

Министерство образования Республики Беларусь  
БЕЛОРУССКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

---

Кафедра «Химия»

Яглов В.Н., Меженцев А.А., Бурак Г.А., Зык Н.В., Слепнева Л.М.,  
Горбунова В.А., Проворова И.Б., Глушонок Г.К., Медведев Д.И.,  
Кречко Н.А., Шагойко Ю.В.

**ХИМИЯ**  
**ДЛЯ КУРСАНТОВ ВОЕННО-ТЕХНИЧЕСКОГО**  
**ПРОФИЛЯ**

Электронный учебно-методический комплекс

**М и н с к 2 0 1 8**

Учебно-методический комплекс для курсантов военно-технического профиля по химии содержит подробное описание процесса выполнения лабораторных работ, материалы курса лекций, содержание основных вопросов по курсу лекций, справочных таблиц, структуру билетов предлабораторного и рубежного контролей

Предложенный комплекс разработан в целях формирования у курсантов познаний в области химии и направлен на повышение уровня профессиональной подготовки курсантов

Белорусский национальный технический университет  
пр-т Независимости, 65, г. Минск, Республика Беларусь  
Тел.(017) 293-91-20  
Регистрационный № БНТУ/ЭУМК-МТФ86-

© БНТУ, 2018  
© Яглов В.Н., Меженцев А.А.,  
Бурак Г.А., Н.В. Зык,  
Л.М. Слепнева, В.А. Горбу-  
нова, И.Б. Проворова,  
Г.К. Глушонок, Д.И. Медведев,  
Н.А. Кречко, Ю.В. Шагойко

## Оглавление

<b>1. ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ ДИСЦИПЛИНЫ, ЕЕ МЕСТО В УЧЕБНОМ ПРОЦЕССЕ.....</b>	<b>4</b>
<b>2. ОПОРНЫЙ КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ.....</b>	<b>5</b>
2.1. ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ .....	5
2.2. Способы выражения состава раствора .....	18
2.3.Химическая термодинамика. Изохорный тепловой эффект химической реакции. Внутренняя энергия.....	22
2.4.Ионное произведение воды. рН растворов .....	41
2.5. Теория электролитической диссоциации. Степень и константа диссоциации .....	49
2.6. Физико-химические свойства растворов неэлектролитов.....	72
2.7.Гальванические элементы. Коррозия металлов.....	80
<b>3.ПРОГРАММА ЛАБОРАТОРНЫХ ЗАНЯТИЙ И ОСНОВНЫЕ ВОПРОСЫ КУРСА .....</b>	<b>117</b>
<b>4.ДОМАШНИЕ ЗАДАНИЯ ПО ТЕМАМ КУРСА ВТФ .....</b>	<b>121</b>
4.1. Домашнее задание по теме: «Основные классы неорганических соединений» .....	121
4.2. Домашнее задание по теме: «Способы выражения состава раствора» .....	125
4.3. Домашнее задание по теме: «Энергетика химических реакций» .....	127
4.4. Домашнее задание по теме: «Коллигативные свойства растворов».....	131
4.5. Домашнее задание по теме: «Растворы сильных и слабых электролитов» .....	133
4.6. Домашнее задание по теме: «Гальванические элементы. Коррозия металлов» .....	135
<b>5.ВАРИАНТЫ ЗАДАЧ ПРЕДЛАБОРАТОРНОГО КОНТРОЛЯ .....</b>	<b>138</b>
5.1. Классы неорганических соединений .....	138
5.2.Способы выражения состава раствора .....	143
5.3.Энергетика .....	146
5.4. Коллигативные свойства растворов .....	150
5.5.Растворы сильных и слабых электролитов .....	153
5.6.Гальванические элементы. Коррозия металлов.....	156
<b>6.ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ .....</b>	<b>160</b>
6.1.Определение содержания карбоната кальция в техническом меле .....	160
6.2.Способы выражения состава растворов .....	163
6.3.Энергетика химических процессов .....	167
6.4.Приготовление антифриза и определение его температуры замерзания .....	172
6.5.Изучение процесса диссоциации уксусной кислоты .....	175
6.6.Коррозия металлов .....	179
<b>7.ВАРИАНТЫ ЗАДАНИЙ РУБЕЖНОГО КОНТРОЛЯ .....</b>	<b>184</b>
7.1.Первый рубежный контроль (РК-1).....	184
7.2.Второй рубежный контроль (РК-2) .....	192
<b>8.СПРАВОЧНЫЕ ТАБЛИЦЫ .....</b>	<b>198</b>
<b>9.УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКАЯ ЛИТЕРАТУРА .....</b>	<b>208</b>

## **ВВЕДЕНИЕ**

Учебная программа нового поколения по дисциплине «Химия» предназначена для реализации на первой ступени высшего образования в рамках цикла естественнонаучных дисциплин. Ее отличительными особенностями являются: обновленное содержание, значительное усиление роли и доли самостоятельной работы студента, использование современных инновационных педагогических технологий. В рамках совместного сотрудничества преподавателя и студента программа выступает своеобразным «навигатором» добывания знаний, информации и приобретения практических умений.

Цель создания электронного учебно-методического комплекса – рациональное структурирование и подача учебного материала.

### **1. ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ ДИСЦИПЛИНЫ, ЕЕ МЕСТО В УЧЕБНОМ ПРОЦЕССЕ**

#### **Цель преподавания дисциплины.**

Основными целями профессиональной подготовки студентов в вузе выступают формирование и развитие профессиональных компетенций, основанных на профессиональных знаниях, обеспечивающих исполнение возникающих технических задач и решение различных технологических проблем.

Знание химии и необходимо для плодотворной творческой деятельности современного специалиста любой специальности.

#### **Задачи изучения дисциплины.**

Задача химической подготовки современного специалиста любой специальности должна заключаться не в накоплении фактических сведений о свойствах различных материалов, не в запоминании существующих технологических рекомендаций, а в создании у него навыков, помогающих ему решать многообразные технические и технологические проблемы. Таким образом, в задачи изучения дисциплины «Химия» для ВТФ входит:

- овладение основными понятиями, закономерностями и законами химии;
- формирование ряда фундаментальных навыков теоретического и практического плана.

В основу структурирования содержания учебной дисциплины положен принцип модульного подхода, который предполагает разбивку научно-теоретического материала в относительно самостоятельные учебные разделы. По каждому учебному разделу в соответствии с его целями и задачами по формированию и развитию у студентов конкретных компетенций преподавателем (кафедрой) проектируются и реализуются определенные педагогические технологии.

В числе наиболее перспективных и эффективных современных инновационных образовательных систем и технологий следует выделить: учебно-методические комплексы; вариативные модели управляемой самостоятельной работы студентов, блочно-модульные, модульно-рейтинговые и кредитные системы, информационные технологии, методики активного обучения.

## 2. ОПОРНЫЙ КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ

### 2.1. ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

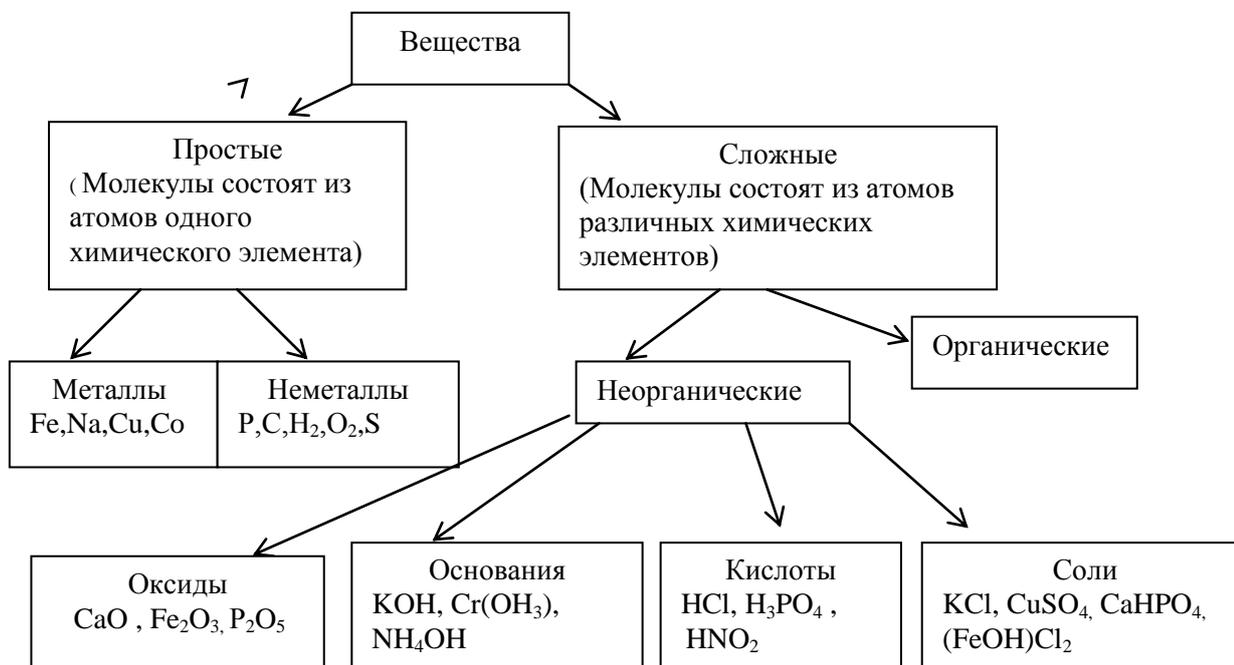
**Оксиды. Классификация. Свойства. Номенклатура.**

**Кислоты и основания. Классификация. Свойства. Номенклатура.**

**Соли. Классификация. Свойства. Номенклатура.**

Химия занимается изучением превращений химических веществ (число известных к настоящему времени веществ более десяти миллионов), поэтому очень важна классификация химических соединений. Под классификацией понимают объединение разнообразных и многочисленных соединений в определенные группы или классы, обладающие сходными свойствами. С проблемой классификации тесно связана проблема номенклатуры, т.е. системы названий этих веществ. Классификация неорганических веществ и их номенклатура основаны на наиболее простой и постоянной характеристике – химическом составе, показывающем качественные и количественные соотношения атомов в соединении.

Классификация основных классов химических соединений.



Для характеристики состояния элементов в соединениях введено понятие степени окисления. Под степенью окисления (С.О.) понимается предполагаемый заряд атома в соединении, вычисленный, исходя из предположения, что соединение состоит из ионов. Степень окисления может быть положительной, отрицательной ( $N^{+4}$   $O_2^{-2}$ ), дробной величиной ( $Fe_3^{+8/3}O_4$ ) или равной нулю ( $P^0$ ). Для большинства элементов А

– подгрупп высшая степень окисления ( $C.O_{max}$ ) равна номеру группы, а низшая степень окисления равна разности ( $C.O_{min} = C.O_{max} - 8$ ).

Например, для S, находящейся в VI группе ПС  $C.O_{max} = 6$ , а  $C.O_{min} = 6-8 = -2$ . Все остальные степени окисления элемента называют промежуточными:  $S^{+4}$ .

Высшая положительная степень окисления проявляется, когда в образовании связи принимают участие все валентные электроны атома.

### НЕКОТОРЫЕ ПРАВИЛА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТЕПЕНЕЙ ОКИСЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ В ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ.

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 основных классах неорганических соединений проявляют степень окисления (-2).

Например:  $Ca^{+2}O^{-2}$ ,  $S^{+4}O_2^{-2}$  и т.д.

Исключения: фторид кислорода  $O^{+2}F_2^{-1}$  - степень окисления кислорода (+2), пероксиды - степень окисления кислорода

(-1),  $H_2^{+1}O_2^{-1}$ .

3. Атом водорода в основных классах неорганических соединений проявляет степень окисления (+1).

Например:  $H_2^{+1}S^{-2}$ ,  $N^{+3}H_3^{+1}$ ,  $H_2^{+1}O^{-2}$ ,  $K^{+1}O^{-2}H^{+1}$ ,  $Na^{+1}H^{+1}C^{+4}O_3^{-2}$ .

Исключения: гидриды металлов типа  $Ca^{+2}H_2^{-1}$ ;  $Na^{+1}H^{-1}$ ; в которых степень окисления водорода (-1).

4. Металлы IA, IIA и IIIA главных подгрупп Периодической системы проявляют степень окисления равную номеру группы в которой находится этот элемент т.е. соответственно (+1), (+2) и (+3) (см. табл.1.2).

Например:  $Na_2^{+1}O^{-2}$ ;  $Sr^{+2}O^{-2}$ ;  $Al_2^{+3}O_3^{-2}$ ,  $Na^{+1}O^{-2}H^{+1}$ .

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):  $H^{+1}N^xO_3^{-2}$

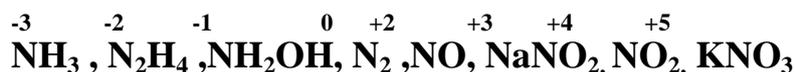
$$(+1) + x + (-2) \cdot 3 = 0; \quad x = +5$$

или степень окисления хрома в молекуле  $K_2^{+1}Cr_2^xO_7^{-2}$ :

$$(+1) \cdot 2 + x \cdot 2 + (-2) \cdot 7 = 0 \quad x = +6$$

Большинство элементов могут проявлять переменную степень окисления в соединениях.

Например:



Элементы, имеющие постоянную степень окисления в большинстве соединений

I	II	III	IV	V	VI
H <sup>+</sup>					
Li <sup>+1</sup>	Be <sup>+2</sup>	B <sup>+3</sup>			O <sup>-2</sup>
Na <sup>+1</sup>	Mg <sup>+2</sup>	Al <sup>+3</sup>			
K <sup>+1</sup>	Ca <sup>+2</sup> Zn <sup>+2</sup>	Sc <sup>+3</sup>			
Rb <sup>+1</sup> Ag <sup>+1</sup>	Sr <sup>+2</sup> Cd <sup>+2</sup>				
Cs <sup>+1</sup>	Ba <sup>+2</sup>				
Fr <sup>+1</sup>	Ra <sup>+2</sup>				

### Оксиды. Классификация. Свойства. Номенклатура.

К наиболее важным и распространенным кислородсодержащим соединениям элементов относятся оксиды.

**Оксиды - бинарные соединения элементов с кислородом в степени окисления -2.**

Общая формула оксидов Э<sub>x</sub>O<sub>y</sub><sup>-2</sup>.

Почти все элементы образуют оксиды. Исходя из степени окисления кислорода и положения в ПС Д.И.Менделеева, состав оксидов можно представить простейшими формулами: Э<sub>2</sub>O, ЭO, Э<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ЭO<sub>2</sub>, Э<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ЭO<sub>3</sub>, Э<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, ЭO<sub>4</sub>.

К оксидам не относятся соединения, содержащие атомы кислорода, связанные химической связью друг с другом ( Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>- пероксид натрия : Na –O<sup>-1</sup> – O<sup>-1</sup>- Na )

**Название оксидов состоит соответственно из слова «оксид» плюс название элемента в родительном падеже единственного числа:**

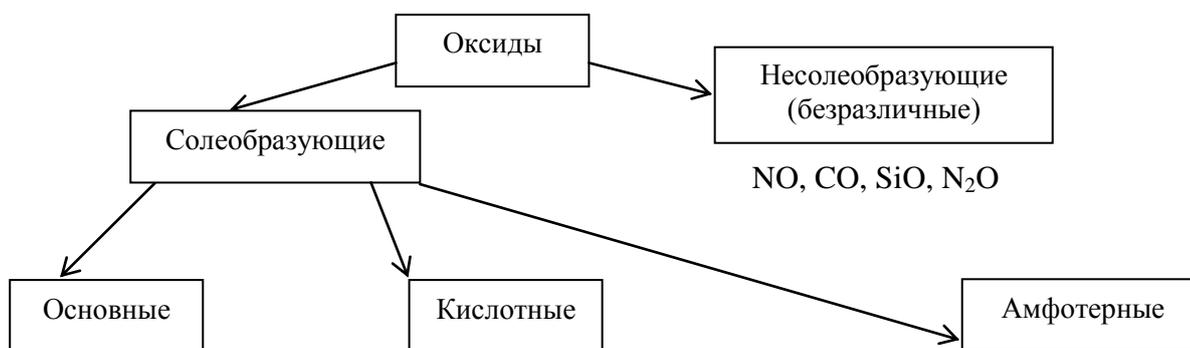
Na<sub>2</sub>O – оксид натрия,

CaO – оксид кальция

**Если элемент проявляет переменную степень окисления, то в скобках дополнительно указывают степени окисления элемента:**

SO<sub>2</sub> - оксид серы (IV),

SO<sub>3</sub> - оксид серы (VI).



Основные:

Li<sub>2</sub>O - оксид лития;  
MgO - оксид магния  
MnO - оксид марганца(II).

Кислотные:

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - оксид бора;  
CO<sub>2</sub> - оксид углерода(IV);  
Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> - оксид марганца(VII)

Амфотерные

BeO - оксид бериллия;  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - оксид алюминия;  
Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - оксид хрома (III);  
ZnO - оксид цинка;  
SnO - оксид олова (II);  
PbO - оксид свинца (II).

Несолеобразующими называют оксиды, которым не соответствуют ни кислоты, ни основания и поэтому, с точки зрения кислотно-основных свойств, их характер может быть назван безразличным.

Солеобразующими называются оксиды, которые образуют соли. Солеобразующие оксиды делятся на основные, амфотерные и кислотные. Основными называются оксиды, элемент которых при образовании соли или основания становится катионом. Для основных оксидов характерны ионные или сильно полярные связи между атомами, что обуславливает прочность их кристаллических решеток и способность к поляризации атомов кислорода.

К основным оксидам относятся:

- оксиды всех металлов главной подгруппы первой группы (щелочные металлы Li – Fr);
- главной подгруппы второй группы (Mg-Ra);
- оксиды переходных металлов в низших степенях окисления (например, MnO ,FeO)

Кислотными называют оксиды, элемент которых при образовании соли или кислоты входит в состав аниона. Оксиды ( высшие) малоактивных металлов и неметаллических элементов характеризуются наличием ковалентных связей в молекуле. Они способны быть акцепторами поляризованных атомов кислорода. Большинство оксидов неметаллов являются кислотными оксидами (CO<sub>2</sub> , SO<sub>3</sub>). К неметаллам относятся элементы:

				H	He
B	C	N	O	F	Ne
	Si	P	S	Cl	Ar
		As	Se	Br	Kr
			Te	I	Xe
				At	Rn

Остальные элементы – металлы.

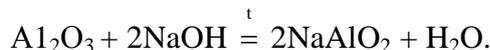
Оксиды переходных металлов в высших степенях окисления проявляют преимущественно также свойства кислотных оксидов (например, CrO<sub>3</sub> , Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) . Большинство кислот образуется при взаимодействии кислотных оксидов с водой. Поэтому кислотные оксиды называют ангидридами кислот.

Например :  $P_2O_5 + 3H_2O = 2H_3PO_4$

Элемент, образующий ангидрид, проявляет одинаковую степень окисления и в ангидриде, и в соответствующей ему кислоте:

- 1)  $N^{+5}_2O_5 - HN^{+5}O_3$                       2)  $Sn^{+4}O_2 - H_2Sn^{+4}O_3$   
 3)  $S^{+6}O_3 - H_2S^{+6}O_4$                       4)  $As^{+3}_2O_3 - H_3As^{+3}O_3$

Амфотерные оксиды в зависимости от условий реакции могут проявлять как кислотные, так и основные свойства. Например :  $Al_2O_3 + 3H_2SO_4 = 2Al(SO_4)_3 + 3H_2O$ ;



В первом случае алюминий проявляет свойства металла и входит в состав электроположительной составляющей  $Al^{+3}$ , во втором случае - свойства неметалла и входит в состав электроотрицательной составляющей формулы соли  $AlO_2^-$ .

Соединения, обладающие амфотерными свойствами, образуют следующие металлы:

Be, Al, Ga, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Cr, Mn, Fe, Zn и др.

Кисотно-основной характер зависит от электроотрицательности, степени окисления элементов и эффективного заряда на атоме кислорода. Оксиды элементов с высокой электроотрицательностью имеют кислотный характер. Чем выше окислен металл, т.е. чем выше его степень окисления, тем более кислотным характером обладает оксид.

В периодах уменьшается отрицательный эффективный заряд на атомах кислорода и осуществляется постепенный переход от основных через амфотерные к кислотным оксидам.

Зависимость кислотно-основных свойств оксидов от эффективного заряда на атоме кислорода:

Оксид	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	Cl <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
Эффективный заряд	-0,81	-0,42	-0,31	-0,23	-0,13	-0,06	-0,01
Кислотно-основные свойства оксида	основной	основной	амфотерный	кислотный	кислотный	кислотный	кислотный

При увеличении степени окисления элемента усиливаются кислотные свойства оксида:

$Mn^{+2}O$                        $Mn^{+3}_2O_3$                        $Mn^{+4}O_2$                        $Mn^{+6}O_3$                        $Mn^{+7}_2O_7$   
 основной                      амфотерный                      амфотерный                      кислотный                      кислотный

В главных подгруппах ПС при переходе от одного элемента к другому сверху вниз наблюдается усиление основных свойств оксидов:

BeO                      MgO                      CaO                      SrO                      BaO                      RaO  
 амфотерный                      основной                      основной                      основной                      основной                      основной



увеличение силы соответствующих оснований

В результате взаимодействия элемента с кислородом образуются соединения с ионной или полярной ковалентной связью. Тип химической связи в оксидах зависит главным образом от химической природы атома, его заряда и размера. Типичные металлы образуют оксиды с ионной связью. С ослаблением металлических свойств элемента в соединениях наблюдается переход от ионной связи к ковалентной полярной с постепенным снижением степени полярности и больше проявляются кислотные свойства.

В пределах периодов с возрастанием порядкового номера элемента увеличивается заряд ядра атома и уменьшается его размер, что приводит к тому, что связь изменяется от ионной

к полярной ковалентной, а характер высших оксидов от основных через амфотерные к кислотным.

В пределах групп с возрастанием порядкового номера элемента степень окисления не изменяется, но вследствие увеличения энергетических уровней размер элемента возрастает. Это приводит к тому, что связь Э-О ослабевает, т.е. становится более полярной ковалентной или ионной и в пределах групп усиливаются основные свойства оксидов.

Изменение химического характера оксидов одного элемента связано с тем, что с увеличением степени окисления элемента уменьшается его размер. Это приводит к тому, что тип химической связи изменяется от ионной к полярной ковалентной. Поэтому оксиды, в которых степень окисления наиболее низкая, относятся к основным, с высшей – к кислотным, а с промежуточной – к амфотерным.

Большинство основных оксидов представляет собой твердые кристаллические вещества ионного характера, в узлах кристаллической решетки расположены ионы металлов, достаточно прочно связанные с оксид-ионами  $O^{2-}$ , поэтому оксиды типичных металлов обладают высокими температурами плавления и кипения.

Близость ионных радиусов многих ионов металлов приводит к тому, что в кристаллической решетке оксидов часть ионов одного металла может быть заменена на ионы другого металла. Это приводит к тому, что для оксидов часто не выполняется закон постоянства состава и могут существовать смешанные оксиды переменного состава.

