.21	7.30	8.19	9.30	10.19	11.23	12.25
94	1.32	2.26	3.20	4.25	5.26	6.23	7.18	8.21	9.20	10.26	11.20	12.17
95	1.28	2.31	3.24	4.19	5.20	6.18	7.28	8.19	9.28	10.31	11.22	12.23
96	1.32	2.17	3.26	4.21	5.26	6.22	7.21	8.18	9.24	10.23	11.32	12.31
97	1.26	2.25	3.28	4.29	5.29	6.29	7.23	8.21	9.21	10.29	11.27	12.20
98	1.20	2.32	3.29	4.23	5.17	6.21	7.19	8.27	9.29	10.22	11.17	12.32
99	1.29	2.21	3.25	4.20	5.24	6.24	7.26	8.32	9.27	10.26	11.31	12.31
100	1.28	2.23	3.32	4.32	5.29	6.27	7.32	8.31	9.26	10.25	11.18	12.29

Литература

Основная

1. Коровин, Н.В. Общая химия. – М.: Высшая школа, 2000.
2. Глинка, Н.Л. Общая химия. – М.: Высшая школа, 2004.

Дополнительная Для студентов – машиностроителей

3. Харин, А.Н. [и др.]. Курс химии. – М.: Высшая школа, 1983.

Для студентов – энергетиков

4. Курс химии. В 2 ч., ч. 2 /Под редакцией А.Ф. Алабышева. – М.: Высшая школа, 1970.

Для студентов – строителей

5. Курс химии. В 2 ч., ч. 2 /Под редакцией В.А.Киреева. – М.: Высшая школа, 1975.

Для студентов всех специальностей

6. Задачи предлабораторного контроля по химии. – Мн.: БНТУ, 2005.
7. Артеменко, А.И. Органическая химия. – М.: Высшая школа, 1987.

Содержание

Введение	3
Общие методические указания	12
1. Основные классы неорганических соединений	15
2. Эквивалент. Закон эквивалентов	32
3. Способы выражения состава раствора	44
4. Энергетика химических процессов	58
5. Скорость химических реакций. Химическое равновесие ...	74
6. Физико-химические свойства растворов	94
7. Растворы сильных и слабых электролитов	109
8. Ионно-молекулярные уравнения. Гидролиз солей	126
9. Окислительно-восстановительные реакции	135
10. Гальванический элемент. Коррозия металлов	150
11. Электролиз	174
12. Химические свойства металлов	192
Варианты контрольных работ	204
Литература	208