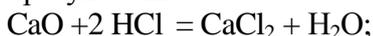
### СВОЙСТВА ОКСИДОВ:

#### Основные:

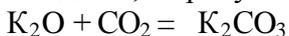
1. Оксиды активных металлов взаимно - действуют с водой с образованием щелочей:



2. Взаимодействуют с кислотами, образуя соли:



3. Взаимодействуют с кислотными оксидами, образуя соли:

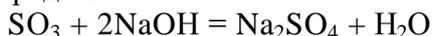


#### Кислотные:

1. Взаимодействуют с водой с образованием кислот:



2. Взаимодействуют с основаниями с образованием кислых и средних солей:

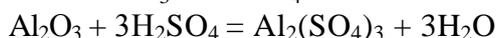
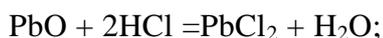


3. Взаимодействуют с основными оксидами, образуя соли:

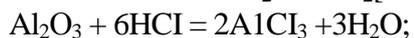
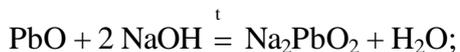


#### Амфотерные:

Оксид свинца и оксид алюминия, реагируя с сильной кислотой или кислотным оксидом, проявляет свойства основного оксида:

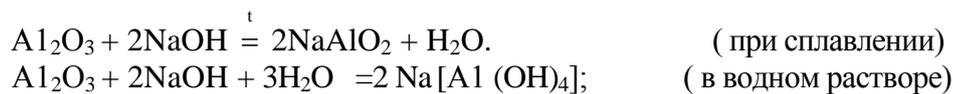


При взаимодействии с сильным основанием или основным оксидом – свойства кислотного оксида:



(при сплавлении)

(в водном растворе)



### Кислоты и основания. Классификация. Свойства. Номенклатура.

В периодах ПС слева направо уменьшаются основные и возрастают кислотные свойства.

Например:

NaOH	Mg(OH) <sub>2</sub>	Al(OH) <sub>3</sub>	H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HClO <sub>4</sub>
сильное основание	слабое основание	амфотерное основание	слабая кислота	средней силы кислота	сильная кислота	очень сильная кислота

В периоде происходит изменение характера ионизации гидроксидов:

Элемент	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
С.О.	+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7
Ионный радиус. А <sup>0</sup>	0,98	0,78	0,57	0,39	0,34	0,29	0,26

В ряду степень окисления растет, эффективные ионные радиусы заметно уменьшаются и возрастает объемная плотность заряда. Поэтому поляризующее действие ионов элементов, приводящее к перераспределению электронной плотности между связями Э-О и Э-Н, возрастает в том же направлении.

В группах нарастает сила оснований:

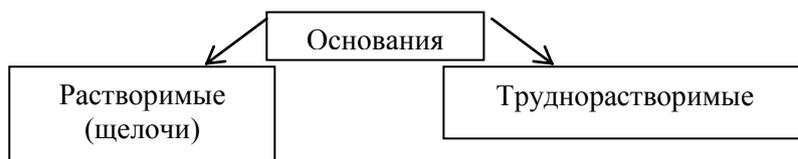
Be(OH) <sub>2</sub>	Mg(OH) <sub>2</sub>	Ca(OH) <sub>2</sub>	Sr(OH) <sub>2</sub>	Ba(OH) <sub>2</sub>	Ra(OH) <sub>2</sub>
амфотерное основание	слабое основание	сильное основание	сильное основание	сильное основание	сильное основание

**Основания** - химические соединения, которые в растворе диссоциируют с образованием гидроксид ионов (OH<sup>-</sup>). Общая формула оснований Me(OH)<sub>x</sub>.

Основания в воде диссоциируют на ионы металла (аммония - в случае NH<sub>4</sub>OH) и гидроксид-ионы. Никаких других анионов, кроме гидроксид-ионов, основания не образуют.

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);
Fe(OH) <sub>2</sub> - гидроксид железа (II)	(двухкислотные основания);
NH <sub>4</sub> OH - гидроксид аммония -	растворимое слабое основание.



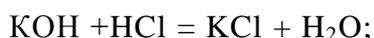
LiOH - гидроксид лития;  
 NaOH - гидроксид натрия;  
 KOH - гидроксид калия;  
 RbOH - гидроксид рубидия;  
 CsOH - гидроксид цезия;  
 Ca(OH)<sub>2</sub> - гидроксид кальция;  
 Sr(OH)<sub>2</sub> - гидроксид стронция;  
 Ba(OH)<sub>2</sub> - гидроксид бария;

Fe(OH)<sub>3</sub> - гидроксид железа (III);  
 Mg(OH)<sub>2</sub> - гидроксид магния  
 Амфотерные гидроксиды:  
 Zn(OH)<sub>2</sub> = H<sub>2</sub>ZnO<sub>2</sub>  
 гидроксид цинка      цинковая кислота  
 Al(OH)<sub>3</sub> = H<sub>3</sub>AlO<sub>3</sub> = HAlO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O  
 гидроксид алюминия      ортоалюминиевая кислота      метаалюминиевая кислота

Растворы щелочей мыльные на ощупь. Изменяют окраску индикаторов: красного лакмуса - в синий цвет, бесцветного фенолфталеина - в малиновый цвет.

### СВОЙСТВА ОСНОВАНИЙ

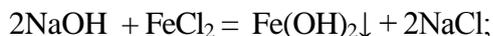
Основания реагируют с кислотами ( реакция нейтрализации)



с кислотными оксидами

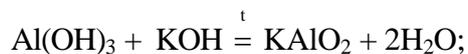
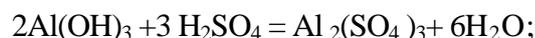


с солями



Амфотерными называются гидроксиды, которые при диссоциации образуют одновременно и катионы H<sup>+</sup> и гидроксид-ионы OH<sup>-</sup>. Такими являются Al(OH)<sub>3</sub>, Zn(OH)<sub>2</sub>, Cr(OH)<sub>3</sub>, Be(OH)<sub>2</sub>, Ge(OH)<sub>2</sub>, Sn(OH)<sub>4</sub>, Pb(OH)<sub>2</sub> и др.

Амфотерные гидроксиды реагируют с кислотами и основаниями



**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<sup>+</sup>).

Основность кислот - число ионов водорода, которые отщепляются от молекулы кислоты при ее диссоциации или обмениваются на катионы металла при взаимодействии кислоты с основанием или с металлом. По основности кислоты делятся на одноосновные (HNO<sub>3</sub>, HCl), двухосновные (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), трехосновные (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) и т.д.

Общая формула бескислородных кислот –  $H_nX$ , где X- галоген, неорганический радикал типа CN и др. Общая формула кислородсодержащих кислот  $H_n\text{Э}O_m$ , где Э - кислотообразующий элемент.

Кислоты в воде диссоциируют на ионы водорода и кислотные остатки - анионы. Никаких других катионов, кроме ионов водорода, кислоты не образуют. Числом ионов водорода, образуемых каждой молекулой кислоты при диссоциации, определяется заряд кислотного остатка (аниона). Хлороводородная и азотная кислоты образуют только однозарядные кислотные остатки ( $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ); молекула серной кислоты ( $H_2SO_4$ ) может образовать два кислотных остатка: однозарядный ( $HSO_4^-$ ) и двухзарядный ( $SO_4^{2-}$ ); молекула фосфорной кислоты может дать три кислотных остатка: однозарядный, двухзарядный и трехзарядный ( $H_2PO_4^-$ ,  $HPO_4^{2-}$  и  $PO_4^{3-}$ ).



HF	- фтороводородная	$H_3BO_3$	- ортоборная;
HCl	- хлороводородная;	$HBO_2$	- метаборная
HI	- иодоводородная;	$H_2CO_3$	- угольная;
HBr	- бромоводородная;	$H_2SiO_3$	- метакремниевая
$H_2S$	- сероводородная;	$HNO_3$	- азотная;
HCN	- циановодородная.	$HNO_2$	- азотистая;
		$H_3PO_4$	- ортофосфорная;
		$HPO_3$	- метафосфорная;
		$H_2SO_4$	- серная;
		$H_2SO_3$	- сернистая;
		$HMnO_4$	- марганцовая;
		$HClO_4$	- хлорная;
		$CH_3COOH$	- уксусная;
		$HCOOH$	- муравьиная

Название бескислородных кислот составляют, добавляя к корню русского названия кислотообразующего элемента (или к названию группы атомов, например CN – циан), суффикс -о- и окончание –водород-: HCl – хлороводород,  $H_2Se$  – селеноводород, HCN – циановодород.

Названия кислородсодержащих кислот также образуются от русского названия соответствующего элемента с добавлением слова «кислота». При этом название кислоты, в которой элемент находится в высшей степени окисленности, оканчивается на -ная- или -овая-; например,  $H_2SO_4$  – серная кислота,  $HClO_4$  – хлорная кислота,  $H_3AsO_4$  – мышьяковая кислота. С понижением степени окисленности кислотообразующего элемента окончания изменяются в следующей последовательности: -оватая- ( $HClO_3$  – хлорноватая кислота), -истая- ( $HClO_2$  – хлористая кислота), -оватистая- ( $HClO$  – хлорноватистая кислота). Если элемент образует кислоты, находясь только в двух степенях окисленности, то название кислоты, отвечающее низшей степени окисленности элемента, получает окончание -истая- ( $HNO_3$  – азотная кислота,  $HNO_2$  – азотистая кислота).

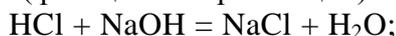
Одному и тому же кислотному оксиду (например,  $P_2O_5$ ) могут соответствовать несколько кислот, содержащих по одному атому данного элемента в молекуле (например,  $HPO_3$  и  $H_3PO_4$ ). В подобных случаях к названию кислоты, содержащей наименьшее число атомов кислорода, добавляется приставка -мета-, а к названию кислоты, содержащей наибольшее число атомов кислорода – приставка -орто- ( $HPO_3$  – метафосфорная кислота,  $H_3PO_4$  – ортофосфорная кислота). Если же молекула кислоты содержит несколько атомов кислотообразующего элемента, то название кислоты снабжается соответствующей русской числительной приставкой,  $H_4P_2O_7$  – дифосфорная кислота,  $H_2B_4O_7$  – четырехборная кислота.

Некоторые кислоты содержат в своем составе группировку атомов  $-O-O-$ . Такие кислоты рассматриваются как производные пероксида водорода и называются пероксокислотами (старое название – надкислоты). Названия подобных кислот снабжаются приставкой -пероксо- и, если необходимо, русской числительной приставкой, указывающей число атомов кислотообразующего элемента в молекуле кислоты; например,  $H_2SO_5$  – пероксосерная кислота,  $H_2S_2O_8$  – пероксодвусерная кислота.

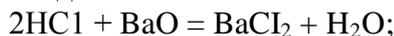
### СВОЙСТВА КИСЛОТ:

Кислоты реагируют:

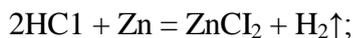
с основаниями (реакция нейтрализации)



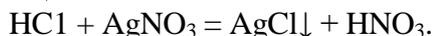
с основными оксидами



с металлами, стоящими в электрохимическом ряду напряжений до водорода, вытесняя водород из кислот



с солями с образованием слабого электролита, нерастворимого соединения или газообразного вещества



### Соли. Классификация. Свойства. Номенклатура.

**Соли** - сложные вещества, которые являются продуктами полного или частичного замещения ионов водорода кислоты ионами металла или гидроксид ионов основания кислотными остатками.

Соли в водных растворах диссоциируют на катионы металлов или другие, более сложные катионы:  $NH_4^+$ ,  $[Cu(NH_3)_4]$  и кислотные остатки. Соли подразделяются на следующие типы:

Соли					
средние	кислые	основные	двойные	смешанные	комплексные
$Na_2SO_4$	$KHSO_3$	$CuOHCl$	$KAl(SO_4)_2$	$CaOCl_2$	$K_3[Fe(CN)_4]$

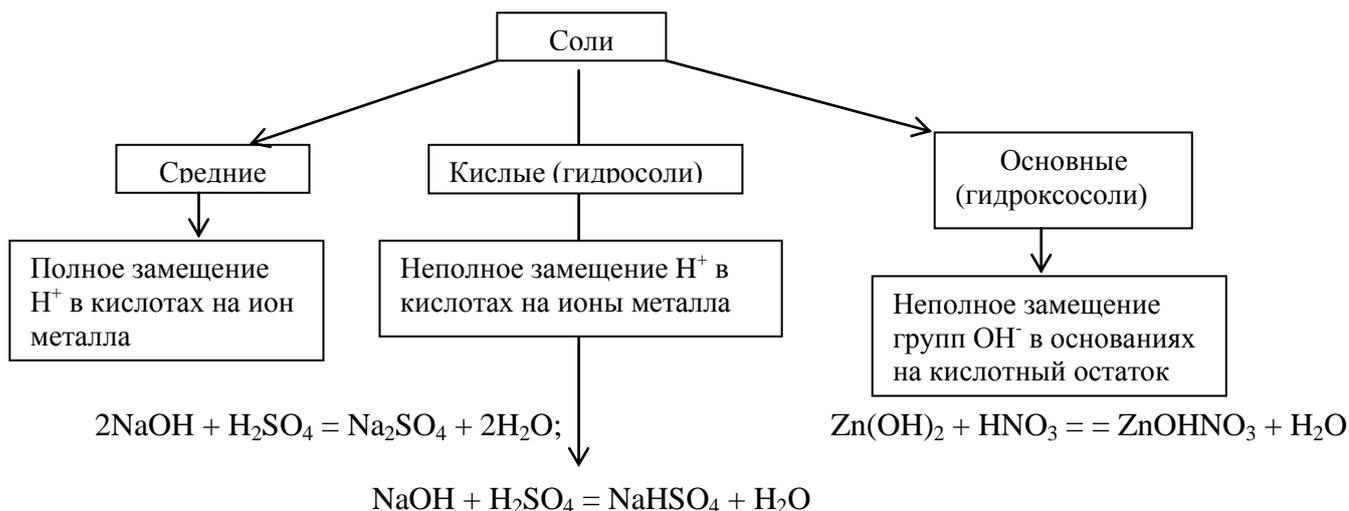
Комплексные соли – соли, имеющие сложные катионы или анионы, в которых связь образована по донорно-акцепторному механизму (например:  $K_4[Mo(CN)_8]$ ).

Двойными называют соли, образованные разными катионами и одним и тем же анионом:  $KAl(SO_4)_2$  - сульфат калия-алюминия. Двойные соли  $K_2SO_4$ ,  $Al_2(SO_4)_3$  или  $KAl(SO_4)_2$  отличается от комплексной тем, что находящиеся в кристаллической решетке комплексные ионы не способны к самостоятельному существованию в растворах, где они полностью распадаются на составные части.

Например: диссоциация двойной соли  $KAl(SO_4)_2 \xrightarrow{H_2O} K^+ + Al^{3+} + 2SO_4^{2-}$   
 диссоциация комплексной соли  $K_4[Mo(CN)_8] = 4K^+ + [Mo(CN)_8]^{4-}$

Смешанными называют соли, образованные одним и тем же катионом, но разными анионами  $CaOCl_2$  или  $CaCl(OCl)$  – хлорид-гипохлорид кальция.

Одним из способов получения солей является взаимодействие кислот и оснований.



Тип солей		
средние	основные	кислые
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	FeOHCl	NaHS
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	Al(OH) <sub>2</sub> NO <sub>3</sub>	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>

### Номенклатура:

Название соли отражает название металла и латинское название кислотного остатка. Латинское название кислотного остатка происходит обычно от латинского названия элемента, образующего кислоту. При этом название соли бескислородной кислоты имеет окончание – **ид**: **K<sub>2</sub>S – сульфид калия**;

а кислородосодержащий кислоты – **ат** в случае высшей степени окисления кислотообразующего элемента: **Na<sub>2</sub>S<sup>+6</sup>O<sub>4</sub> – сульфат натрия**;

и в случае более низкой его степени окисления – **ит**: **Na<sub>2</sub>S<sup>+4</sup>O<sub>3</sub> – сульфит натрия**

Для солей образованных металлами с переменной степенью окисления, степень окисления металла указывают в скобках, как в оксидах или в основаниях:

**FeSO<sub>4</sub> – сульфат железа (II)**,

**Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> – сульфат железа (III)**,

**Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – нитрат никеля (II)**;

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<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>** называется **гидроортофосфатом натрия**,

**NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>** – **дигидроортофосфатом натрия**,

**KHSO<sub>3</sub>** – **гидросульфит калия**;

Основная соль характеризуется приставкой **гидроксо-**, указывающей на наличие незамещенных гидроксильных групп.

Например, **AlOHCl<sub>2</sub>** – **хлорид гидроксоалюминия**,

**Al(OH)<sub>2</sub>Cl** – **хлорид дигидроксоалюминия**,

**CuOHCl** – **хлорид гидроксомеди(II)**,

**(ZnOH)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>** – **сульфат гидроксоцинка**,

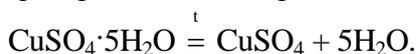
**Fe(OH)<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>** – **нитрат дигидроксожелеза (III)**;

## Кислоты и их соли

Формула кислоты	Формула аниона	Название аниона
HBO <sub>2</sub>	BO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Метаборат
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	BO <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	Ортоборат
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Сульфат
H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Сульфит
HNO <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Нитрат
HNO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Нитрит
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Карбонат
H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Метасиликат
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Ортофосфат
HPO <sub>3</sub>	PO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Метафосфат
HF	F <sup>-</sup>	Фторид
HCl	Cl <sup>-</sup>	Хлорид
HBr	Br <sup>-</sup>	Бромид
HI	I <sup>-</sup>	Иодид
H <sub>2</sub> S	S <sup>2-</sup>	Сульфид
HCN	CN <sup>-</sup>	Цианид

При растворении солей в воде образуются промежуточные соединения – гидраты. Иногда гидраты могут быть такими прочными, что при выделении растворенного вещества из раствора вода входит в состав растущего кристалла в химически связанном виде. Такие кристаллы называются кристаллогидратами: CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 10H<sub>2</sub>O и др.

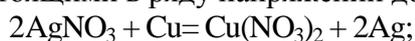
При прокаливании кристаллогидратов протекает реакция:



### СВОЙСТВА СОЛЕЙ

Соли взаимодействуют:

с металлами, стоящими в ряду напряжений до металла, катион которого входит в состав соли



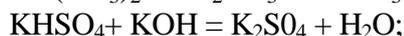
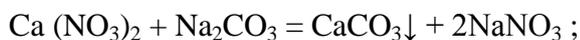
с основаниями



с кислотами



с солями



**Рассмотрим пример** названия основных классов неорганических соединений и составления их формул:

а) Назвать следующие химические соединения и определить степень окисления всех элементов соединений: Na<sub>2</sub>O, Al(OH)<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, (FeOH)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>

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

Ответ:

а) Na<sup>+</sup> O<sup>2-</sup> - оксид натрия

$\text{Al}^{+3}(\text{O}^{-2}\text{H}^{+})_3$ - гидроксид алюминия  
 $\text{H}^{+}_2\text{C}^{+4}\text{O}^{-2}_3$  – угольная кислота  
 $\text{Na}^{+}_2\text{H}^{+}\text{P}^{+5}\text{O}^{-2}_4$  – гидроортофосфат натрия  
 $(\text{Fe}^{+2}\text{O}^{-2}\text{H}^{+})_2\text{S}^{+6}\text{O}^{-2}_4$  – сульфат гидроксожелеза (II)  
 $\text{K}^{+}_2\text{Si}^{+4}\text{O}^{-2}_3$ - метасиликат калия

б) Формулы химических соединений:

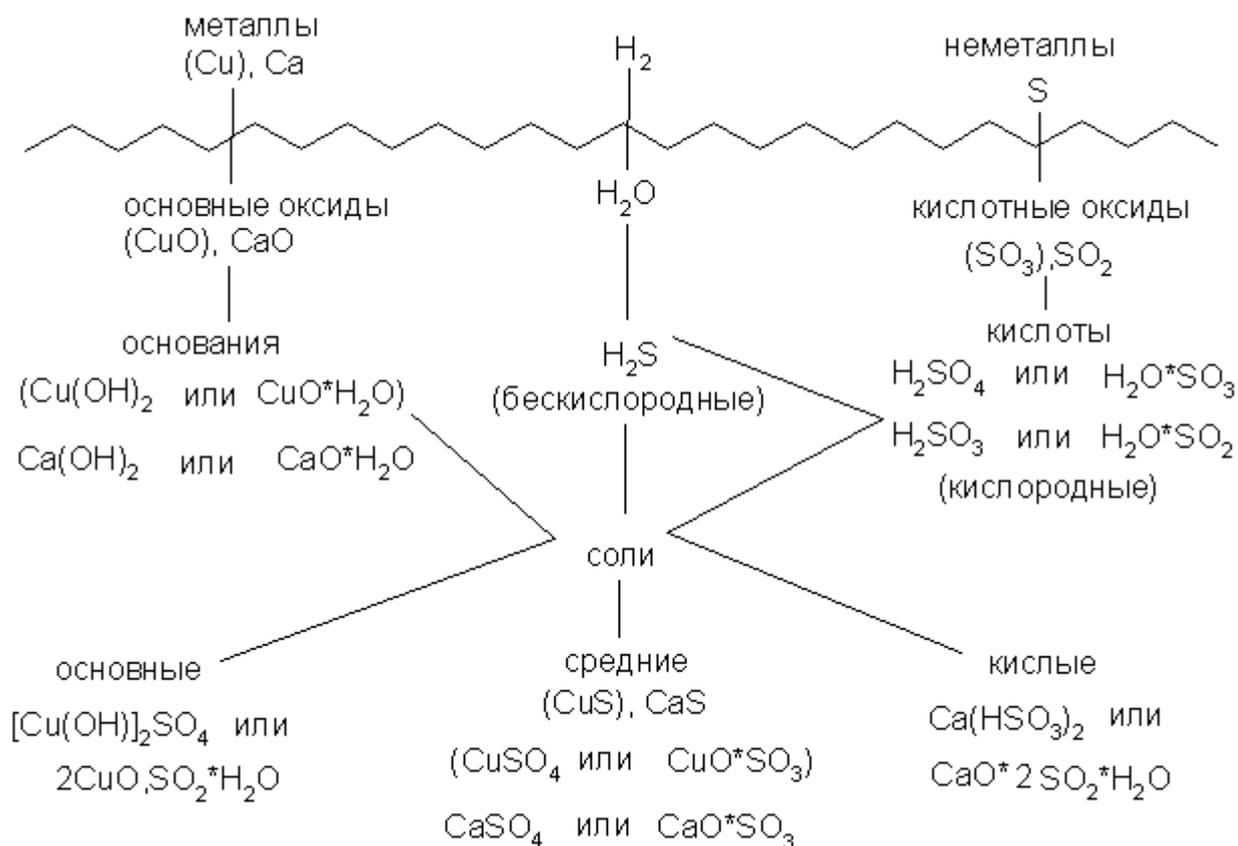
оксид марганца (II) -  $\text{MnO}$

гидроксид стронция-  $\text{Sr}(\text{OH})_2$

нитрат хрома (III)-  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$

дигидроортофосфат алюминия-  $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$

Между различными классами соединений существует генетическая связь. Из соединений одного класса можно получить соединения другого класса.



В верхней части схемы помещены две группы простых веществ — металлы и неметаллы, а также водород, строение атома которого отличается от строения атомов других элементов. На валентном слое атома водорода находится один электрон, как у щелочных металлов; в то же время, до заполнения электронного слоя оболочки ближайшего инертного газа — гелия — ему недостает также одного электрона, что роднит его с галогенами.

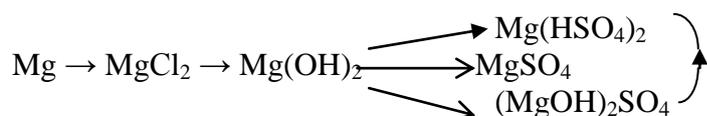
Волнистая черта отделяет простые вещества от сложных; она символизирует, что «пересечение» этой границы обязательно затрагивает валентные оболочки атомов в простых веществах, следовательно, любая реакция с участием простых веществ будет окислительно-восстановительной.

В левой части схемы под металлами помещены их типичные соединения — основные оксиды и основания, в правой части схемы помещены соединения, типичные для

неметаллов, кислотные оксиды и кислоты. Водород, помещенный в верхней части схемы, дает очень специфический, идеально амфотерный оксид — воду  $H_2O$ , которая в комбинации с основным оксидом дает основание, а с кислотным — кислоту. Водород в сочетании с неметаллами образует бескислородные кислоты. В нижней части схемы помещены соли, которые, с одной стороны, отвечают соединению металла с неметаллом, а с другой — комбинации основного оксида с кислотным.

Приведенная схема до некоторой степени отражает и возможности протекания химических реакций — как правило, в химическое взаимодействие вступают соединения, принадлежащие разным половинам схемы.

НАПРИМЕР:



1.  $Mg + Cl_2 = MgCl_2$
2.  $MgCl_2 + NaOH = Mg(OH)_2 \downarrow + 2NaCl$
3.  $Mg(OH)_2 + H_2SO_4 = MgSO_4 + H_2O$
4.  $Mg(OH)_2 + 2H_2SO_4 = Mg(HSO_4)_2 + 2H_2O$
5.  $2Mg(OH)_2 + H_2SO_4 = (MgOH)_2SO_4 + 2H_2O$
6.  $Mg(HSO_4)_2 + Mg(OH)_2 = 2MgSO_4 + 2H_2O$
7.  $(MgOH)_2SO_4 + H_2SO_4 = 2MgSO_4 + 2H_2O$

## 2.2. Способы выражения состава раствора

Растворы. Молярная концентрация. Моляльность.

Массовая и молярная доля растворенного вещества. Плотность раствора. Титр раствора вещества.

**Растворами называются однородные (гомогенные) системы переменного состава, содержащие не менее двух компонентов.** Среди компонентов раствора выделяют один, который считают растворителем; другие компоненты раствора считают растворенными веществами.

В широком смысле под растворами понимаются гомогенные системы в любом агрегатном состоянии. Под твердыми растворами понимают системы переменного состава, в которых различные атомы образуют общую кристаллическую решетку. Примерами твердых растворов с полной взаимной растворимостью могут служить сплавы серебра с золотом или меди с никелем. Газовые растворы — это смеси любых количеств различных газов.

В химической практике более важны жидкие растворы, которые представляют собой гомогенные смеси, приготовленные на основе жидкого растворителя. Наиболее распространенным и широко применяемым растворителем является вода. Кроме нее, в качестве жидких растворителей часто применяют органические жидкости: этанол, ацетон, бензол и др. Важно то, что после смешивания жидкого растворителя и растворенного вещества в любом агрегатном состоянии, образующаяся гомогенная смесь (раствор) остается жидкой.

При смешивании жидких веществ и воды, растворителем, как правило, считают воду, даже если ее количество в системе меньше, чем других жидких веществ. Например, при добавлении 70 г жидкой серной кислоты к 30 г воды образуется 70%-ный раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в воде. Если же смешиваются две неводные жидкости, то жидкость, взятая в большем количестве, считается растворителем.

Растворы подразделяют на истинные и коллоидные. В истинном растворе дробление частиц растворенного вещества осуществляется до размеров молекул (молекулярно-дисперсная система), которые невидимы ни визуальным, ни с помощью микроскопа. В коллоидных растворах размер частиц растворенного вещества составляет примерно от  $1 \cdot 10^{-9}$  до  $5 \cdot 10^{-7}$  м (коллоидно-дисперсная система). Такие частицы можно обнаружить с помощью ультрамикроскопа.

Способность вещества переходить в раствор называется растворимостью. Растворимость зависит от природы растворяемого вещества и растворителя, температуры и давления (для газов).

Растворимость веществ в воде обычно измеряют массой вещества (г), которая может максимально раствориться в 100 г воды при данной температуре. Визуальным показателем максимальной растворимости вещества является наличие осадка, над которым находится прозрачный раствор. Система, представляющая собой раствор над осадком, является устойчивой равновесной системой. Раствор, в котором данное вещество при данной температуре больше не растворяется, называется насыщенным. Растворимость вещества обозначается буквой  $s$ , верхним индексом указывается температура растворения.

$s(\text{CuSO}_4) = 14,3^0; 20,5^{20}$ , что означает, что при температуре  $0^\circ\text{C}$  в 100 г  $\text{H}_2\text{O}$  растворяется максимально 14,3 г  $\text{CuSO}_4$ , а при температуре  $20^\circ\text{C}$  – 20,5 г  $\text{CuSO}_4$ .

Если в 100 г воды при комнатной температуре растворяется более 1 г вещества, то такое вещество принято называть хорошо растворимым (Р), например,  $s(\text{CuSO}_4) = 20,5^{20}$ , если от 0,1 до 1 г – малорастворимым (М),  $s(\text{CuSO}_4) = 0,16^{20}$ , если менее 0,1 г – практически нерастворимым (Н), например,  $s(\text{BaSO}_4) = 0,00022^{18}$ .

Растворимость большинства твердых и жидких веществ в воде с ростом температуры увеличивается. Так, для сульфата меди (II) при возрастании температуры от 0 до  $25^\circ\text{C}$  растворимость возрастает в 1,56 раза.

Понижение растворимости с ростом температуры наблюдается лишь для немногих веществ, например, сульфата натрия, гипса, гидроксида кальция (гашеная известь). Для  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , например, с ростом температуры от 0 до  $25^\circ\text{C}$  растворимость уменьшается в 1,14 раза.

В отличие от большинства твердых веществ и жидкостей растворимость газов в жидкостях с повышением температуры уменьшается. Так, растворимость азота составляет  $2,35 \text{ см}^3$  в 100 г  $\text{H}_2\text{O}$  при температуре  $0^\circ\text{C}$  и  $1,43 \text{ см}^3$  при температуре  $25^\circ\text{C}$ .

В некоторых случаях раствор может удерживать больше растворенного вещества, чем это продиктовано величиной растворимости. Такой раствор называется пересыщенным. Пересыщенные растворы представляют собой неустойчивые, неравновесные системы. При введении, например “затравки” – кристаллика твердого растворяемого вещества, избыточное количество этого вещества выпадает в осадок и образуется насыщенный раствор.

Ненасыщенным раствором называется такой раствор, в котором можно еще растворить добавочное количество растворяемого вещества, т.е. в таких растворах нет осадка.

Насыщенный и ненасыщенный растворы нельзя путать с разбавленным и концентрированным. Разбавленные растворы – растворы с небольшим содержанием растворенного вещества, концентрированные растворы – растворы с большим содержанием

растворенного вещества. Понятие разбавленный и концентрированный растворы являются не количественными, а качественными понятиями, это относительные понятия, выражающие только соотношение количеств растворенного вещества и растворителя. Насыщенные растворы малорастворимых веществ являются разбавленными, а растворы хорошо растворимых веществ – даже ненасыщенные, являются довольно концентрированными.

Например, в 100 г воды максимально растворяется всего 0,97 г бромида свинца (II) при 25°C. Таким образом, насыщенный раствор  $PbBr_2$  является разбавленным.

При растворении наблюдается взаимодействие частиц растворяемого вещества с растворителем, называемое *сольватацией*. Частный случай взаимодействия растворенного вещества с водой называется *гидратацией*. Процессы сольватации включают взаимодействие различной природы от слабых межмолекулярных ван-дер-ваальсовых сил и водородных связей до сильных координационных взаимодействий. Так, при растворении хлорида железа (III) в воде, образующийся при диссоциации ион  $Fe^{3+}$ , образует прочную комплексную частицу  $Fe(H_2O)_6^{3+}$ . При испарении воды из раствора выделяется не безводный  $FeCl_3$ , а кристаллогидрат  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  (аквакомплекс  $[Fe(H_2O)_6]Cl_3$ ). Следствием химического взаимодействия между растворителем и растворяемым веществом является поглощение или выделение теплоты, наблюдаемое при растворении. Так, при растворении 1 моль  $HCl_{(г)}$  в воде выделяется тепловая энергия в количестве 75 кДж.

Состав растворов количественно характеризует следующими величинами:

**Моляльность раствора** (обозначение  $C_m(B)$ , единица измерения - моль/кг).

Выражается числом моль растворенного вещества в 1 кг растворителя (воды):

$$C_m(B) = \frac{n_B \cdot 1000}{m_{p-тель}} = \frac{m_B \cdot 1000}{M_B \cdot m_{p-тель}}, \text{ моль/кг}$$

где  $m_B$  и  $m_{p-тель}$  – масса растворенного вещества и растворителя, г;  $M_B$  – молярная масса растворенного вещества, г/моль.

**Например:** Определить моляльность раствора, если в 200 г этого раствора, содержится 16 г NaOH:

$$C_m(NaOH) = \frac{m_{NaOH} \cdot 1000}{M_{NaOH} \cdot m_{H_2O}} = \frac{16 \cdot 1000}{40 \cdot (200 - 16)} = 2,17 \text{ моль/кг};$$

$$M_{NaOH} = 40 \text{ г/моль.}$$

**Массовая доля растворенного вещества (B)** (обозначение  $\omega_B$ , единица измерения – доля от единицы или процент, % масс.). Определяется отношением массы растворенного вещества ( $m_B$ ) к массе раствора ( $m_{p-ра}$ .)

$$\omega_B = \frac{m_B}{m_{p-ра}}, \quad \omega_B = \frac{m_B}{m_{p-ра}} \cdot 100\%$$

$$m_{p-ра} = m_B + m_{p-теля}$$

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

$$m_{p-ра} = V_{p-ра} \cdot \rho_{p-ра},$$

где  $\rho$  – плотность раствора, г/см<sup>3</sup>, ( $\rho_{H_2O} = 1 \text{ г/см}^3$ ).

**Пример 1:** Сколько граммов  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  потребуется для приготовления  $500 \text{ см}^3$  5%-ного раствора, плотность которого  $\rho = 1,06 \text{ г/см}^3$ .

$$\omega_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{m_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{m_{\text{р-ра}}} \cdot 100\%$$

$$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{\omega_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot m_{\text{р-ра}}}{100} = \frac{\omega_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot V_{\text{р-ра}} \cdot \rho}{100} = \frac{5\% \cdot 500 \cdot 1,06}{100\%} = 26,5 \text{ г}$$

**Пример 2:** Рассчитать массовую долю соли в растворе (% масс.), если имеется раствор, содержащий 25 г  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  в 985 г  $\text{H}_2\text{O}$ .

$$\omega_{\text{NH}_4\text{NO}_3} = \frac{m_{\text{NH}_4\text{NO}_3} \cdot 100\%}{m_{\text{р-ра}}} = \frac{m_{\text{NH}_4\text{NO}_3} \cdot 100\%}{m_{\text{NH}_4\text{NO}_3} + m_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{25 \cdot 100\%}{25 + 985} = 2,48\%$$

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

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

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.

**Пример 1:** Определить молярную долю глюкозы ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) в водном растворе с массовой долей 10%.

$$\chi_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} = \frac{m_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} / M_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}}{m_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} / M_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} + m_{\text{H}_2\text{O}} / M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{10/180}{10/180 + (100-10)/18} = 0,011$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = (100-10), \text{ г.}$$

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

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

**Пример 2:** Рассчитать молярную долю соли в растворе, полученном растворением 5,85 г  $\text{NaCl}$  в 360 г  $\text{H}_2\text{O}$ .

$$\chi_{\text{NaCl}} = \frac{m_{\text{NaCl}} / M_{\text{NaCl}}}{m_{\text{NaCl}} / M_{\text{NaCl}} + m_{\text{H}_2\text{O}} / M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{5,85 / 58,5}{5,85 / 58,5 + 360 / 18} = 0,00498$$

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

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

где  $V_{\text{р-ра}}$  – объем раствора,  $\text{см}^3$ ;

$m_B$  – масса растворенного вещества, г

Не следует путать титр раствора и плотность раствора на основании схожести формулы и одинаковой размерности. Плотность раствора ( $\rho_{p-ра}$ ) – это масса единицы объема раствора. Чтобы рассчитать плотность раствора необходимо массу некоторого образца раствора разделить на его объем.

$$\rho_{p-ра} = m_{p-ра} / V_{p-ра}, \quad (\text{г/ см}^3)$$

**Например:** Определить титр раствора, если в  $500 \text{ см}^3$  этого раствора содержится  $0,02$  моль  $\text{NiCl}_2$ .

$$T_B = \frac{m_{\text{NiCl}_2}}{V_{p-ра}} = \frac{n_{\text{NiCl}_2} \cdot M_{\text{NiCl}_2}}{V_{p-ра}} = \frac{0,02 \cdot 130}{500} = 0,0052 \text{ г/см}^3,$$

$$M_{\text{NiCl}_2} = 130 \text{ г/моль}.$$

### 2.3. Химическая термодинамика. Изохорный тепловой эффект химической реакции. Внутренняя энергия.

1. Химическая термодинамика. Изохорный тепловой эффект химической реакции. Внутренняя энергия.
2. Изобарный тепловой эффект химической реакции. Энтальпия. Стандартные энтальпия образования, сгорания и растворения химических веществ.
3. I и II закон термохимии, I и II следствия из закона Гесса.
4. Энтропия. Стандартная энтропия химических соединений. Расчет изменения энтропии химических реакций.
5. Энергия Гиббса. Стандартная энергия Гиббса образования химических соединений. Расчет изменения энергии Гиббса химических реакций.
6. Энергия Гиббса и направленность протекания химических реакций.

Любая химическая реакция сопровождается энергетическими эффектами в виде тепла, света, электричества и т.д. Раздел химии, который изучает закономерности превращения одних форм энергии в другие называется **термодинамикой**. Химическая термодинамика (К) рассматривает применение законов термодинамики химическим процессам.

Раздел химической термодинамики, изучающий тепловые эффекты реакции и их зависимость от химического состава и строения, а также от условий протекания реакции, называется **термохимией**. Законы термохимии позволяют рассчитывать тепловые эффекты химических реакций без постановки экспериментов.

#### **Основные понятия.**

Объектом изучения термодинамики является система.

**Термодинамическая система** – совокупность веществ, физически или мысленно обособленных от окружающей среды.

Различают следующие виды систем:

1. Открытые системы, в которых происходит обмен с окружающей средой, как энергией, так и веществом (химическая реакция в открытом сосуде).
2. Замкнутые системы, в которых не происходит обмен с окружающей средой веществом, но возможен энергообмен (химическая реакция в закрытом сосуде).
3. Изолированные системы, она является идеальной и в ней отсутствует обмен с окружающей средой как веществом так и энергией.

Совокупность физических и химических свойств системы определяет **ее состояние**. Состояние системы количественно характеризуется термодинамическими **параметрами состояния**.

Параметрами состояния называются величины, характеризующие свойства системы. К ним относятся, температура  $T$ , давление  $P$ , объем  $V$ , концентрация  $C$ , плотность  $\rho$ .

Параметры состояния, пропорциональные количеству вещества системы называются **экстенсивными** (объем, масса и т.д.).

Параметры состояния, не зависящие от количества вещества называются **интенсивными** (температура, давление и т.д.).

Изменение величины хотя бы одного из параметров приводит к изменению состояния системы в целом. Изменение состояния системы, т.е. переход ее из одного состояния в другое называется процессом. В зависимости от условий протекания процессов в системе различаются:

1. **Изотермические** – протекающие при постоянной температуре ( $T = \text{const}$ ).
2. **Изохорические** – протекающие при постоянном объеме ( $V = \text{const}$ ).
3. **Изобарические** – протекающие при постоянном давлении ( $P = \text{const}$ ).
4. **Адиабатические** – протекающие без теплообмена с окружающей средой ( $Q = 0$ ).

Химические реакции часто протекают в изобарно- и изотермических условиях ( $P = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$ ), например, при взаимодействии между веществами в открытых сосудах без нагревания или при более высокой, но постоянной температуре. Иногда, для химических реакций соблюдаются изохорно-изотермические условия ( $V = \text{const}$ ,  $T = \text{const}$ ).

Величины, характеризующие свойства термодинамических систем, определяемые изменением параметров состояния, называются **термодинамическими функциями**.

Термодинамические функции являются функциями состояния и их значения не зависят от пути протекания процесса, а определяются только начальным и конечным состоянием.

Каждая система обладает определенным запасом энергии –  $E$  – это мера работоспособности системы. Энергия является свойством системы. Передача энергии от системы к системе может осуществляться в виде двух форм – теплоты и работ.

**$Q$  – теплота** – мера энергии, переданная от одной системы к другой за счет разности температур систем. Теплота является микроскопической формой передачи энергии от молекулы к молекуле за счет их столкновения.

**$W$  – работа** – мера энергии, переданная от одной системы к другой за счет перемещения масс под действием силы. Работа является макроскопической формой передачи энергии.

Теплота и работа не являются свойством системы, и поэтому не являются функциями состояния и их величина зависит от пути протекания процесса, т.е. теплота и работа являются функциями процесса.

Тепловым эффектом химической реакции называется изменение энергии системы при протекании в ней химической реакции при условии, что система не совершает никакой другой работы, кроме работы расширения.

Тепловой эффект химической реакции зависит от:

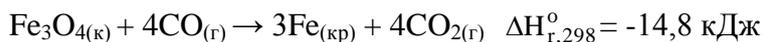
1. массы реагирующих веществ;
2. от их агрегатного состояния;
3. от условий протекания процесса ( $P$ ,  $V$ ,  $T$ );

Для сравнения тепловых эффектов все рассматриваемые реакции протекают при стандартных условиях:  $P = 100 \text{ кПа}$  ( $760 \text{ мм.рт.ст.}$ ),  $T = 298 \text{ К}$  ( $25^\circ\text{C}$ ).

Нормальные условия:  $P = 100 \text{ кПа}$  ( $760 \text{ мм.рт.ст.}$ ),  $T = 273 \text{ К}$  ( $0^\circ\text{C}$ ).

Термохимическими уравнениями называются химические реакции с указанием агрегатного состояния реагирующих веществ, условия протекания, с указанием теплового эффекта, возможно дробные коэффициенты. Если реакция протекает с поглощением тепла, то она называется **эндотермической**, если реакция протекает с выделением теплоты, то это **экзотермическая**.

**Тепловой эффект** может быть отнесен или ко всей реакции (измеряется в кДж) или к одному молю любого участника реакции (измеряется кДж/моль). Например, для реакции:



Тепловые эффекты реакции измеряются с помощью специальных приборов – калориметров.

Рассмотрим реакцию взаимодействия:

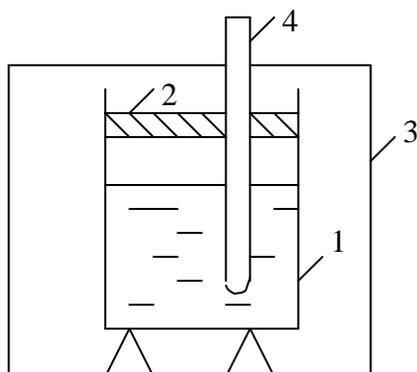
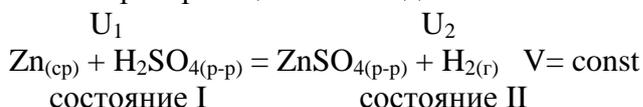


Рис. 1. Схема проведения опыта при постоянном объеме

Для измерения величины теплового эффекта закроем реакционный сосуд (1), в котором находятся реагирующие вещества, неподвижным поршнем (2) и поместим сосуд в калориметр (3). При помощи термометра (4) измерим изменение температуры (рис. 1). При растворении цинка температура раствора повысится на  $\Delta t = (t_{\text{к}} - t_{\text{н}})$ , а количество теплоты  $q_{\text{в}}$ , выделенное при растворении  $m_{\text{Zn}}$  граммов в известной массе раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  рассчитываем по уравнению

$$q_{\text{в}} = C_{\text{р-р}} \cdot m_{\text{р-р}} \cdot \Delta t \text{ (Дж)}$$

$C_{\text{р-р}}$  – удельная теплоемкость раствора (Дж/г·К)

А количество теплоты, выделенное или поглощенное при растворении 1 моль цинка, протекающее при постоянном объеме  $Q_{\text{в}}$  называется изохорным тепловым эффектом реакции

$$Q_{\text{в}} = \frac{q_{\text{в}} M_{\text{Zn}}}{m_{\text{Zn}}} \text{ (кДж/моль)}$$

Для данной реакции  $Q_{\text{в}} = 165,7$  кДж/моль. Термохимическое уравнение будет иметь вид



В общем виде изохорный тепловой эффект реакции

$$Q_{\text{в}} = \frac{C_{\text{р-р}} m_{\text{р-р}} \Delta t M_{\text{В}}}{m_{\text{В}} \cdot 1000}, \text{ кДж/моль}$$

Выделение энергии в результате реакции обусловлены изменением внутренней энергии системы, которая обозначается (U).

**Внутренняя энергия U** – есть полная энергия системы, включающая в себя все виды энергии движения и взаимодействия молекул, атомов, ионов, электронов, внутриядерную и другие виды энергии, кроме кинетической энергии движения системы, как целого и потенциальной энергии ее положения.

Абсолютную величину внутренней энергии определить невозможно, можно только определить изменение внутренней энергии  $\Delta U$  при переходе системы из начального состояния  $U_1$  в конечное состояние  $U_2$ . Так как  $\Delta U = U_2 - U_1$ . Рассмотренная реакция, является экзотермической, за счет выделения теплоты уменьшается запас внутренней энергии системы. Следовательно, внутренняя энергия системы после протекания реакции  $U_2$  будет меньше внутренней энергии системы до протекания реакции  $U_1$  и поэтому изменение внутренней энергии будет отрицательным (рис. 2).

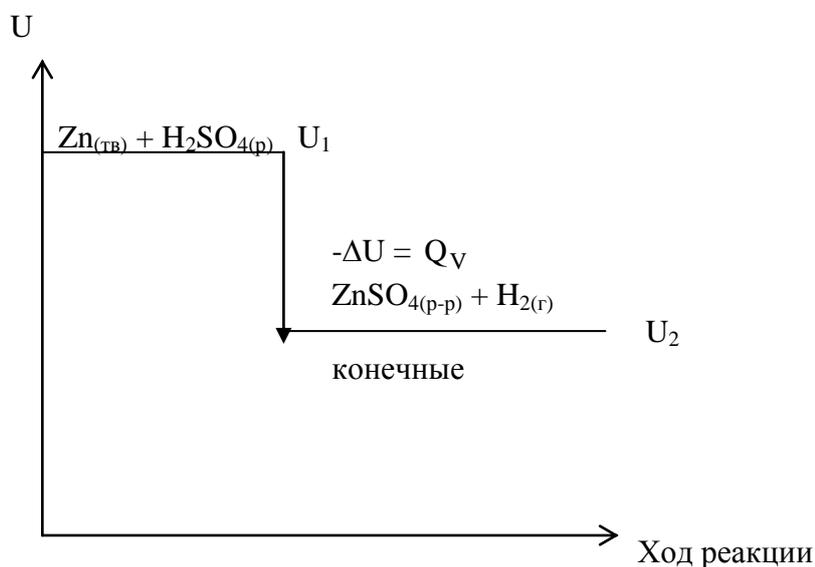


Рис. 2. Энергетическая диаграмма реакции

Следовательно, изохорный тепловой эффект реакции системы равен по величине и противоположен по знаку изменению внутренней энергии  $Q_V = -\Delta U$ , а для рассмотренной реакции  $\Delta U = -165,7$  кДж.

Таким образом, для экзотермических реакций изменение внутренней энергии отрицательна,  $\Delta U < 0$ , а для эндотермических реакций – положительно,  $\Delta U > 0$ .

Таким образом, исторически сложились две системы записи термохимических уравнений, применяемые в термохимии и термодинамике, характеризующиеся взаимно обратными знаками тепловых эффектов.

### **Изобарный тепловой эффект химической реакции. Энтальпия. Стандартная энтальпия образования и сгорания химических веществ.**

Проведем эту же экзотермическую реакцию в том же калориметре, при постоянном давлении. Для этого реакционный сосуд закроем поршнем, который может свободно перемещаться в сосуде (рис. 3). При растворении цинка за счет выделившегося водорода объем системы будет возрастать, и поршень из положения 1 переместится в положение 2. При этом давление остается постоянным. При растворении цинка в условиях постоянного давления температура раствора повысится на  $\Delta t_2$ , а количество теплоты выделяющейся  $q_p$  при растворении  $m_{Zn}$  будет равно

$$q_p = C_{p-p} \cdot m_{p-p} \cdot \Delta t_2 \text{ (кДж)}$$

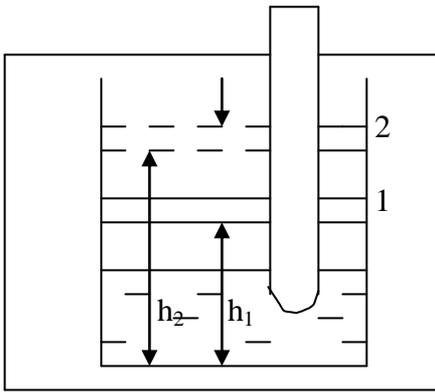


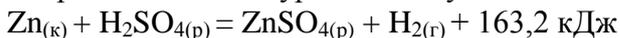
Рис. 3. Схема проведения опыта при постоянном давлении

Тепловой эффект реакции, протекающей при постоянном давлении, отнесенное к 1 моль называется изобарным тепловым эффектом  $Q_p$ , может быть рассчитан по уравнению

$$Q_p = \frac{q_p \cdot M_{Zn}}{m_{Zn}} \text{ (кДж/моль)}$$

Для данной реакции  $Q_p = 163,2$  кДж/моль

Термохимическое уравнение будет иметь вид:



В общем виде изобарный тепловой эффект реакции

$$Q_p = \frac{C_{p-p} m_{p-p} \cdot (\Delta t_2) \cdot M_B}{m_B \cdot 1000}, \text{ (кДж/моль)}$$

Как следует из приведенных термохимических уравнений изобарный тепловой эффект реакции  $Q_p$  меньше изохорного теплового эффекта реакции  $Q_v$  на величину  $Q_v - Q_p = 2,5$  кДж/моль. Это обусловлено тем, что при протекании реакции при постоянном давлении эта часть энергии (2,5 кДж) расходуется на совершении системой работы расширения  $W$  против сил внешнего давления  $p$ .  $W = Q_v - Q_p = 2,5$  кДж/моль.

В общем случае работа расширения равна работе перемещения поршня площадью  $S$  на расстояние  $\Delta h = h_2 - h_1$  может быть рассчитана

$$W = p \cdot s (h_2 - h_1) = p \cdot s \cdot \Delta h = p \cdot \Delta V$$

$\Delta V$  – изменение объема при протекании реакции.

Для идеальных газов, используя ур. Менделеева-Клапейрона и последнее уравнение можно записать

$$W = p \cdot \Delta V = \Delta n RT$$

$\Delta n$  – изменение числа моль газообразных веществ в реакции, которое рассчитывается

$$\Delta n = \sum n_{\text{прод}} - \sum n_{\text{исх}}, \text{ где}$$

$\sum n_{\text{прод}}$  – суммарное число моль газообразных продуктов реакции

$\sum n_{\text{исх}}$  – суммарное число моль газообразных исходных веществ

Следовательно, величина работы расширения не зависит от природы газообразных веществ, а определяется только изменением числа моль газообразных веществ при протекании реакции и температурой.

Для реакции растворения цинка, протекающей при температуре 298К, для которой  $\Delta n = 1$ , работа расширения равна  $W = \Delta n RT = 1 \cdot 8,31 \cdot 10^{-3} \cdot 298 = 2,5$  кДж/моль

Взаимосвязь между изобарным и изохорным тепловыми эффектами реакция выражается уравнением  $Q_p = Q_v - \Delta n RT$

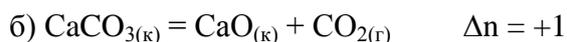
$$Q_p - Q_v = 2,5 \text{ кДж/моль} \quad Q_p < Q_v$$

### Пример:

Рассчитать разность между изобарным и изохорным тепловыми эффектами для следующих реакций:

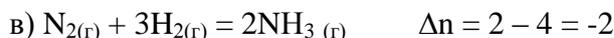


$$Q_p = Q_v$$



$$Q_p = Q_v - RT = Q_v - 2,5 \text{ кДж/моль}$$

$$Q_p - Q_v = -2,5 \text{ кДж/моль} \quad Q_p < Q_v$$



$$Q_p = Q_v - (2) \cdot RT = Q_v + 5 \text{ кДж/моль}$$

$$Q_p - Q_v = 5 \text{ кДж/моль} \quad Q_p > Q_v$$

Согласно первому закону термодинамики. Теплота, подводимая к системе, затрачиваемая на изменение внутренней энергии  $\Delta U$  и совершение системой работы  $W$  против внешних сил

$$Q = \Delta U + W$$

Приведенное уравнение выражает закон сохранения энергии согласно которому энергии не может не создаваться, ни исчезать, а может только превращаться из одной формы энергии в другую.

Для изобарного процесса тепловой эффект реакции равен изменению внутренней энергии системы плюс работа расширения

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

$$-Q_p = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)$$

Обозначим  $U + pV = H$  – эта функция называется **энтальпией**, тогда

$$Q_p = - (H_2 - H_1) = - \Delta H \quad \Delta H = - Q_p$$

Значит, энтальпия равна внутренней энергии с учетом работы расширения. Энтальпия – это энергии расширенной системы. Энтальпия является функцией состояния.

Абсолютную величину энтальпии, также как и абсолютную величину внутренней энергии определить невозможно.

Можно определить только изменение  $\Delta H$ , как  $\Delta H = H_2 - H_1$

Для реакции растворения цинка в серной кислоте, протекающей при  $p = \text{const}$  изобарный тепловой эффект  $Q_p = 163 \text{ кДж/моль}$ , т.е.  $Q_p > 0$ . В соответствии с рис. 4  $\Delta H = H_2 - H_1 < 0$ .

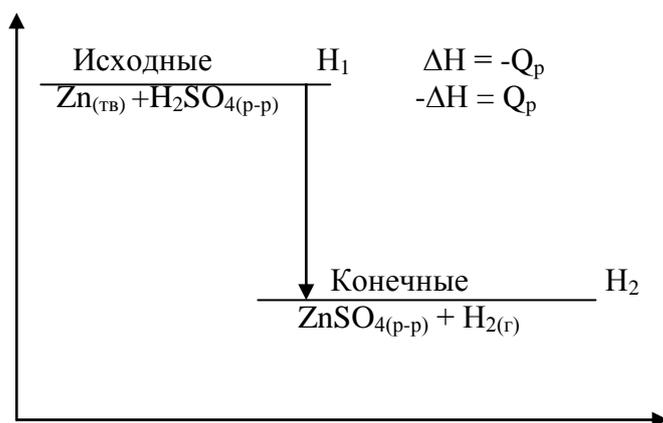


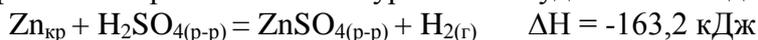
Рис. 4. Ход реакции

Следовательно, изобарный тепловой эффект численно равен и противоположен по знаку изменению энтальпии

$$Q_p = - \Delta H$$

Для экзотермических реакций  $\Delta H < 0$ , для эндотермических  $\Delta H > 0$ . Для реакций, протекающих при постоянном давлении, термохимическое уравнение записывается с

указанием величины изменения энтальпии. Для экзотермической реакции растворения цинка при  $p = \text{const}$  термохимическое уравнение будет иметь вид:



Изменение энтальпии  $\Delta H$  связано с изменением внутренней энергии и работой расширения

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V = \Delta U + \Delta nRT$$

Если при протекании реакции число моль газообразных веществ не изменится, то  $\Delta H = \Delta U$

Величина изменения энтальпии (тепловой эффект) зависит от температуры и давления. Для того, чтобы можно их сравнивать, их относят к стандартным условиям.

$$p = 101,325 \text{ кПа} \approx 100 \text{ кПа}, T = 298\text{К}$$

Изменение энтальпии (тепловых эффектов) химических реакций, отнесенные к стандартным условиям, называется **стандартными** и обозначается  $\Delta H_{\text{г},298}^{\circ}$

Поскольку определить абсолютное значение энтальпии невозможно, то в термодинамике пользуются величинами изменения энтальпии. В качестве точки отсчета за условный нуль принята энтальпия простых веществ, находящихся при стандартных условиях в устойчивом состоянии. Переход простых веществ из устойчивого состояния в менее устойчивое или образование химических соединений из устойчивых простых веществ сопровождается выделением или поглощением энергии.

Стандартный тепловой эффект реакции образования 1 моль вещества (неустойчивого простого или химического соединения) из простых веществ, находящихся в устойчивом состоянии, называется **стандартной энтальпией образования вещества** и обозначается  $\Delta_f H^{\circ}(298\text{К})$ .

Энтальпия образования простых веществ, устойчивых при 298К и давлении 101,3 кПа, принимают равной нулю. Нулевое значение энтальпии образования имеет фаза или модификация вещества, наиболее устойчивая при 298К и давлении 101,3 кПа.

**Пример:**

$$\Delta_f H_{\text{г},298}^{\circ}(\text{O}_{2(\text{г})}) = 0 \quad \Delta_f H_{\text{г},298}^{\circ}(\text{Fe}_{(\text{к})}) = 0$$

Стандартная энтальпия образования оксида азота (II) равна тепловому эффекту реакции:



$$\text{И следовательно, } \Delta_f H_{\text{г},298}^{\circ}(\text{NO}) = 90,4 \text{ кДж/моль}$$

Числовые значения  $\Delta_f H_{\text{г},298}^{\circ}$  (В) кДж/моль приводятся в справочных таблицах.

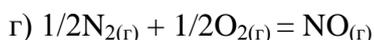
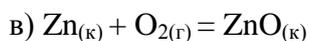
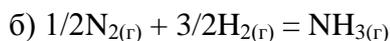
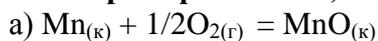
При расчете тепловых химических реакций с учетом органических веществ вместо энтальпии образования веществ более удобно использовать энтальпии сгорания веществ.

**Стандартной энтальпией сгорания** вещества называется тепловой эффект реакции полного сгорания 1 моль данного вещества до оксида углерода (IV) и жидкой воды. Энтальпии сгорания веществ обозначаются  $\Delta_{\text{г},298}^{\circ}$  (В) кДж/моль.

Энтальпии сгорания всех веществ отрицательны, так как реакция горения всегда является экзотермической. Энтальпии сгорания негорючих веществ равны нулю.

Энтальпия сгорания органических веществ приводятся в справочниках.

**Пример.** Указать, какая из перечисленных реакций является эндотермической:



## РЕШЕНИЕ

Т.к. все указанные 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 табличные данные энтальпий образования каждого из участников реакций:

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

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

$$\Delta_f H^\circ(298 \text{ K}, \text{ZnO}_{(к)}) = -350,6 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta_f H^\circ(298 \text{ K}, \text{NO}_{(г)}) = 183,5 \text{ кДж/моль}.$$

Так как реакция (г) имеет положительное значение изменения энтальпии, то эта реакция является эндотермической.

### I и II закон термохимии. I и II следствия из закона Гесса.

Термохимические законы используются для расчетов тепловых эффектов химических реакций ( $\Delta H_r^\circ$  изменений энтальпий).

Первый закон термохимии открыт А.Лавуазье и П. Лапласом в в 1784 г.

«Тепловой эффект реакции разложения химического соединения равен по величине и противоположен по знаку тепловому эффекту его образования»



Второй закон термохимии был открыт русским ученым Г.И. Гессом в 1840 г.

"Тепловой эффект реакции зависит только от начального и конечного состояния реагирующих веществ, но не зависит от промежуточных стадий реакции, т.е. от пути протекания процессов".

Закон Гесса устанавливает, что если из данных исходных веществ можно различными способами получить заданные конечные продукты, то независимо от способа получения и вида промежуточных стадий суммарное изменение теплового эффекта будет одним и тем же.

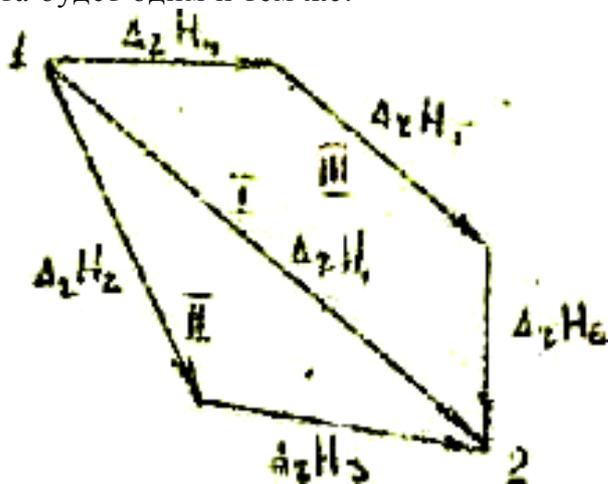


Рис. 5 Пути протекания реакции

Рассмотрим превращение исходных веществ(состояние 1) (рис. 5) в продукты реакции (состояние 2). Протекание реакции возможно по трем путям – I, II и III.

Согласно закону Гесса суммы тепловых эффектов для различных путей протекания реакции должны быть равны:  $\Delta H_r^\circ(1) = \Delta H_r^\circ(2) + \Delta H_r^\circ(3) = \Delta H_r^\circ(4) + \Delta H_r^\circ(5) + \Delta H_r^\circ(6)$

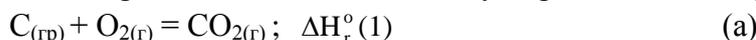
Закон Гесса позволяет рассчитать неизвестный тепловой эффект реакции, входящей в цикл, если для остальных реакций цикла тепловые эффекты реакции известны.

**Пример.** Рассчитать тепловой эффект реакций окисления углерода до оксида углерода (II).

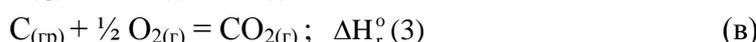
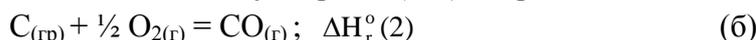
Экспериментально определить тепловой эффект этой реакции невозможно, так как при окислении углерода наряду с образованием оксида углерода (II) частично образуется и оксид углерода (IV). Тепловой эффект реакции получения оксида углерода (II) можно определять только расчетным путем, используя закон Гесса.

Оксид углерода (IV) можно получить из углерода и кислорода двумя путями:

1. Непосредственным окислением углерода до оксида углерода (IV) по реакции



2. Путем промежуточного получения оксида углерода (II) с последующим его окислением до оксида углерода (IV) по реакциям:



Экспериментально определены тепловые эффекты реакции (a)

$\Delta H_r^\circ(1) = -393,51$  кДж/моль и реакции (в)  $\Delta H_r^\circ(3) = -281,98$  кДж/моль

Составим энтальпийную диаграмму окисления углерода (рис. 6).

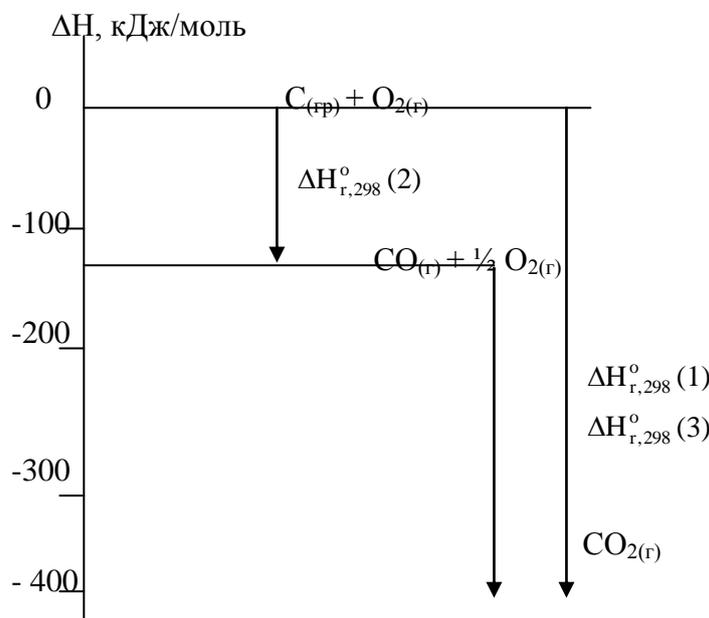


Рис. 6. Энтальпийная диаграмма окисления углерода

В соответствии с законом Гесса тепловые эффекты образования оксида углерода (IV) как непосредственно из простых веществ, так и через промежуточную стадию образования оксида углерода (II) с последующим окислением, равны, тогда:

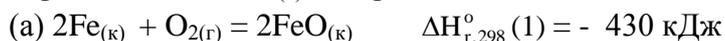
$$\Delta H_r^\circ(1) = \Delta H_r^\circ(2) + \Delta H_r^\circ(3)$$

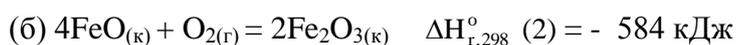
$$\text{Откуда } \Delta H_r^\circ(2) = \Delta H_r^\circ(1) - \Delta H_r^\circ(3) = -393,51 - (-281,98) = -110,53 \text{ кДж/моль}$$

Следовательно, при окислении 1 моль углерода (II) выделяется  $\Delta H_r^\circ(2) = -110,53$  кДж теплоты.

### Пример.

По заданным термохимическим уравнениям рассчитать стандартную энтальпию реакции образования  $Fe_2O_3(к)$  из простых веществ





РЕШЕНИЕ: Так как стандартная энтальпия образования  $\Delta H_{f,298}^{\circ}$  – это количество теплоты, которое выделяется или поглощается при образовании 1 моль вещества при стандартных условиях, то реакция образования оксида железа (III) имеет вид:



По закону Гесса тепловой эффект реакции не зависит от пути протекания процесса, а определяется только конечным и начальным состоянием системы, поэтому исходя из уравнений (а) и (б) нужно получить уравнения (в), используя алгебраические действия (сложение, вычитание, умножение, деление).

В данном случае сложим уравнение (а) и (б), т.к. исходное вещество находится в левой части уравнения, а продукты реакции в правой части уравнения (б), предварительно разделив уравнение (б) на 2. Таким образом, при этих математических действиях с уравнениями (а) и (б) сокращается промежуточный продукт (FeO).

В результате получаем следующую реакцию



Аналогичные математические действия осуществляем и с тепловыми эффектами уравнений (а) и (б)

$$\Delta H_{r,298}^{\circ} = \Delta H_{r,298}^{\circ} (1) + 1/2 \Delta H_{r,298}^{\circ} (2) = (-430) + 1/2(-584) = -822 \text{ кДж/моль}$$

$$\text{Ответ: } \Delta H_{r,298}^{\circ} (2) (Fe_2O_{3(к)}) = -822 \text{ кДж/моль}$$

### Следствие из закона Гесса.

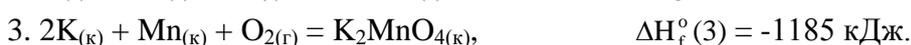
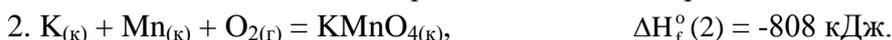
Позволяют производить расчеты тепловых эффектов химических реакций по энтальпиям (теплотам) образования и энтальпиям (теплотам) сгорания химических соединений.

### Расчет тепловых эффектов реакций по энтальпиям образования химических соединений.

Рассмотрим реакцию:



Запишем уравнение образования из простых веществ каждого из участников реакции и выпишем для них из таблиц стандартные энтальпии образования



На основании закона Гесса реакция (1) может быть получена алгебраическим суммирование уравнений реакций (2); (3); (4); (5). Тогда изменение энтальпии реакции (1) равно:

$$\Delta H_r^{\circ} (1) = \Delta H_f^{\circ} (3) + \Delta H_f^{\circ} (4) + \Delta H_f^{\circ} (5) - 2 \Delta H_f^{\circ} (2) = -1185 - 519 - 2(-808) = -88 \text{ кДж.}$$

Из полученного уравнения вытекает 1 следствие из закона Гесса: «Изменение энтальпии (теплого эффекта) химической реакции равно сумме энтальпий образования (теплот образования) продуктов реакции за вычетом суммы энтальпий образования (теплот образования) исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов.

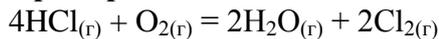
$$\Delta H_r^{\circ} = \sum \gamma \Delta H_{f, \text{прод.}}^{\circ} - \sum \gamma \Delta H_{f, \text{исх.}}^{\circ},$$

где  $\gamma \Delta H_{f, \text{прод.}}^{\circ}$  - энтальпии образования продуктов реакции

$\gamma \Delta H_{f, \text{исх.}}^{\circ}$  - энтальпии образования исходных веществ

$\gamma$  - стехиометрические коэффициенты.

**Пример 1:** Рассчитать изменения стандартной энтальпии реакции химической реакции:



РЕШЕНИЕ:

Согласно первому следствию из закона Гесса:

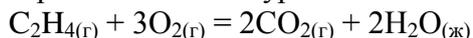
$$\Delta H_{г,298}^{\circ} = [2 \Delta H_{ф,298}^{\circ} (\text{H}_2\text{O}_{(г)}) + 2 \Delta H_{ф,298}^{\circ} (\text{Cl}_{2(г)})] - [4 \Delta H_{ф,298}^{\circ} (\text{HCl}_{(г)}) + \Delta H_{ф,298}^{\circ} (\text{O}_{2(г)})] =$$

$$= 2 \cdot (-241,84) - 4 \cdot (-92,3) = -114,48 \text{ кДж}$$

**Пример 2:** Стандартная энтальпия сгорания этилена ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) равна (-1410,8 кДж/моль). Написать термохимическое уравнение сгорания этилена и вычислить стандартную энтальпию его образования.

РЕШЕНИЕ:

Записываем термохимическое уравнение сгорания этилена, помня о том, что в термохимических уравнениях возможны дробные коэффициенты.



Так как стандартная энтальпия сгорания вещества – это тепловой эффект реакции полного сгорания 1 моль данного вещества до  $\text{CO}_{2(г)}$  и  $\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$  при стандартных условиях, то для нашей реакции



И согласно 1-му следствию из закона Гесса для нашей реакции

$$\Delta H_{г,298}^{\circ} = 2 \Delta H_{ф,298}^{\circ} (\text{CO}_{2(г)}) + 2 \Delta H_{ф,298}^{\circ} (\text{H}_2\text{O}_{(ж)}) - \Delta H_{ф,298}^{\circ} (\text{C}_2\text{H}_{4(г)}) - 3 \Delta H_{ф,298}^{\circ} (\text{O}_{2(г)})$$

Используя справочные данные энтальпий образования  $\text{CO}_{2(г)}$  и  $\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$  получим

$$\Delta H_{ф,298}^{\circ} (\text{C}_2\text{H}_{4(г)}) = 2 \cdot (-393,5) + 2 \cdot (-285,8) - (-1410,8) = 52,2 \text{ кДж/моль}$$

**Пример 3.**

Процесс растворения веществ в воде состоит из последовательно протекающих процесса гидратации и процесса растворения гидратированных частиц вещества. Изменение энтальпии гидратации можно рассчитать, если известны изменения энтальпии при растворении безводного вещества и его кристаллогидрата.

Определить стандартное изменение энтальпии при образовании кристаллогидрата  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , если изменение энтальпии при растворении безводной соли составляет

$$\Delta H_{г,298}^{\circ} (\text{CaCl}_2, \text{H}_2\text{O},) = -75,7 \text{ кДж/моль, а изменение энтальпии при растворении}$$

кристаллогидрата  $\Delta H_{г,298}^{\circ} (\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, \text{aq}) = 19,1 \text{ кДж/моль. Процесс}$

растворения можно выразить в виде схемы (рис. 7)  $\Delta H_2$ .

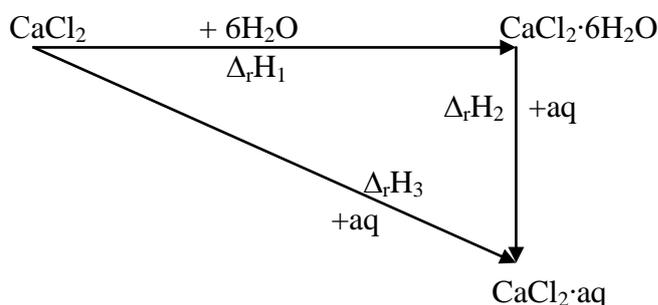


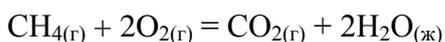
Рис. 7

Тогда в соответствии с законом Гесса  $\Delta H_{г}^{\circ} (3) = \Delta H_{г}^{\circ} (1) - \Delta H_{г}^{\circ} (2)$

$$\Delta H_{г,298}^{\circ} (\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = \Delta H_{г,298}^{\circ} (\text{CaCl}_2, \text{aq}) - \Delta H_{г,298}^{\circ} (\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, \text{aq}) = -75,7 - 19,1 = -94,8 \text{ кДж/моль}$$

При образовании 1 моль кристаллогидрата  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  выделяется 94,8 кДж теплоты.

**Пример 4:** Определить стандартное изменение энтальпии  $\Delta H_{г,298}^{\circ}$  реакции горения метана:



а) по закону Гесса, знал, что стандартные энтальпии образования

$$\Delta H_{\text{f},298}^{\circ}(\text{CO}_{2(\text{г})}) = -393,5 \text{ кДж/моль}; \Delta H_{\text{f},298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) = -241,8 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{\text{f},298}^{\circ}(\text{CH}_{4(\text{г})}) = -241,8 \text{ кДж/моль};$$

б) используя 1<sup>ое</sup> следствие закона Гесса.

Решение

а) Запишем термохимические уравнение реакции образования,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$ .

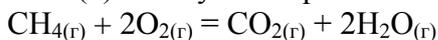
$$1) \text{C}_{\text{к}} + \text{O}_{2(\text{г})} = \text{CO}_{2(\text{г})} \quad \Delta H_{\text{f},298}^{\circ}(\text{CO}_{2(\text{г})}) = -241,8 \text{ кДж/моль};$$

$$2) \text{H}_{2(\text{г})} + 1/2\text{O}_{2(\text{г})} = \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} \quad \Delta H_{\text{f},298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) = -241,8 \text{ кДж/моль};$$

$$3) \text{C}_{\text{к}} + 2\text{H}_{2(\text{г})} = \text{CH}_{4(\text{г})} \quad \Delta H_{\text{f},298}^{\circ}(\text{CH}_{4(\text{г})}) = -241,8 \text{ кДж/моль}.$$

Согласно 3-му закону Гесса изменение энтальпии (теплого эффекта) реакции зависит только от начального и конечного состояния участвующих в реакции веществ и не зависит от промежуточных стадий процесса.

Сложим уравнение (1) с удвоенным уравнением (2) и вычтем из найденной суммы уравнение (3) и получим термохимическое уравнение заданной реакции



Аналогичные действия проведем с энтальпиями образования этих веществ:

$$\Delta H_{\text{r}}^{\circ} = -393,5 + (-285,8 \cdot 2) - (-74,9) = -890,2 \text{ кДж/моль};$$

б) Используя следствие закона Гесса:

$$\Delta H_{\text{r},298}^{\circ} = (\Delta H_{\text{f},298}^{\circ}(\text{CO}_{2(\text{г})}) + 2\Delta H_{\text{f},298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) - \Delta H_{\text{f},298}^{\circ}(\text{CH}_{4(\text{г})}) + 2\Delta H_{\text{f},298}^{\circ}(\text{O}_{2(\text{г})})) = -393,5 + (-285,8 \cdot 2) - (-74,9) = -890,2 \text{ кДж/моль}.$$

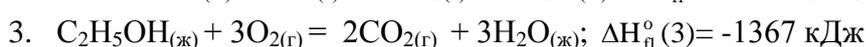
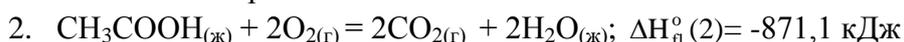
**Расчет тепловых эффектов реакций по энтальпиям (теплотам) сгорания веществ.**

Для расчета тепловых эффектов реакций, протекающих между органическими веществами, удобнее воспользоваться энтальпиями (теплотами) сгорания веществ.

Рассмотрим реакцию



Запишем уравнения реакций сгорания всех участников реакции и табличные величины энтальпий сгорания



Производя алгебраическое суммирование уравнений (2), (3), (4) получаем уравнение (1).

Тогда изменение энтальпии химической реакции (1) будет равно

$$\Delta H_{\text{r}}^{\circ}(1) = \Delta H_{\text{п}}^{\circ}(2) + \Delta H_{\text{п}}^{\circ}(3) - \Delta H_{\text{п}}^{\circ}(4) = -871,1 - 1367 + 2284 = 46 \text{ кДж}$$

Отсюда вытекает **II следствие из закона Гесса**: «Тепловой эффект химической реакции равен сумме стандартных энтальпий сгорания исходных веществ за вычетом суммы стандартных энтальпий сгорания продуктов реакции с учетом стехиометрических коэффициентов»:

$$\Delta H_{\text{r},298}^{\circ} = \sum n_i \Delta H_{\text{п},298}^{\circ}(\text{исх}) - \sum n_j \Delta H_{\text{п},298}^{\circ}(\text{прод})$$

где  $n_i$  – стехиометрические коэффициенты,

$\Delta H_{\text{п}}^{\circ}(\text{исх})$  – энтальпия сгорания исходных веществ

$\Delta H_{\text{п}}^{\circ}(\text{прод})$  – энтальпия сгорания продуктов реакции

**Пример 5**. Написать формулу для расчета энтальпии растворения вещества, указать единицу измерения.

Решение: Теплота растворения (энтальпия растворения) зависит от природы растворителя и растворяемого вещества. Может сопровождаться понижением температуры, если при растворении преобладает тепловой эффект разрушения кристаллической решетки растворяемого вещества, а также может сопровождаться повышением температуры, если при растворении преобладает тепловой эффект гидратации (растворитель вода). Расчет ведется по формуле:

$$\Delta H_{\text{раст}298}^{\circ} = - \frac{Q_p \cdot M_B}{m_B \cdot 1000} = - \frac{(C_{p-\text{ра}} \cdot m_{p-\text{ра}} \cdot \Delta t) \cdot M_B}{m_B \cdot 1000}, \quad (\text{кДж/моль})$$

$C_{p-\text{ра}}$  – удельная теплоемкость раствора (Дж/г·К)

$m_B$  – масса растворенного вещества

$\Delta t$  – изменение температуры в процессе

$m_{p-\text{ра}} = m_B + m_{\text{растворитель}}$  (г)

$M_B$  – молярная масса растворяемого вещества

### Направленность химических процессов.

При изучении химических процессов необходимо уметь оценивать возможность самопроизвольного протекания химических реакций при заданных условиях. Процесс называют самопроизвольным, если для его протекания не требуется затрачивать работу.

В середине XIX века Ю.Томсен и А.Бертло по аналогии с механическим движением выдвинули принцип, согласно которому самопроизвольное протекание химических процессов может происходить только в сторону уменьшения внутренней энергии системы, т.е. самопроизвольно могут протекать только реакции, идущие с выделением энергии. Действительно, при низких температурах самопроизвольно протекают только экзотермические реакции. Однако при более высоких температурах возможно самопроизвольное протекание и эндотермических реакций. Например, эндотермическая реакция  $C_{(\text{гп})} + CO_{2(\text{г})} = 2CO_{(\text{г})}$ ;  $\Delta H_{r,298}^{\circ} = 172,2$  кДж протекает при температуре  $T=1000-1200$  К. Поэтому знак и величина теплового эффекта химических реакций не могут однозначно характеризовать возможности их протекания.

Критерии возможности самопроизвольного протекания процесса в заданном направлении выводятся на основании II закона термодинамики, который позволяет также установить и предел протекания химических реакций. Такими критериями для процессов, протекающих при различных условиях, являются термодинамические функции – энтропия, энергия Гиббса и энергия Гельмгольца.

### Энтропия.

Рассмотрим процесс, протекающий в изолированной системе, в которой отсутствует теплообмен с окружающей средой. Для таких процессов изменение внутренней энергии или энтальпии равно нулю ( $\Delta U=0$ ,  $\Delta H=0$ ).

Возьмем 2 сосуда, в которых находятся инертные газы - аргон и гелий. Если соединить эти сосуды, то начнется взаимная диффузия газов и через некоторое время концентрации газов в обоих сосудах выравняются. Процесс выравнивания концентрации газов происходит самопроизвольно. Обратный процесс разделения газов самопроизвольно происходить не может. Система из состояния с меньшей степенью неупорядоченности переходит в состояние с большей степенью неупорядоченности. Следовательно, более неупорядоченное состояние в природе является более вероятным и самопроизвольно должны протекать процессы, сопровождающиеся увеличением неупорядоченности системы.

Количественной мерой неупорядоченности системы является термодинамическая функция - энтропия,  $S$ . Энтропия может быть выражена через термодинамическую вероятность.

Любая система характеризуется макро- и микросостояниями. Макросостояние системы есть среднестатистическая величина, характеризующая средние свойства множества частиц

в системе. Эта величина не отражает состояние каждой частицы. Макросостояние системы характеризуется термодинамическими параметрами: давлением -  $p$ , объемом -  $V$  и температурой -  $T$ . Микросостояние каждой частицы (скорость и направление ее движения в пространстве) непрерывно изменяется за счет хаотического движения частиц системы. Одному и тому же макросостоянию системы соответствует большое число различных микросостояний, отличающихся положением и скоростями движущихся частиц.

Термодинамической вероятностью  $\omega$  называется число микросостояний, отвечающее данному макросостоянию. Чем большее число микросостояний отвечает данному макросостоянию, т.е. чем больше неупорядоченность системы, тем больше термодинамическая вероятность данного состояния, т.е. тем легче это состояние возникает.

Связь между термодинамической вероятностью  $\omega$  и энтропией  $S$  выражается уравнением Больцмана

$$S = K \ln \omega, \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$$

где  $K$  - постоянная Больцмана, Дж/(моль·К).

Из уравнения следует, что чем больше неупорядоченность системы, тем больше величина энтропии. Отсюда энтропия есть мера неупорядоченности состояния системы.

Для рассмотренного выше процесса самопроизвольного смешения газов можно записать, что энтропия в начальном состоянии  $K_1$ , а энтропия в конечном состоянии  $K_2$ .

Так как термодинамическая вероятность конечного состояния  $\omega_2$  больше термодинамической вероятности исходного состояния  $\omega_1$  и  $S_2 > S_1$ . Следовательно,  $\Delta S = S_2 - S_1 > 0$ . Отсюда можно сделать вывод, что в изолированных системах самопроизвольно протекают только такие процессы, которые направлены в сторону увеличения энтропии.

Критерием возможности самопроизвольного протекания процессов в **изолированных** системах является условие  $\Delta S > 0$ .

Самопроизвольное протекание процесса будет проходить до тех пор, пока энтропия не достигнет максимального значения. При этом изменение энтропии становится равным нулю ( $\Delta S = 0$ ) и в системе наступает равновесие. Экспериментально определить величину энтропии невозможно. Значения энтропии для веществ получают расчетным путем. При расчете энтропии вещества за начальное состояние принимается температура абсолютного нуля. В соответствии с III законом термодинамики, «Энтропия идеального кристалла простого вещества при температуре абсолютного нуля равна нулю», т.е.  $S(B, 0K) = 0$ . Энтропия веществ при любой температуре, отличной от абсолютного нуля, всегда больше нуля, так как при  $T = 0K$  всегда имеет место движение частиц вещества.

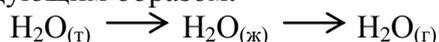
Изменение энтропии при образовании вещества  $B$  можно рассчитать как  $\Delta S(B, TK) = S(B, TK) - S(B, 0K) = S(B, TK)$

Поэтому изменение энтропии при образовании вещества  $B$  при любой температуре численно равно энтропии вещества при этой температуре. Для того, чтобы можно было сравнивать энтропии различных веществ, а также определять изменение энтропии в различных процессах, их относят к стандартным условиям. Такие энтропии называются стандартными энтропиями веществ и обозначаются  $S^\circ(298K, B)$ .

Стандартные энтропии веществ приводятся в справочниках. Единица измерения Дж/(моль·К). Стандартные энтропии простых веществ в отличие от стандартных энтальпий образования простых веществ **не равны нулю и всегда положительны**.

Энтропия, как мера неупорядоченности системы, зависит от температуры, агрегатного состояния вещества, состава вещества и его массы. Повышение температуры вызывает увеличение скорости движения частиц, поэтому возрастает степень беспорядка в системе, а вместе с ней и энтропия. Энтропия увеличивается при плавлении, испарении, сублимации, растворении веществ.

Например, в процессе фазовых переходов воды из твердого состояния в парообразное, ее энтропия изменяется следующим образом:



$S^\circ$  (298K, B), Дж/(моль·К)    39,29        70,22        188,52

Следовательно,  $S^\circ(\text{т}) < S^\circ(\text{ж}) < S^\circ(\text{г})$ , что обуславливается увеличением степени неупорядоченности молекул при переходе вещества от твердого состояния к газообразному.

Аналогичная зависимость имеет место и при усложнении состава вещества. Например, в процессе превращения атомарного кислорода в озон, энтропия системы возрастает в следующей последовательности

$\text{O} \longrightarrow \text{O}_2 \longrightarrow \text{O}_3$

$S^\circ$  (B, 298K), Дж/(моль·К)    161,2    205,04    238,8

Энтропия является аддитивной величиной, т.е. пропорциональна количеству вещества в системе. Следовательно, общая энтропия системы  $S(\text{общ})$  равна сумме энтропии ее составных  $S_i$  частей

$$S(\text{общ}) = \sum S_i$$

### Расчет изменения энтропии.

#### Изменение энтропии при фазовых переходах.

Фазовые переходы происходят при постоянной температуре (изотермический процесс). Поэтому изменение энтропии при переходе вещества из одного агрегатного состояния в другое  $\Delta S_i^\circ$  можно рассчитать по уравнению

$$\Delta S_i^\circ = \Delta H_i^\circ / T_i$$

где  $\Delta H_i^\circ$  - изменение энтальпии при фазовом переходе;  
 $T_i$  - температура фазового перехода (K);  $i$  - вид фазового перехода.

При увеличении неупорядоченности системы (плавление, испарение, сублимация) энтропия системы возрастает, так как на разрыв связей затрачивается внешняя энергия  $\Delta H_i^\circ > 0$ . При упорядочивании системы (кристаллизация, конденсация) энтропия системы уменьшается, так как при этом выделяется энергия,  $\Delta H_i^\circ < 0$ .

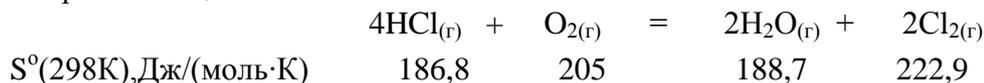
#### Изменение энтропии в химических процессах.

Энтропия также как внутренняя энергия и энтальпия является функцией состояния и ее изменение не зависит от пути протекания процесса. Поэтому для расчета изменения энтропии в химической реакции можно использовать 1 следствие из закона Гесса

$$\Delta S_{r,298}^\circ = \sum n_i S^\circ(298\text{K}), \text{прод} - \sum n_j S^\circ(298\text{K}), \text{исх.}$$

где  $S^\circ(298\text{K})$ , прод - энтропии продуктов реакции;  $S^\circ(298\text{K})$ , исх. - энтропии исходных веществ;  $n_i, n_j$  – стехиометрические коэффициенты.

**Пример:** Вычислить изменение энтропии для реакции, если известны стандартные энтропии веществ.



На основании 1 следствия из закона Гесса можно записать

$$\Delta S_{r,298}^\circ = [2S^\circ(298 \text{ K}, \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}) + 2S^\circ(298 \text{ K}, \text{Cl}_{2(\text{г})})] - [4S^\circ(298 \text{ K}, \text{HCl}_{(\text{г})}) + S^\circ(298 \text{ K}, \text{O}_{2(\text{г})})] = (2 \cdot 188,7 + 2 \cdot 222,9) - (4 \cdot 186,8 + 205) = -129 \text{ Дж/К}$$

Следовательно, при протекании рассмотренной реакции энтропия системы убывает на 129 Дж/К.

Об изменении энтропии в химической реакции можно качественно судить по изменению объема реакционной смеси при протекании реакции. Так в реакции



$S^\circ(298\text{K})$ , Дж/(моль·К)                    5,74    213,68    197,54

на 1/2 моль исходного газообразного вещества оксида углерода (IV) образуется I моль газообразного продукта реакции – оксида углерода (II). Объем системы увеличивается,  $\Delta V = V_{\text{прод.}} - V_{\text{исх}} > 0$ . При этом увеличивается и энтропия системы:  $\Delta_r S^\circ(298\text{K}) = S^\circ(298\text{K}, \text{CO}_{(г)}) - [1/2 S^\circ(298\text{K}, \text{CO}_{2(г)}) + S^\circ(298\text{K}, 1/2 \text{C}_{(г)})] = 197,54 - (1/2 \cdot 213,68 + 1/2 \cdot 5,74) = 87,83$  Дж/К.

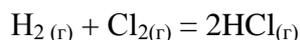
В реакции



$S^\circ(298\text{K})$ , Дж/(моль·К)                    130,58    191,5    192,5

из 2 моль газообразных исходных веществ образуется I моль газообразного продукта реакции. Объем системы уменьшается,  $\Delta V < 0$ . При этом уменьшается и энтропия системы,  $\Delta_r S^\circ(298\text{K}) = S^\circ(298\text{K}, \text{NH}_{3(г)}) - [1/2 S^\circ(298\text{K}, \text{N}_{2(г)}) + 3/2 S^\circ(298\text{K}, \text{H}_{2(г)})] = 192,5 - (3/2 \cdot 130,58 + 1/2 \cdot 191,5) = -99,12$  Дж/К.

В реакции



$S^\circ(298\text{K})$ , Дж/(моль·К)                    130,58    222,96    186,69

объем системы останется постоянным,  $\Delta V = 0$ . При этом и изменение энтропии системы близко к нулю,  $\Delta_r S^\circ(298\text{K}) = 2S^\circ(298\text{K}, \text{HCl}_{(г)}) - [S^\circ(298\text{K}, \text{Cl}_{2(г)}) + S^\circ(298\text{K}, \text{H}_{2(г)})] = 2 \cdot 186,69 - (130,58 + 222,96) = 19,84$  Дж/К

### Энергия Гиббса и Гельмгольца.

Большинство химических процессов не являются изолированными. Поэтому условие принципиальной возможности протекания изолированных процессов в этом случае является неприемлемым. Самопроизвольное протекание химических процессов обусловлено действием двух факторов: стремлением системы перейти в состояние с меньшим запасом энергии, сопровождающееся уменьшением энтальпии ( $\Delta H < 0$ ), объединением частиц и переходом системы в более упорядоченное состояние, и стремлением системы перейти в состояние с большей степенью неупорядоченности, сопровождающееся увеличением энтропии ( $\Delta S > 0$ ) и разъединением частиц. Оба фактора действуют независимо друг от друга. Суммарное воздействие этих двух факторов на систему может быть количественно охарактеризовано с помощью термодинамических функций; энергии Гиббса -  $G$  и энергии Гельмгольца -  $A$ . Для вывода этих функций рассмотрим II закон термодинамики. В тепловой машине (см. рис.) часть теплоты, поступающей от нагревателя, превращается в работу, а другая часть теплоты передается холодильнику. Применительно к тепловым процессам II закон термодинамики гласит: «Теплота может переходить в работу только при наличии разности температур, и не полностью, а с термическим коэффициентом полезного действия меньшим единицы».

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} < 1$$

$$W = Q_1 - Q_2$$

где  $W$  - работа, совершаемая тепловой машиной;  $Q_1$  – общее количество теплоты, подведенное к машине от нагревателя с температурой  $T_1$ ;  $Q_2$  – количество теплоты, переданное от тепловой машины к холодильнику с температурой  $T_2$ . Т.к.  $T_2 < T_1$  и  $T_2 > 0$ , то  $\eta < 1$  и  $W < Q$ .

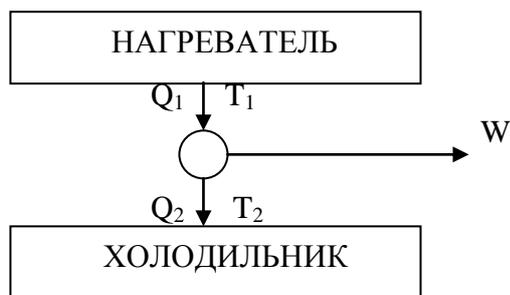


Рис. 8 Схема превращения теплоты в работу в паровой машине.

Таким образом, в тепловых машинах в работу может превращаться только часть теплоты -  $(Q_1 - Q_2)$  - **свободная энергия**. Другая часть теплоты  $Q_2$ , передаваемая холодильнику, не способна превращаться в работу - **связанная энергия**. Эта часть энергии рассеивается в окружающее пространство. Количество связанной энергии зависит от температуры ( $T$ ) и энтропии системы ( $S$ ) и может быть рассчитано  $Q_2 = TS$ . Исходя из данного уравнения, энтропию можно рассматривать как количественную меру обесценивания (связывания) энергии. На основании II закона термодинамики можно сделать вывод, что количество работы, производимое любой системой, определяется не общим количеством энергии, а только количеством свободной энергии. Применительно к химическим процессам II закон термодинамики показывает, что в химических реакциях так же, как и в тепловых процессах, в работу может превращаться только свободная химическая энергия, являющаяся частью общей химической энергии.

Для химических процессов, протекающих при  $p = \text{const}$  и  $T = \text{const}$  (изобарно-изотермические процессы), выражение для свободной энергии по аналогии с уравнением  $W = Q_1 - Q_2$  может быть записано в виде:  $G = H - Q_2 = H - TS$ , где  $G$  - энергия Гиббса - свободная энергия системы, способная переходить в работу;  $H$  - энтальпия системы - общее количество энергии в системе;  $TS$  - связанная энергия - часть энергии, неспособная превращаться в работу.

Для химических процессов, протекающих при  $V = \text{const}$  и  $T = \text{const}$  (изохорно-изотермические процессы), выражение для свободной энергии можно записать в виде:  $A = U - TS$  где  $A$  - энергия Гельмгольца - свободная энергия системы, способная переходить в работу;  $U$  - внутренняя энергия - общее количество энергии в системе.

Абсолютное значение энергии Гиббса и Гельмгольца рассчитать нельзя, так как невозможно определить абсолютные значений энтальпии и внутренней энергии. Однако можно рассчитать изменение свободной энергии при протекании процесса. Так как энергии Гиббса и Гельмгольца являются функциями состояния, то их изменение не зависит от пути протекания процесса и может быть рассчитано как:  $\Delta G = G_2 - G_1$   $\Delta A = A_2 - A_1$ , где:  $G_1$  и  $G_2$  - энергия Гиббса соответственно в начальном и конечном состояниях системы;  $A_1$  и  $A_2$  - энергия Гельмгольца соответственно в начальном и конечном состояниях системы. Тогда в соответствии с уравнениями можно записать:  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ,  $\Delta A = \Delta U - T\Delta S$ . Взаимосвязь между основными термодинамическими функциями может быть представлена в виде следующей схемы.

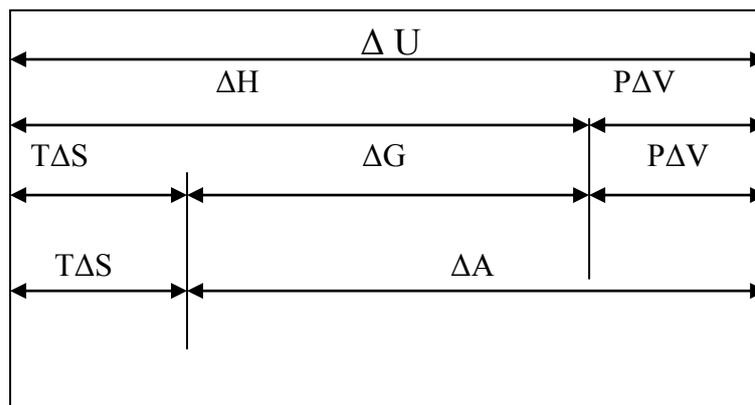


Рис. 9 Взаимосвязь между термодинамическими функциями.

Как следует из рисунка, энергия Гиббса  $\Delta G$  по величине меньше энергии Гельмгольца  $\Delta A$ , так как энтальпии  $\Delta H$  меньше изменения внутренней энергии  $\Delta U$  на величину работы расширения  $P\Delta V$ .

### Изменений энергии Гиббса и Гельмгольца как критерий направленности химических реакций.

Энергии Гиббса и Гельмгольца позволяют оценить принципиальную возможность самопроизвольного протекания процессов. Самопроизвольно протекают только такие химические реакции, которые могут совершать полезную работу. Принято считать, что если система совершает работу, то такая работа положительная,  $W_{\text{хим}} > 0$ . Так как полезная работа химической реакции осуществляется за счет превращения свободной энергии в работу, т.е. за счет убыли свободной энергии, то можно записать: для изобарно-изотермического процесса ( $P=\text{const}$ ,  $T=\text{const}$ )  $W_{\text{хим}} = -\Delta G$  для изохорно-изотермического процесса ( $V=\text{const}$ ,  $T=\text{const}$ )  $W_{\text{хим}} = -\Delta A$ .

Следовательно, химические реакции самопроизвольно могут протекать только в **направлении уменьшения свободной энергии системы**, т.е. в направлении убыли энергии Гиббса или Гельмгольца. Поэтому критерием принципиальной возможности самопроизвольного протекания химических реакций является условие: **для изобарно-изотермического процесса  $\Delta G < 0$ , а для изохорно-изотермических процессов  $\Delta A < 0$ .**

Если  $\Delta G > 0$  или  $\Delta A > 0$ , то реакция в прямом направлении самопроизвольно протекать не может. В этом случае самопроизвольно может протекать только обратная реакция.

Если система достигла минимального значения свободной энергии  $\Delta G = \text{min}$  или  $\Delta A = \text{min}$ , то имеет место состояние равновесия. Поэтому условием равновесия химической реакции является: для изобарно-изотермических процессов  $\Delta G = 0$ , для изохорно-изотермических  $\Delta A = 0$ .

Чем меньше алгебраическая величине  $\Delta G$  или  $\Delta A$ , тем дальше система находится от состояния равновесия и тем она более реакционноспособна.

В большинстве случаев химические реакции проводят при постоянном давлении. Поэтому наиболее часто в качестве критерия направленности химических процессов используют изменение энергии Гиббса.

### Факторы, влияющие на направленность химических процессов.

В соответствии с уравнением  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  знак и величина изменения свободной энергии Гиббса, а, следовательно, и направление протекания химической реакции, определяются знаком и величиной изменения энтальпийного фактора  $\Delta H$  и энтропийного фактора  $T\Delta S$ .

Влияние энтальпийного и энтропийного факторов на направленность химических процессов.

Знак $\Delta H$	Знак $\Delta S$	Знак $\Delta G$		Направление протекания реакции	
		Низкие Т	Высокие Т	Низкие Т	Высокие Т
-	+	-	-	→	→
+	-	+	+	←	←
+	+	+	-	←	→
-	-	-	+	→	←

На основании приведенной таблицы можно сделать следующие выводы:

1. Если реакция экзотермическая,  $\Delta H_r^\circ < 0$  и протекает с увеличением энтропии  $\Delta S_r^\circ > 0$ , то  $\Delta G_r^\circ < 0$  при всех температурах, и реакция может самопроизвольно протекать при любых температурах, в том числе и при низких, например:  $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{r}) = \text{N}_2\text{O}(\text{r}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{r})$ ,  $\Delta H_{r,298}^\circ = -200 \text{ кДж}$ ,  $\Delta S_{r,298}^\circ = 6,5 \text{ Дж/К}$ .
2. Если реакция эндотермическая,  $\Delta H_r^\circ > 0$  и протекает с уменьшением энтропии  $\Delta S_r^\circ < 0$ ,  $\Delta G_r^\circ > 0$  при всех температурах. Такая реакция невозможна при любых температурах, например:  $\text{N}_2(\text{r}) + 1/2\text{O}_2(\text{r}) = \text{N}_2\text{O}(\text{r})$ ;  $\Delta H_{r,298}^\circ = 34,19 \text{ кДж}$ ,  $\Delta S_{r,298}^\circ = -53,9 \text{ Дж/К}$ .
3. Если реакция эндотермическая  $\Delta H_r^\circ > 0$  и протекает с увеличением энтропии  $\Delta S_r^\circ > 0$ , то величина и знак изменения энергии Гиббса будут определяться соотношением абсолютных значений энтальпийного и энтропийного факторов:
  - 3.1. При низких температурах, когда  $|\Delta H_r^\circ| > |T \Delta S_r^\circ|$ , следовательно  $\Delta G_r^\circ > 0$  протекание реакции невозможно;
  - 3.2. При высоких температурах, когда  $|\Delta H_r^\circ| < |T \Delta S_r^\circ|$ , следовательно  $\Delta G_r^\circ < 0$  протекание реакции возможно;
  - 3.3. При температуре, когда  $|\Delta H_r^\circ| = |T \Delta S_r^\circ|$ ,  $\Delta G_r^\circ = 0$ , и система находится в равновесии, например:  $\text{C}(\text{гр}) + \text{CO}_2(\text{r}) = 2\text{CO}(\text{r})$ ;  $\Delta H_{r,298}^\circ = 172,5 \text{ кДж}$ ,  $\Delta S_{r,298}^\circ = 175,6 \text{ Дж/К}$ .

Таким образом, эндотермические реакции протекают только при высоких температурах за счет энтропийного фактора, т.е. за счет стремления системы к увеличению беспорядка.

4. Если реакция экзотермическая  $\Delta H_r^\circ < 0$  и протекает с уменьшением энтропии  $\Delta S_r^\circ < 0$  то величина и знак изменения энергии Гиббса также будут определяться соотношением абсолютных значений энтальпийного и энтропийного факторов:
  - 4.1. При низких температурах, когда  $|\Delta H_r^\circ| > |T \Delta S_r^\circ|$ , следовательно  $\Delta G_r^\circ < 0$ , протекание реакции возможно;
  - 4.2. При высоких температурах, когда  $|\Delta H_r^\circ| < |T \Delta S_r^\circ|$ ,  $\Delta G_r^\circ > 0$  и протекание реакции невозможно,

### Методы расчета изменения энергии Гиббса

Изменение энергии Гиббса химической реакции можно рассчитать двумя методами.

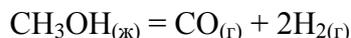
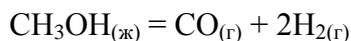
**По стандартным энергиям Гиббса образования веществ.** Изменение энергии Гиббса при реакции образования 1 моль вещества из простых веществ, устойчивых при 298К, отнесенное к стандартным условиям, называют стандартной энергией Гиббса образования этого вещества и обозначают  $\Delta G_{f,298}^\circ$  (В). Энергия Гиббса образования устойчивых при стандартных условиях простых веществ условно принимается равным нулю, например:

$$\Delta G_{f,298}^\circ (\text{O}_{2(\text{r})}) = 0; \quad \Delta G_{f,298}^\circ (\text{N}_{2(\text{r})}) = 0.$$

Величины стандартных энергий Гиббса образования веществ сведены в таблицы. Учитывая, что энергия Гиббса есть функция состояния, на основании I следствия из закона Гесса можно записать:  $\Delta G_{f,298}^\circ = \sum n_j \Delta G_{f,298}^\circ (\text{прод}) - \sum n_i \Delta G_{f,298}^\circ (\text{исх})$

где  $\Delta G_{f,298}^{\circ}$  – стандартная энергия Гиббса образования веществ, кДж/моль;  $n_i, n_j$  – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

**Пример:** Рассчитать энергию Гиббса реакции по значениям энергий Гиббса образования веществ и сделать вывод о возможности самопроизвольного протекания процесса:



$$\Delta G_{f,298}^{\circ}, \text{кДж/моль} \quad -166,23 \quad -137,14 \quad 0$$

Рассчитываем изменение энергии Гиббса реакции:

$$\Delta G_{r,298}^{\circ} = \Delta G_{f,298}^{\circ}(\text{CO}_{(г)}) - \Delta G_{f,298}^{\circ}(\text{CH}_3\text{OH}_{(ж)}) = -137,14 - (-166,23) = 29,09 \text{ кДж.}$$

Так как энергия Гиббса имеет положительное значение, то в прямом направлении самопроизвольно реакция протекать не будет.

**По стандартным энтальпиям образования и стандартным энтропиям веществ.** Если отсутствуют величины стандартных энергий Гиббса образования веществ или реакция протекает при температуре, отличной от стандартной, то, принимая в первом приближении, что энтальпия образования и энтропии веществ не зависят от температуры, изменение энергии Гиббса химической реакции при любой температуре  $\Delta_r G^{\circ}(T)$  можно рассчитать по уравнению

$$\Delta G_{r,298}^{\circ} = \Delta H_{r,298}^{\circ} - T \cdot \Delta S_{r,298}^{\circ} \quad \text{где } \Delta H_{r,298}^{\circ} \text{ – изменение стандартной энтальпии реакции, } \Delta S_{r,298}^{\circ} \text{ – изменение стандартной энтропии реакции; } T \text{ – температура протекания реакции.}$$

Стандартное изменение энтальпии и энтропии реакции рассчитывается на основании следствия из закона Гесса.

Возможность самопроизвольного протекания реакции при 360 К определяется знаком величины изменения Гиббса:

если  $\Delta G_r^{\circ}(T) < 0$ , самопроизвольное протекание реакции возможно;

если  $\Delta G_r^{\circ}(T) > 0$ , то при заданной температуре реакция невозможна.

Значение  $\Delta G_r^{\circ}(T)$  рассчитываем по формуле:

$$\Delta G_r^{\circ}(T) = \Delta H_{r,298}^{\circ} \cdot 10^3 - T \Delta S_{r,298}^{\circ}$$

где  $\Delta H_{r,298}^{\circ}$  – изменение стандартной энтальпии реакции, кДж;  $\Delta S_{r,298}^{\circ}$  – изменение стандартной энтропии реакции, Дж/К;  
 $10^3$  – пересчет кДж в Дж.

## 2.4.Ионное произведение воды. pH растворов

Произведение растворимости.

Ионно-молекулярные уравнения.

### ИОННОЕ РАВНОВЕСИЕ ВОДЫ.

Известно, что вода обладает определенной электрической проводимостью, которая увеличивается при повышении температуры. Значит, молекулы воды можно рассматривать как слабый электролит, который диссоциирует на ионы водорода и гидроксид-ионы:



Учитывая, что только одна молекула из  $10^8$  молекул  $\text{H}_2\text{O}$  диссоциирует на ионы ( $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ ) можно записать константу равновесия диссоциации.

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

Малая величина  $K_c$  свидетельствует о том, что концентрация  $H^+$  и  $OH^-$  в воде ничтожна. Следовательно, равновесная концентрация воды  $[H_2O]$  в таком растворе с большой степенью точности равна исходной концентрации воды. Зная, что в литре чистой воды содержится 55,56 моль:

$$[H_2O] = \frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}} = \frac{1000}{18} = 55,56 \text{ моль/л, т.е. величина постоянная, которую можно}$$

ввести в константу.

$$\text{и тогда: } K_c \cdot [H_2O] = [H^+][OH^-] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 1 \cdot 10^{-14} = K_B$$

$$\text{Т.с. } K_B = [H^+][OH^-]$$

При 298К является величиной постоянной и называется ионным произведением воды.

Так как процесс диссоциации молекул воды эндотермичен, то согласно принципу Ле-Шателье при повышении температуры равновесие сместится слева направо  $K_B$  будет увеличиваться, а с понижением температуры уменьшаться

t, К	273	298	323	373
$K_B \cdot 10^{-14}$	0,13	1,0	5,66	74

$K_B$  применяется не только для воды, но и для водных растворов любых веществ.

Ионное произведение воды - весьма важная величина, так как позволяет для любого водного раствора найти концентрацию  $H^+$  при известной концентрации  $OH^-$  и наоборот.

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{[OH^-]} \quad [OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H^+]}$$

В соответствии с теорией электролитической диссоциации ионы  $H^+$  являются носителями кислотных свойств, а ионы  $OH^-$  - носителями основных свойств. Поэтому раствор будет

нейтральным, когда  $[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_B} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$  моль/л; кислым

$[H^+][OH^-] > 10^{-7}$  моль/л; щелочным  $[H^+][OH^-] < 10^{-7}$  моль/л.

$K_B$  не зависит от концентрации  $H^+$  и  $OH^-$  в растворе. Если добавить кислоту концентрация  $H^+$  будет увеличиваться. Равновесие при этом, согласно принципу Ле Шателье сместится влево, а, следовательно, концентрация ионов  $OH^-$  уменьшится, т.к.  $K_B$  есть величина постоянная при данной температуре.

## 2. pH-растворов

Чтобы избежать отрицательных степеней для характеристики кислотности (щелочности) среды введен специальный параметр - водородный показатель или pH.

Водородным показателем, или pH называется взятый с обратным знаком десятичный логарифм концентрации ионов водорода в растворе:

$$pH = -\lg C_{H^+}$$

Водородный показатель определяет характер среды.

По аналогии введен показатель pOH, равный  $pOH = -\lg C_{OH^-}$  и показатель  $pK_B$ , равным  $pK_B = -\lg K_B$  и тогда  $pK_B = pH + pOH = 14$

Таким образом, зная рОН легко рассчитать рН и наоборот по известному значению рН легко определить рОН.

В нейтральном растворе  $pH = 7$   $pH = -\lg C_{H^+} = \lg 10^{-7} = 7$

В щелочном растворе  $pH > 7$ , т.е. щелочная среда  $7 < pH \leq 14$

В кислом растворе  $pH < 7$ , т.е. кислая среда  $0 < pH < 7$

Соотношение между реакциями среды и значениями водородного показателя можно представить в виде схемы:

нейтральная реакция среды

pH= 0 1 2 3 4 5 6

7

8 9 10 11 12 13 14

← усиливается кислая реакция

усиливается щелочная реакция среды →

Задача. Вычислить рН следующих растворов: а) 0,02 М НСl; б) 0,2 М КОН.

Решение.

а)  $HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$

$pH = -\lg C_{H^+}$

$C_{H^+} = C_{HCl} \cdot \alpha \cdot n_{H^+}$

НСl - сильный электролит,  $\alpha = 1$ ,  $n_{H^+}$  - число  $H^+$  образовавшихся при диссоциации одной молекулы НСl,  $n_{H^+} = 1$ , тогда  $C_{H^+} = C_{HCl} = 0,02$  моль/л =  $2 \cdot 10^{-2}$  моль/л.

$pH = -\lg 2 \cdot 10^{-2} = -0,3 + 2 = 1,7$

б)  $KOH \rightarrow K^+ + OH^-$ , т.к. среда диссоциации щелочная, то  $pH = 14 - pOH$ ;  
 $pOH = -\lg C_{OH^-}$

$C_{OH^-} = C_{KOH} \cdot \alpha \cdot n_{OH^-}$

КОН - сильный электролит,  $\alpha = 1$ ,  $n_{OH^-}$  - число  $OH^-$  образовавшихся при диссоциации одной молекулы КОН,  $n_{OH^-} = 1$ , тогда  $C_{OH^-} = C_{KOH} = 2 \cdot 10^{-1}$  моль/л

$pOH = -\lg 2 \cdot 10^{-1} = 0,7$ ;  $pH = 14 - 0,7 = 13,3$

pH 0,02 М НСl равно 1,7

pH 0,2 М КОН равно 13,3

Задача 2а. Вычислить рН 0,05 М раствора хлорноватистой кислоты

Решение:

$HClO \rightleftharpoons H^+ + ClO^-$

НСlО - слабый электролит

$pH = -\lg C[H^+]; C_{HClO} \cdot \alpha \cdot n_{H^+}$ ;  $n_{H^+}$  - число  $H^+$  образовавшихся при диссоциации одной молекулы НСlО,  $n_{H^+} = 1$ ,

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C_{HClO}}}$$

К - константа диссоциации НСlО;  $K_{HClO} = 5,0 \cdot 10^{-8}$ , тогда

$$\alpha = \sqrt{\frac{5,0 \cdot 10^{-8}}{5 \cdot 10^{-2}}} = 10^{-3}$$

$C_H^+ = 5 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-3} \cdot 1 = 5,0 \cdot 10^{-5}$  моль / л, тогда  $pH = -\lg 5,0 \cdot 10^{-5} = 4,3$

pH 0,05 М НСlO равно 4,3.

Задача 2б. Вычислить pH 0,1 М раствора гидроксида аммония.

$\text{NH}_4\text{OH}$  – слабый электролит и в растворе диссоциирует

$\text{NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ , тогда  $pH = 14 - pOH$

$pOH = -\lg[\text{OH}^-]$ ;  $[\text{OH}^-] = \alpha \cdot C_{\text{NH}_4\text{OH}} \cdot n_{\text{OH}^-}$ ;  $\alpha = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{10^{-1}}} = 1,34 \cdot 10^{-2}$ , тогда

$[\text{OH}^-] = 1,34 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-1} \cdot 1 = 1,34 \cdot 10^{-3}$ . Следовательно  $pOH = -\lg 1,34 \cdot 10^{-3} = 3 - 0,13 = 2,87$

Водородный показатель имеет важное значение для понимания сути большинства процессов, протекающих в водной фазе (гидрометаллургия, пищевая, кинематографическая промышленность, сельское хозяйство и т.д.).

Для определения реакции среды обычно применяют индикаторы, которые изменяют окраску в зависимости от концентрации ионов водорода и гидроксидов. Они представляют собой слабодиссоциирующие органические кислоты.

Распространенными индикаторами являются фенолфталеин, лакмус, метиловый оранжевый и др. Например, в щелочных средах раствор фенолфталеина окрашивается в малиново-красный цвет, в кислых - обесцвечивается. Лакмус при любых значениях кислотной среды имеет красную окраску, а щелочной - становится ярко-синий. Метиловый оранжевый в кислой среде - красный, а в щелочной окрашивается в желтый цвет.

В промышленности разработаны прецизионные инструментальные методы измерения водородного показателя и соответствующие приборы, называемые pH-метры.

## ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ

Растворимостью называется способность вещества растворяться в том или ином растворителе.

Процесс растворения сопровождается значительным возрастанием энтропии системы, т.к. в результате равномерного распределения одного и того же вещества в другом резко увеличивается число микроскопических состояний системы, обуславливающих макроскопические свойства системы, т.е.  $\Delta_r S^0 > 0$

Поэтому, несмотря на  $\Delta_r H^0 > 0$  (эндотермичный процесс)  $|\Delta_r S^0| > \Delta_r H^0$  и  $\Delta_r G^0 < 0$ . Растворение протекает самопроизвольно.

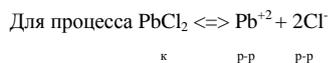
Мерой растворимости вещества при данных условиях служит концентрация его насыщенного раствора. Поэтому растворимость может быть численно выражена теми же способами, что и концентрация. Например, в процентах растворенного вещества или в г-моль на 1 л раствора. Часто растворимость выражают числом массовых частей безводного вещества, насыщающих при данных условиях 100 масс. частей растворителя.

Растворимость различных веществ в воде колеблется в широких пределах. Если в 100 г  $\text{H}_2\text{O}$  растворяется более 10 г вещества, то вещество обладает хорошей растворимостью; если растворителя менее 1 г – малорастворимое, если растворителя менее 0,01 г – нерастворимое вещество. Однако, практически совсем нерастворимых соединений нет.

Довольно большое количество химических соединений обладает ограниченной растворимостью в воде или иных растворителях. Поэтому на практике часто приходится встречаться с равновесными системами, состоящими из малорастворимого вещества и его ионов в насыщенном растворе.



Вследствие динамического характера равновесие в этой гетерогенной системе устанавливается между процессами растворения труднорастворимого электролита и процессом кристаллизации его соответствующих ионов.



Так как соли являются сильными электролитами, а в константу равновесия не входит концентрация кристаллического вещества ( $\text{PbCl}_2$ ), то

$$K_C = a_{\text{Pb}^{+2}} \cdot a_{\text{Cl}^-}^2$$

Поскольку электролит труднорастворимый, то  $I$  (ионная сила раствора) стремится к нулю, а коэффициент активности тонов  $f \rightarrow 1$ , следовательно, в выражении константы равновесия активности ионов можно заменить их равновесными концентрациями. Т.е.

$$K_C [\text{PbCl}_2] = [\text{Pb}^{+2}][\text{Cl}^-]^2 = \text{ПР}_{\text{PbCl}_2}$$

$\text{ПР}_{\text{PbCl}_2}$  - произведение растворимости – постоянная безразмерная величина при данной ( $25^\circ\text{C}$ ) температуре.

Как любая константа равновесия, произведение растворимости зависит от природы растворенного вещества и растворителя, от температуры и не зависит от концентраций ионов в растворе.

Знание произведения растворимости позволяет рассчитать растворимость вещества (Пример 1), а знание растворимости позволяет рассчитать произведение растворимости (пример 2, 3).

### Пример 1.

$\text{ПР}_{\text{CaCO}_3} = 5 \cdot 10^{-9}$ . Определить растворимость  $\text{CaCO}_3$ .

Решение.

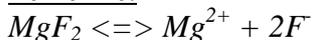


откуда  $x$  (растворимость) =  $\sqrt{5 \cdot 10^{-9}} = 7,07$

### Пример 2.

Определить произведение растворимости  $\text{MgF}_2$ , если его растворимость в воде при  $25^\circ\text{C}$  равна  $1,17 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

Решение.



$$\text{ПР}_{\text{MgF}_2} = [\text{Mg}^{2+}][\text{F}^-]^2$$

$$[\text{Mg}^{2+}] = C_{\text{MgF}_2} \cdot \alpha \cdot n_{\text{Mg}}^{+2}, [\text{F}^-] = C_{\text{MgF}_2} \cdot \alpha \cdot n_{\text{F}}^-$$

$\text{MgF}_2$  - сильный электролит,  $\alpha = 1$ .  $n_{\text{Mg}}^{2+} = 1$ ;  $n_{\text{F}}^- = 2$

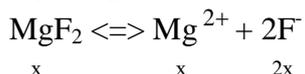
$$[\text{Mg}^{2+}] = 1,17 \cdot 10^{-3} \cdot 1 \cdot 1 = 1,17 \cdot 10^{-3} \text{ моль / л}$$

$$[\text{F}^-] = 1,17 \cdot 10^{-3} \cdot 1 \cdot 2 = 2,34 \cdot 10^{-3} \text{ моль / л}$$

$$\text{тогда } \text{ПР}_{\text{MgF}_2} = 1,17 \cdot 10^{-3} (2,34 \cdot 10^{-3})^2 = 6,41 \cdot 10^{-9}$$

Произведение растворимости можно определить и следующим образом (пример 3):

### Пример 3:



Обозначим растворимость через  $x$  (моль/л), тогда в насыщенном растворе  $\text{MgF}_2$  содержится  $x$  моль/л ионов  $\text{Mg}^{2+}$  и  $2x$  моль/л ионов  $\text{F}^-$

$$\text{Отсюда } \text{PP}_{\text{MgF}_2} = [\text{Mg}^{2+}][\text{F}^-]^2 = x(2x)^2 = 4x^3 = 4 \cdot 1,17 \cdot 10^{-3} = 6,41 \cdot 10^{-9}$$

Чем меньше величина ПР, тем в меньшей степени осуществляется переход вещества в раствор, т.е. тем труднее данная соль растворима.

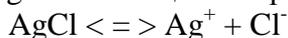
Зная растворимость соли можно определить ПР, а исходя из ПР можно вычислить концентрацию ионов соли в насыщенном растворе, т.е. растворимость.

Так как ПР есть величина постоянная для данного малорастворимого электролита при заданной температуре, то увеличение концентрации одного из ионов электролита в его насыщенном растворе (например, путем введения другого электролита, содержащего тот же ион), приводит к тому что произведение концентраций ионов электролитов становится больше ПР и тогда равновесие между твердой фазой и раствором смещается в сторону образования осадка. Таким образом, условием образования осадка является превышение произведения концентрации ионов малорастворимого электролита над его произведением растворимости. В результате образования осадка концентрация другого иона, входящего в состав электролита, тоже изменится. Устанавливается новое равновесие, при котором произведение концентраций ионов электролита вновь становится равным ПР.

**Пример 4.** Во сколько раз растворимость хлорида серебра  $\text{AgCl}$  в  $0,1 \text{ M}$  растворе хлорида натрия меньше, чем в воде.

Диссоциацию  $\text{NaCl}$  на ионы считать полной.

Решение: Вычислим растворимость  $\text{AgCl}$  в воде. Для этого обозначим концентрацию соли  $\text{AgCl}$  в насыщенном растворе через  $x$  (моль/л). Тогда

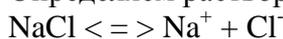


$$\text{PP}_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = x^2$$

Используя значение  $\text{PP}_{\text{AgCl}} = 1,8 \cdot 10^{-10}$  из табл. определяем

$$x = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-10}} = 1,34 \cdot 10^{-5} \text{ (моль/л)}$$

Определяем растворимость этой же соли в  $0,1 \text{ M}$  растворе  $\text{NaCl}$



Концентрация ионов  $\text{Ag}^+$  в насыщенном растворе соли будет равна  $x'$ :

$C_{\text{Ag}^+} = \alpha \cdot C_{\text{B}} \cdot n$ , а концентрация ионов хлора составит  $(0,1 + x')$ . Т.к.  $x' \ll 0,1$

величиной  $x'$  по сравнению с  $0,1$  можно пренебречь и считать, что  $[\text{Cl}^-] = 0,1$  моль/л.

Тогда  $\text{PP}_{\text{AgCl}} = 1,8 \cdot 10^{-10} = x' \cdot 0,1$ , откуда

$$x' = \frac{1,8 \cdot 10^{-10}}{0,1} = 1,8 \cdot 10^{-9}$$

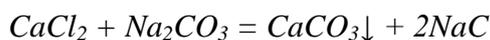
Следовательно в присутствии  $\text{NaCl}$  растворимость  $\text{AgCl}$  уменьшилась  $1,34 \cdot 10^{-5} / 1,8 \cdot 10^{-9} = 0,7 \cdot 10^4 = 7000$  раз.

Напротив, если в насыщенном растворе электролита уменьшить концентрации одного из ионов (например, связав его каким-либо другим ионом), то произведение концентраций ионов будет меньше значения ПР и раствор станет ненасыщенным, равновесие между жидкой фазой и осадком сместится в сторону растворения осадка.

Таким образом, растворение осадка малорастворимого электролита происходит при условии, что произведение концентраций его ионов меньше значения ПР.

Задача. Смешали  $100 \text{ см}^3$   $0,01 \text{ M}$  раствора хлорида кальция и  $200 \text{ см}^3$   $0,02 \text{ M}$  раствора карбоната натрия. Образуется ли осадок?

Решение.



Осадок  $CaCO_3$  будет образовываться только в том случае, если

$$C_{Ca^{+2}} \cdot C_{CO_3^{2-}} > PP_{CaCO_3} = 5 \cdot 10^{-9}$$

Поскольку смешивается 100 см<sup>3</sup> раствора  $CaCl_2$  и 200 см<sup>3</sup> раствора  $Na_2CO_3$ , то объем полученного раствора составляет 300 см<sup>3</sup>. Тогда объем раствора  $CaCl_2$  от общего объема смеси составляет 1/3, а объем раствора  $Na_2CO_3$  от общего объема смеси составляет 2/3, тогда

$$C_{Ca^{+2}} = \frac{1}{3} C_{CaCl_2} \cdot \alpha \cdot n_{Ca^{+2}}; C_{CO_3^{2-}} = \frac{2}{3} C_{Na_2CO_3} \cdot \alpha \cdot n_{CO_3^{2-}}$$

$CaCl_2$  и  $Na_2CO_3$  - сильные электролиты,  $\alpha = 1$ .

Процесс диссоциации  $CaCl_2$  и  $Na_2CO_3$  протекает по следующим схемам:



тогда  $n_{Ca^{+2}} = 1$  и  $n_{CO_3^{2-}} = 1$

$$C_{Ca^{+2}} = \frac{1}{3} \cdot 0,01 \cdot 1 \cdot 1 = 3,3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

$$C_{CO_3^{2-}} = \frac{2}{3} \cdot 0,02 \cdot 1 \cdot 1 = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$$

$$C_{Ca^{+2}} \cdot C_{CO_3^{2-}} = 3,3 \cdot 10^{-3} \cdot 1,3 \cdot 10^{-2} = 4,29 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

Так как  $C_{Ca^{+2}} \cdot C_{CO_3^{2-}} > PP_{CaCO_3}$ , то осадок  $CaCO_3$  образуется.

Так как  $PP = \text{const}$  при данной температуре, то введение одноименного иона в систему раствор  $\rightarrow$  осадок будет смещать равновесие в сторону выпадения осадка. Эту закономерность используют в тех случаях, когда требуется возможно более полное выделение из раствора малорастворимой соли. Например при очистке сточных вод, в которых содержатся токсичные ионы  $Hg^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  и др. Их можно вывести в виде их малорастворимых солей, например сульфатов:

$$\text{Зная } PP_{Hg_2SO_4} = 6 \cdot 10^{-7}$$

$$PP_{PbSO_4} = 1,6 \cdot 10^{-5}$$

$$PP_{CdSO_4} = 1 \cdot 10^{-5}$$

Например, увеличивая концентрацию сульфат ионов, можно превысить числовые значения  $PP$  сульфатов ртути (I), свинца (II), кадмия и токсичные соли выпадут в осадок и тогда сточные воды очистятся от перечисленных вредных ионов.

Растворимость малорастворимых электролитов зависит не только от избыточного содержания в растворе одного из ионов (одноименные ионы), но также и от содержания других "посторонних ионов". Например, в присутствии 1 моль/л  $KNO_3$  растворимость  $PbSO_4$  увеличится в 14 раз, а в присутствии 1 моль/л  $Al(NO_3)_3$  - почти в 77 раз.

Причина этого явления в том, что посторонние ионы взаимодействуя своими зарядами, с основными ионами осадка удерживают их в растворе в количестве превышающем растворимость  $PbSO_4$  в чистом растворителе, т.е. имеет место так называемый "солевой эффект".

### ИОННО-МОЛЕКУЛЯРНЫЕ УРАВНЕНИЯ.

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:

1.  $\text{CoSO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Co}(\text{OH})_2 \downarrow$  - молекулярное уравнение

Его можно изобразить в ионной форме (иногда такую форму записи называют ионно-молекулярной). Если формулы растворимых сильных электролитов записать в виде тех ионов, на которые они диссоциируют в растворе, а формулы слабых электролитов – в виде молекул, то уравнение реакции можно представить в виде:

$\text{Co}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{Na}^+ + 2\text{OH}^- = 2\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-} + \text{Co}(\text{OH})_2$  – полное ионно-молекулярное уравнение

Исключая из данного уравнения одинаковые ионы в правой и левой частях, получим запись уравнения в сокращенной ионно-молекулярной форме:

$\text{Co}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Co}(\text{OH})_2$  – сокращенное ионно-молекулярное уравнение

Такое уравнение показывает, что реакция между сульфатом кобальта (II) и гидроксидом натрия сводится к взаимодействию между ионами кобальта (II) и гидроксид-ионами с образованием гидроксида кобальта (II). С точки зрения теории электролитической диссоциации ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  не принимают участия в реакции. По какому же принципу составим уравнения других реакций обмена в водных растворах электролитов (примеры 2 – 6).

2.  $\text{Na}_2\text{S} + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{S} \uparrow$  - 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

3.  $\text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{HCl} = \text{ZnOHCl} + \text{H}_2\text{O}$  - молекулярное уравнение

$\text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{H}^+ + \text{Cl}^- = \text{ZnOH}^+ + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$  – полное ионно-молекулярное уравнение

$\text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{H}^+ = \text{ZnOH}^+ + \text{H}_2\text{O}$  – сокращенное ионно-молекулярное уравнение

4.  $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{KOH} = \text{KHSO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  - молекулярное уравнение

$\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{K}^+ + \text{OH}^- = \text{K}^+ + \text{HSO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$  – полное ионно-молекулярное уравнение

$\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{OH}^- = \text{HSO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$  – сокращенное ионно-молекулярное уравнение

5.  $\text{NaOH} + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$  - молекулярное уравнение

$\text{Na}^+ + \text{OH}^- + \text{H}^+ + \text{Cl}^- = \text{Na}^+ + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$  – полное ионно-молекулярное уравнение

$\text{OH}^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}$  – 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.

С другой стороны на основании сокращенного ионно-молекулярного уравнения можно составить уравнение реакции в полном молекулярном виде. Например:

$\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$  – сокращенное ионно-молекулярное уравнение

Согласно теории электролитической диссоциации катионы металлов образуются при диссоциации солей, которые являются сильными электролитами. В данном случае необходимо выбрать хорошо растворимую соль. Так как все соли азотной кислоты являются растворимыми, то можно использовать  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ . В качестве второго реагента используем раствор щелочи (KOH, NaOH и т.д.). так как основания металлов I и II главных подгрупп таблицы Менделеева являются сильными электролитами. Тогда

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{KOH} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{KNO}_3$

Рассмотрим пример взаимодействия в растворе хлорида калия и сульфата натрия:

$2\text{KCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaCl}$

Запишем уравнение реакции в ионной форме:

$2\text{K}^+ + 2\text{Cl}^- + 2\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-} = 2\text{K}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{Na}^+ + 2\text{Cl}^-$

В левой и правой частях уравнения записаны одни и те же ионы. В соответствии с теорией электролитической диссоциации такие реакции не протекают. Действительно, при сливании растворов KCl и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  видимых изменений не происходит. Однако, если упарить раствор досуха, то в остатке обнаружатся все четыре соли: KCl,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  и NaCl. Такую реакцию обмена следует отнести к обратимым.

## 2.5. Теория электролитической диссоциации. Степень и константа диссоциации.

### Сильные и слабые электролиты. Активность ионов. Ионное произведение воды. рН растворов. Произведение растворимости

Основы теории электролитической диссоциации. Степень и константа диссоциации.

Сильные и слабые электролиты.

Кажущаяся степень диссоциации. Изотонический коэффициент. Законы Рауля и Вант-Гоффа для растворов электролитов.

Ионное произведение воды, рН растворов. Произведение растворимости.

Ионно-молекулярные уравнения.

Вещества, водные растворы или расплавы которых проводят электрический ток, называются *электролитами*. В таких веществах переносчиками электрического тока являются заряженные частицы – ионы. При растворении в воде и в ряде неводных растворителей свойства электролитов проявляют соли, кислоты и основания. Электролитами являются также многие расплавленные соли, оксиды и гидроксиды, а также некоторые соли и оксиды в твердом состоянии.

При растворении электролитов в полярных растворителях они в различной степени распадаются на катионы и анионы. Этот процесс называется *электролитической диссоциацией*.

В зависимости от структуры растворяющегося вещества в безводном состоянии его диссоциация протекает по-разному. Наиболее типичны при этом два случая. Один из них – это диссоциация растворяющихся солей, то есть кристаллов с ионной структурой, второй – диссоциация при растворении кислот, то есть веществ, состоящих из полярных молекул.

Когда кристалл соли, например, хлорида калия, попадает в воду, то расположенные на его поверхности ионы притягивают к себе полярные молекулы воды (ион-дипольное взаимодействие). К ионам калия молекулы воды притягиваются своими отрицательными полюсами, а к хлорид-ионам — положительными (рис. 1).

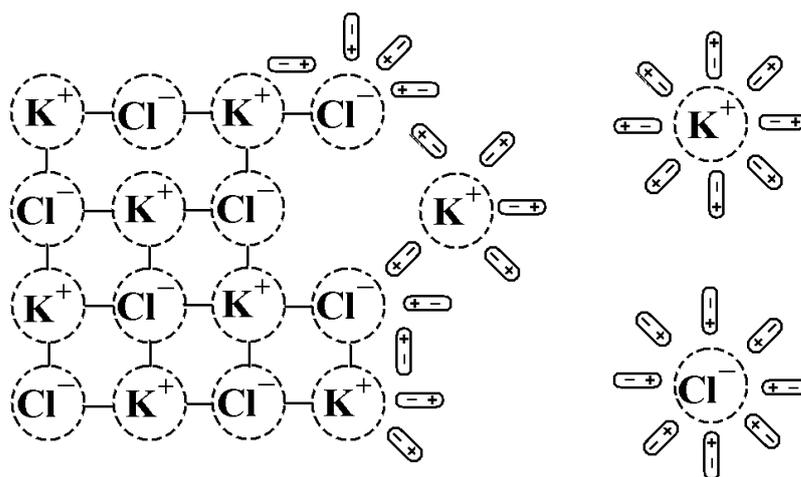


Рис. 1 Схема растворения соли

Но, если ионы притягивают к себе молекулы воды, то и молекулы воды с такой же силой притягивают к себе ионы. В то же время притянутые молекулы воды испытывают толчки со стороны других молекул, находящихся в движении. Этих толчков вместе с тепловыми колебаниями ионов в кристалле оказывается достаточно для отделения ионов от кристалла и перехода их в раствор. Вслед за первым слоем ионов в раствор переходит следующий слой, и таким образом идет постепенное растворение кристалла.

Иначе протекает диссоциация полярных молекул (рис. 2).

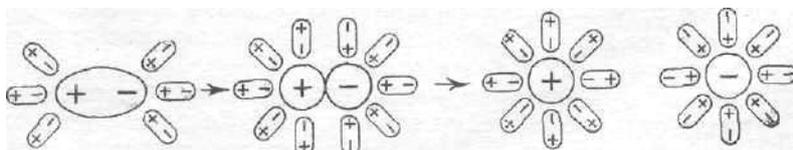
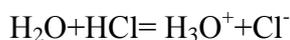


Рис. 2 Схема диссоциации полярных молекул в растворе

Молекулы воды, притянувшиеся к концам полярной молекулы (диполь-дипольное взаимодействие), вызывают расхождение ее полюсов — поляризуют молекулу. Такая поляризация в сочетании с колебательным тепловым движением атомов в рассматриваемой молекуле, а также с непрерывным тепловым движением окружающих ее молекул воды приводит в конечном счете к распаду полярной молекулы на ионы. Как и в случае растворения ионного кристалла, эти ионы гидратируются. При этом ион водорода  $H^+$  (т.е. протон) оказывается прочно связанным с молекулой воды в ион гидроксония  $H_3O^+$ . Так, при растворении в воде хлороводорода происходит процесс, который схематически можно выразить уравнением:



В результате этого процесса молекула  $HCl$  расщепляется таким образом, что общая пара электронов остается у атома хлора, который превращается в ион  $Cl^-$ , а протон,

внедряясь в электронную оболочку атома кислорода в молекуле воды, образует ион гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

Перешедшие в раствор ионы остаются связанными с молекулами воды и образуют гидраты ионов. Иначе говоря, в результате диссоциации образуются не свободные ионы, а соединения ионов с молекулами растворителя. В общем случае любого растворителя эти соединения называются сольватами ионов. Но в уравнениях диссоциации обычно пишут формулы ионов, а не их гидратов или сольватов, тем более что число молекул растворителя, связанных с ионами, изменяется в зависимости от концентрации раствора и других условий.

Диссоциации веществ как ионного, так и молекулярного строения способствует полярность молекул растворителя. Поэтому не только вода, но и другие жидкости, состоящие из полярных молекул (муравьиная кислота, этиловый спирт, аммиак и другие), также являются ионизирующими растворителями: соли, кислоты и основания, растворенные в этих жидкостях, диссоциируют на ионы.

Исследуя свойства растворов солей, кислот и оснований в полярных и неполярных растворителях, Сванте Аррениус, профессор университета в Стокгольме и директор Нобелевского института, предложил теорию, получившую название *теории электролитической диссоциации* (ТЭД).

Основными положениями ТЭД являются:

1. Все электролиты в воде распадаются (диссоциируют) на ионы. Положительно заряженные ионы называются катионами (например, ионы водорода и металлов), отрицательно заряженные ионы называются анионами (например, ионы кислотных остатков и гидроксид-ионы).

2. Ионы отличаются от атомов по строению и свойствам.

Например, атом Na (электронная формула  $\dots 3S^1$ ), в отличие от иона  $\text{Na}^+$  (электронная формула  $\dots 3S^0$ ) взаимодействует с молекулами кислорода и воды:  $2\text{Na} + \text{O}_2 = \text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Na} + \text{H}_2\text{O} = \text{NaOH} + 1/2\text{H}_2$ .

3. Движение ионов в водном растворе хаотическое, но при наложении внешних электрических или магнитных полей движение ионов становится целенаправленным.

В растворах электролитов движение ионов затруднено взаимным притяжением друг к другу. Благодаря этому притяжению каждый ион как бы окружен шарообразным роем противоположно заряженных ионов, получивший название «ионной атмосферы».

В отсутствие внешнего электрического поля ионная атмосфера симметрична и силы, действующие на центральный ион, взаимно уравниваются. Если же приложить к раствору постоянное электрическое поле, то разноименно заряженные ионы будут перемещаться в противоположных направлениях. При этом каждый ион стремится двигаться в одну сторону, а окружающая его ионная атмосфера — в противоположную, вследствие чего направленное перемещение иона замедляется, а следовательно, уменьшается число ионов, проходящих через раствор в единицу времени, т. е. сила тока. Чем больше концентрация раствора, тем сильнее проявляется тормозящее действие ионной атмосферы на электрическую проводимость раствора.

Аррениус обращая внимание на то, что в растворе лишь часть молекул электролита диссоциирует на ионы, ввел понятие степени диссоциации.

*Степенью диссоциации электролита* называется отношение числа его молекул, распавшихся в данном растворе на ионы, к общему числу молекул электролита в растворе.

Степень диссоциации принято обозначать греческой буквой  $\alpha$  и выражать либо в долях единицы, либо в процентах. Так, для 0,1 н. раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$   $\alpha=0,013$  (или 1,3 %), а для 0,1 н. раствора  $\text{HCN}$   $\alpha=10^{-4}$  (или 0,01 %).

Позже было установлено, что электролиты можно разделить на 2 группы: сильные и слабые электролиты.

Сильные электролиты в водных растворах диссоциированы практически нацело, для них  $\alpha \approx 1$ ; слабые электролиты в водных растворах диссоциируют только частично и для них  $\alpha \ll 1$  (таблица 1).

Таблица 1- Сильные и слабые электролиты

Сильные электролиты	Слабые электролиты
1. Сильные кислоты: $\text{HCl}$ , $\text{HBr}$ , $\text{HI}$ , $\text{HNO}_3$ , $\text{H}_2\text{SO}_4$ , $\text{HMnO}_4$ , $\text{HClO}_4$ и др.	1. Слабые минеральные кислоты: $\text{H}_2\text{CO}_3$ , $\text{H}_2\text{S}$ , $\text{HCN}$ , $\text{HNO}_2$ , $\text{H}_2\text{SiO}_3$ , $\text{H}_3\text{BO}_3$ , $\text{HClO}$ , $\text{H}_3\text{AsO}_3$ , почти все органические кислоты ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ , $\text{HCOOH}$ и др.)
2. Основания (гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов): $\text{LiOH}$ , $\text{NaOH}$ , $\text{KOH}$ , $\text{RbOH}$ , $\text{CsOH}$ , $\text{Ca(OH)}_2$ , $\text{Sr(OH)}_2$ , $\text{Ba(OH)}_2$	2. Гидроксид аммония $\text{NH}_4\text{OH}$ , труднорастворимые гидроксиды ( $\text{Zn(OH)}_2$ , $\text{Fe(OH)}_2$ , $\text{Fe(OH)}_3$ и др.)
3. Соли: $\text{NaBr}$ , $\text{K}_2\text{SO}_4$ , $\text{Ba(NO}_3)_2$ , $\text{AlCl}_3$ , $\text{HgCl}_2$ , $\text{Fe(CNS)}_3$ и др.	3. Вода $\text{H}_2\text{O}$

Концентрация ионов, образующихся при диссоциации сильных и слабых электролитов рассчитывается по уравнению:

$$C_{\text{иона}} = C_{\text{эл-та}} \cdot \alpha \cdot n_{\text{иона}},$$

где  $C_{\text{эл-та}}$  – молярная концентрация электролита, моль/л

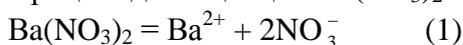
$\alpha$  - степень диссоциации электролита, доли единицы;

$n_{\text{иона}}$  – число ионов данного вида образующихся при полной диссоциации одной молекулы электролита.

Например, вычислим концентрации ионов  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{NO}_3^-$  в 0,2 М растворе  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ .

Решение.

Процесс диссоциации  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  протекает по следующему уравнению:



Концентрация ионов определяется по формуле:  $c_{\text{ион}} = c_{\text{в}} \cdot \alpha \cdot n_{\text{ион}}$ , тогда

$$n_{\text{Ba}^{2+}} = 1; \quad n_{\text{NO}_3^-} = 2; \quad \alpha = 1. \text{ Тогда}$$

$$c_{\text{Ba}^{2+}} = c_{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2} \cdot \alpha \cdot n_{\text{Ba}^{2+}} = 0,2 \cdot 1 \cdot 1 = 0,2 \text{ моль/л}$$

$$c_{\text{NO}_3^-} = c_{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2} \cdot \alpha \cdot n_{\text{NO}_3^-} = 0,2 \cdot 1 \cdot 2 = 0,4 \text{ моль/л}$$

Все химические реакции можно разбить на две группы: необратимые и обратимые реакции. Необратимые реакции протекают до конца – до полного израсходования одного из реагирующих веществ. Обратимые реакции протекают не до конца: при обратимой реакции ни одно из реагирующих веществ не расходуется полностью. Это различие связано с тем, что необратимая реакция может протекать только в одном направлении. Обратимая же реакция может протекать как в прямом, так и в обратном направлениях.

В уравнениях обратимых реакций вместо знака равенства необходимо ставить стрелки; они символизируют протекание реакции как в прямом, так и обратном направлениях. Вначале, при смещении исходных веществ, скорость прямой реакции велика, а скорость обратной равна нулю. По мере протекания реакции исходные вещества расходуются и их концентрации падают. В результате этого уменьшается скорость прямой реакции, и их концентрация возрастает. Вследствие этого начинает идти обратная реакция, причем ее скорость постепенно увеличивается. Когда скорости прямой и обратной реакций становятся одинаковыми, наступает **химическое равновесие**. Так, в в последнем примере устанавливается равновесие между азотом, водородом и аммиаком.

Химическое равновесие называют динамическим равновесием. Этим подчеркивается, что при равновесии протекают и прямая, и обратная реакции, но их скорости одинаковы, вследствие чего изменений в системе не заметно.

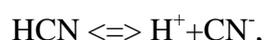
Если система находится в состоянии равновесия, то она будет пребывать в ней до тех пор, пока внешние условия сохраняются постоянными. Если же условия изменятся, то система выйдет из равновесия – скорости прямого и обратного процессов изменятся неодинаково – будет протекать реакция. Наибольшее значение имеют случаи нарушения равновесия вследствие изменения концентрации какого-либо из веществ, участвующих в равновесии, давления или температуры.

Направление смещения равновесия определяется принципом Ле Шателье: если на систему, находящуюся в равновесии, оказать какое-либо воздействие, то в результате протекающих в ней процессов равновесие сместится в таком направлении, что оказанное воздействие уменьшится.

Действительно, при введении в систему одного из веществ, участвующих в реакции, равновесие смещается в сторону расхода этого вещества. При повышении давления оно смещается так, что давление в системе снижается; при повышении температуры равновесие смещается в сторону эндотермической реакции - температура в системе падает. Количественной характеристикой динамического равновесия служит константа химического равновесия.

Процесс электролитической диссоциации изображают, пользуясь химическими уравнениями. В растворе слабого электролита устанавливается динамическое равновесие между недиссоциированными молекулами и ионами.

Например, диссоциация слабого электролита HCN выразится уравнением:



а сильного электролита NaOH – уравнением  $\text{NaOH} = \text{Na}^+ + \text{OH}^-$ .

К равновесию, которое устанавливается в растворе слабого электролита между молекулами и ионами, можно применить законы химического равновесия и записать выражение константы равновесия. Например, для диссоциации уксусной кислоты

$\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$  константа равновесия имеет вид

$$K_c = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad (1)$$

где: [B] – равновесная концентрация вещества (иона): моль/л

Здесь в числителе дроби стоят концентрации ионов–продуктов диссоциации, а в знаменателе – концентрация оставшихся после диссоциации недиссоциированных молекул.

Согласно формуле (1),  $[H^+] = C_{CH_3COOH} \cdot \alpha$ ,  $n_{H^+} = C_{CH_3COOH} \cdot \alpha$ ,  $n_{H^+} = 1$ .

$[CH_3COO^-] = C_{CH_3COOH} \cdot \alpha$ ,  $n_{CH_3COO^-} = C_{CH_3COOH} \cdot \alpha$ ,  $n_{CH_3COO^-} = 1$ .

$[CH_3COOH] = C_{CH_3COOH} - C_{CH_3COOH} \cdot \alpha$ .

$$K_c = K_{CH_3COOH} = \frac{C_{CH_3COOH} \cdot \alpha \cdot C_{CH_3COOH} \alpha}{C_{CH_3COOH} - C_{CH_3COOH} \alpha} = \frac{C_{CH_3COOH} \cdot \alpha^2}{1 - \alpha} = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ (табличное значение)}$$

Таким образом, для слабых электролитов:

$$K = \frac{\alpha^2 \cdot C_B}{1 - \alpha},$$

где:  $C_B$  - молярная концентрация электролита, моль/л;

$\alpha$  - степень диссоциации электролита, доли единицы.

Для электролитов, у которых  $\alpha \ll 1$ ,  $K = \alpha^2 C_B$ ,

$$\text{тогда } \alpha = \sqrt{\frac{K}{C_B}} \quad (\text{только для слабого электролита})$$

Это уравнение выражает закон разбавления Оствальда:

С разбавлением раствора степень диссоциации слабого электролита возрастает.

Оно дает возможность вычислять степень диссоциации при различных концентрациях слабого электролита.

Константы диссоциации слабых электролитов – величины табличные.

**Пример 1.** Вычислить степень диссоциации 0,05 М водного раствора хлорноватистой кислоты (HOCl).

РЕШЕНИЕ:

HOCl - слабый электролит,  $HOCl \rightleftharpoons H^+ + OCl^-$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{HOCl}}{C_{HOCl}}}, \text{ где } K_{HOCl} \text{ - константа диссоциации HOCl. Так как } K_{HOCl} = 5,0 \cdot 10^{-8} \text{ (табл.),}$$

$$\text{тогда } \alpha = \sqrt{\frac{5,0 \cdot 10^{-8}}{5 \cdot 10^{-2}}} = 10^{-3}.$$

Многоосновные кислоты, а также многокислотные основания диссоциируют ступенчато. В растворах этих веществ устанавливаются сложные равновесия, в которых участвуют ионы различного заряда. Например, диссоциация слабого электролита угольной кислоты происходит в две ступени:

$H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$  1 ступень, тогда диссоциация по первой ступени

характеризуется первой константой диссоциации  $K_{1(H_2CO_3)} = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 4,5 \cdot 10^{-7}$ ,

$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-}$  2 ступень,

а диссоциация по второй ступени – второй константой диссоциации

$$K_{2(H_2CO_3)} = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 4,7 \cdot 10^{-11}.$$

Суммарной реакции диссоциации:  $H_2CO_3 \rightleftharpoons 2H^+ + CO_3^{2-}$  отвечает суммарная константа равновесия:

$$K_{(H_2CO_3)} = \frac{[H^+]^2[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} \quad \text{или} \quad K_{(H_2CO_3)} = K_{1(H_2CO_3)} \cdot K_{2(H_2CO_3)} = 2,1 \cdot 10^{-17}$$

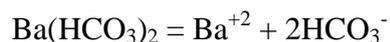
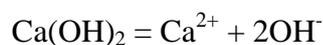
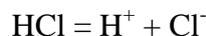
Константа диссоциации слабых электролитов по первой ступени всегда значительно больше константы диссоциации по второй ступени:  $K_1 \gg K_2$ , поэтому диссоциация многоосновных кислот и многокислотных оснований – процесс равновесный и протекает обычно только по первой ступени.

Например:



$Co(OH)_2 \rightleftharpoons CoOH^+ + OH^-$ , поэтому эти соединения склонны к образованию основных и кислых солей ( $NaHCO_3$ ,  $CoOHCl$  и др.).

Сильные электролиты практически полностью диссоциируют в воде, поэтому для них обычно записывают суммарные уравнения диссоциации. Например:



$ZnOHNO_3 = ZnOH^+ + NO_3^-$ , однако для сильного электролита серной кислоты диссоциация рассматривается по двум ступеням  $H_2SO_4 \rightleftharpoons H^+ + HSO_4^-$  - 1 ступень,



В реальных растворах возможно взаимодействие между акватированными ионами с образованием ассоциатов, или объединений, состоящих из двух и более частиц (рис. 3).

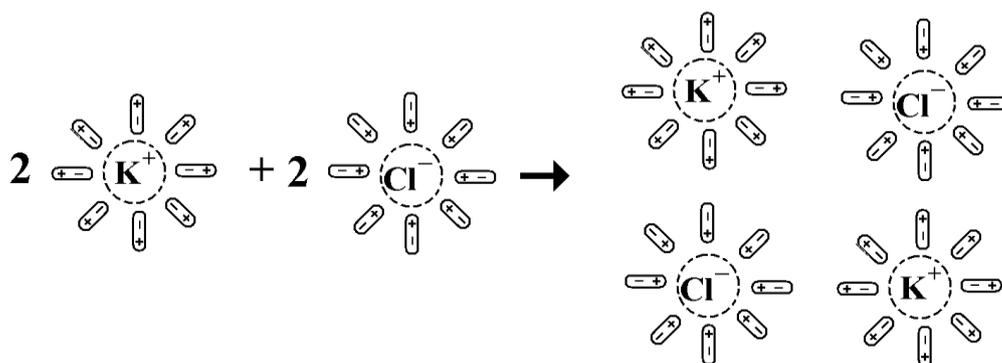


Рис. 3 Схема образования ассоциатов в растворе

Для характеристики этого процесса понятие концентрации ионов заменяется понятием активности ионов.

Под *активностью* иона понимают ту эффективную, условную концентрацию его, соответственно которой он действует при химических реакциях. Активность иона  $a$  равна его концентрации  $C_{\text{иона}}$ , умноженной на коэффициент активности  $f$ :

$$a = f \cdot C_{\text{иона}}$$

Коэффициенты активности различных ионов различны. Кроме того, они изменяются при изменении условий, в частности при изменении концентрации раствора. В концентрированных растворах коэффициент активности обычно меньше единицы, а с разбавлением раствора он приближается к единице. Значение  $f$ , меньшее единицы, указывает на взаимодействие между ионами, приводящее к их взаимному связыванию. Если же коэффициент активности близок к единице, то это свидетельствует о слабом межиионном взаимодействии. Действительно, в очень разбавленных растворах средние расстояния ионов друг от друга настолько велики, что действие межиионных сил почти не проявляется.

Коэффициент активности данного иона зависит только от его заряда и от ионной силы раствора  $I$ , под которой понимают полусумму произведений концентраций всех находящихся в растворе ионов  $C_i$  на квадрат их заряда ( $Z_i$ ):  $I = \frac{1}{2} \sum C_i \cdot Z_i^2$ .

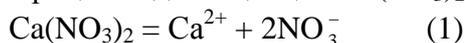
Пример. Вычислить активность ионов в растворе, содержащем 0,05 моль/л нитрата кальция и 0,2 моль/л хлорида натрия.

РЕШЕНИЕ:

Активность ионов в растворе сильных электролитов определяется по формуле:

$$a = f C_{\text{иона}}$$

Процессы диссоциации  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{NaCl}$  протекают по следующим уравнениям:





Концентрация ионов определяется по формуле:  $c_{\text{ион}} = c_{\text{в}} \cdot \alpha \cdot n_{\text{ион}}$ , тогда

$$n_{\text{Ca}^{2+}} = 1 \quad (1); \quad n_{\text{Na}^+} = 1 \quad (2);$$

$$n_{\text{NO}_3^-} = 2 \quad (1); \quad n_{\text{Cl}^-} = 1 \quad (2); \quad \alpha = 1$$

$$c_{\text{Ca}^{2+}} = c_{\text{Ca(NO}_3)_2} \cdot \alpha \cdot n_{\text{Ca}^{2+}} = 0,05 \cdot 1 \cdot 1 = 0,05 \text{ моль/л}$$

$$c_{\text{NO}_3^-} = c_{\text{Ca(NO}_3)_2} \cdot \alpha \cdot n_{\text{NO}_3^-} = 0,05 \cdot 1 \cdot 2 = 0,1 \text{ моль/л}$$

$$c_{\text{Na}^+} = c_{\text{Cl}^-} = c_{\text{NaCl}} \cdot \alpha \cdot n_{\text{Cl}^-} = 0,2 \cdot 1 \cdot 1 = 0,2 \text{ моль/л}$$

Ионная сила раствора равна:

$$I = 0,5(c_{\text{Ca}^{2+}} \cdot Z_{\text{Ca}}^2 + c_{\text{NO}_3^-} \cdot Z_{\text{NO}_3}^2 + c_{\text{Na}^+} \cdot Z_{\text{Na}}^2 + c_{\text{Cl}^-} \cdot Z_{\text{Cl}}^2)$$

$$I = 0,5(0,05 \cdot 2^2 + 0,1 \cdot (-1)^2 + 0,2 \cdot 1^2 + 0,2 \cdot (-1)^2) = 0,52 \sim 0,5$$

Коэффициент активности ионов определяем из таблицы:

Коэффициенты активности ионов  $f$  при различных ионных силах раствора

Ионная сила раствора I	Заряд иона z			Ионная сила раствора I	Заряд иона z		
	±1	±2	±3		±1	±2	±3
0,05	0,84	0,50	0,21	0,3	0,81	0,42	0,14
0,1	0,81	0,44	0,16	0,4	0,82	0,45	0,17
0,2	0,80	0,41	0,14	0,5	0,84	0,50	0,21

$$f_{\text{Na}^+} = f_{\text{Cl}^-} = f_{\text{NO}_3^-} = 0,84; \quad f_{\text{Ca}^{2+}} = 0,5$$

Тогда активность ионов

$$a_{\text{Na}^+} = a_{\text{Cl}^-} = 0,84 \cdot 0,2 = 0,168 \text{ моль/л}$$

$$a_{\text{NO}_3^-} = 0,84 \cdot 0,1 = 0,084 \text{ моль/л}$$

$$a_{\text{Ca}^{2+}} = 0,5 \cdot 0,05 = 0,025 \text{ моль/л}$$

**Кажущаяся степень диссоциации. Изотонический коэффициент.**

**Законы Рауля и Вант-Гоффа для электролитов.**

Все свойства раствора сильного электролита, зависящие от концентрации ионов, проявляются так, как если бы число ионов в растворе было меньше, чем это соответствует его полной диссоциации электролита.

В связи с этим, определяемое по электрической проводимости (или другими методами) значение степени диссоциации сильных электролитов называется *кажущейся степенью диссоциации* ( $\alpha_{\text{каж}} < 1$ ).

Отношение числа ионных частиц в растворе электролита, полученное по данным электропроводности и меньшее их истинного значения, к общему числу молекул электролита, введенных в раствор, называется *изотоническим коэффициентом* и обозначается  $i$ :

$$i = \frac{\text{число ионов в растворе} + \text{число недиссоциированных молекул}}{\text{число молекул электролита, введенных в раствор}}$$

Изотонический коэффициент связан с кажущейся степенью диссоциации сильного электролита соотношением:

$$i = (n\alpha k + n - n\alpha) / n = \alpha(k - 1) + 1,$$

где  $n$  - число молекул электролита, введенных в раствор;

$n\alpha$  - число молекул в растворе, которые продиссоциировали на ионы;

$n - n\alpha$  - число оставшихся недиссоциированных молекул (или число ассоциатов);

$n\alpha k$  - число ионов в растворе.

$$\text{Отсюда } \alpha = \frac{i - 1}{k - 1}$$

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

Аррениус обратил внимание на тесную связь между способностью растворов солей, кислот и оснований проводить электрический ток и отклонениями растворов этих веществ от законов Вант-Гоффа и Рауля. Он показал, что по электрической проводимости раствора можно рассчитать его осмотическое давление, а следовательно, и поправочный коэффициент  $i$ . Значения  $i$ , вычисленные им из электрической проводимости хорошо совпали с величинами, найденными для тех же растворов иными методами.

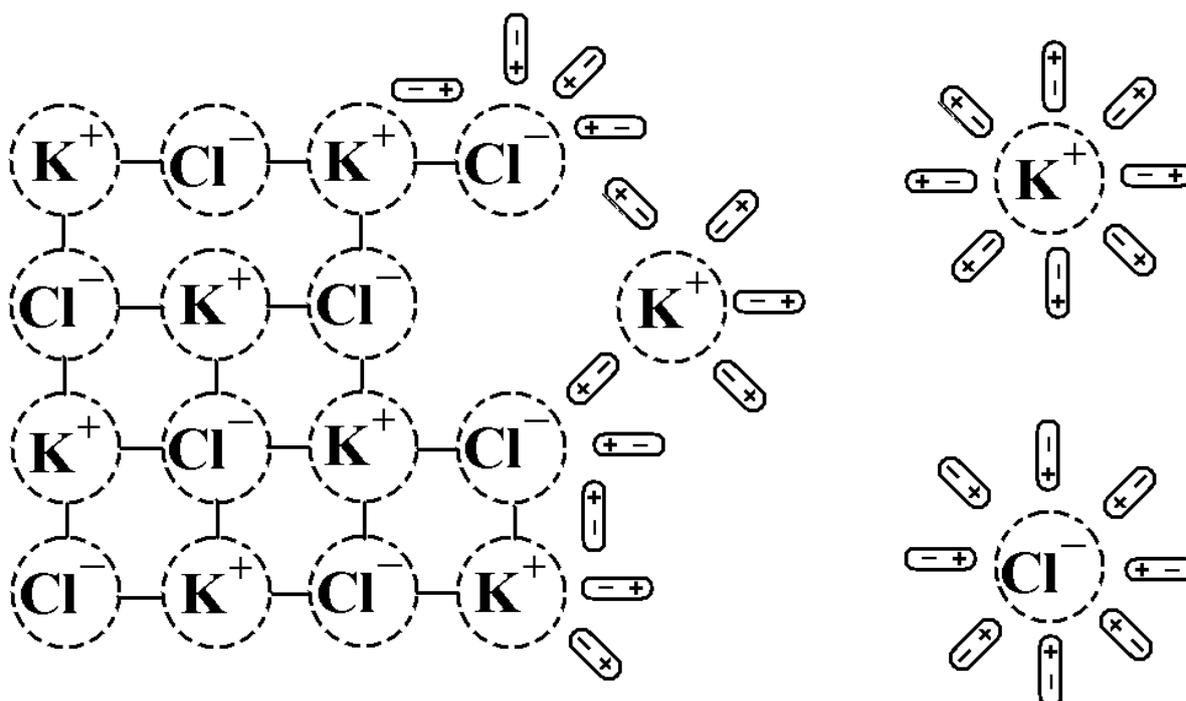
Причиной чрезмерно высокого осмотического давления растворов электролитов является, согласно Аррениусу, диссоциация электролитов на ионы. Вследствие этого, с одной стороны, увеличивается общее число частиц в растворе, а следовательно, возрастают осмотическое давление, понижение давления пара и изменения температур кипения и замерзания, с другой, — ионы обуславливают способность раствора проводить электрический ток.

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.

Законы Рауля и Вант-Гоффа для неэлектролитов и электролитов.

Для неэлектролитов	Для электролитов
1 закон Рауля	
$\Delta p = p_0 \cdot x_B = p_0 \frac{n_B}{n_B + n_{p-ля}}$ $p = p_0 \cdot x_{p-ля} = p_0 \frac{n_{p-ля}}{n_{p-ля} + n_B}$	$\Delta p = p_0 \cdot x_B = p_0 \frac{i n_B}{i n_B + n_{p-ля}}$ $p = p_0 \cdot x_{p-ля} = p_0 \frac{n_{p-ля}}{n_{p-ля} + i n_B}$
2 закон Рауля	
$\Delta t_{зам.} = K_T C_m(B); \quad \Delta t_{кип.} = \Delta T C_m(B);$	$\Delta t_{зам.} = i K_T C_m(B); \quad \Delta t_{кип.} = i \Delta T C_m(B);$
Закон Вант-Гоффа	
$\pi = C_B R T$	$\pi = i C_B R T$

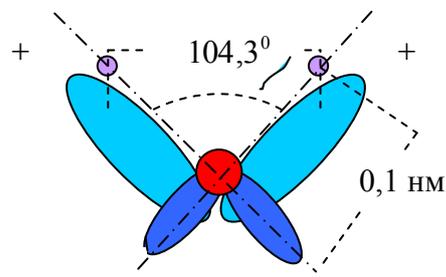
где все обозначения для электролитов аналогичны обозначениям для неэлектролитов.



## ВОДА. ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА. ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ.

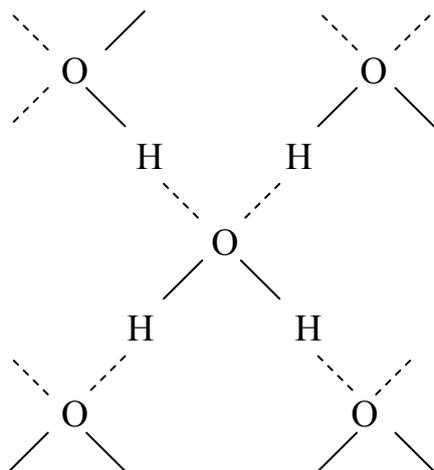
### Структура воды

Молекула воды имеет угловое строение, входящие в ее состав атомы образуют равнобедренный треугольник, в основании которого находятся два атома водорода, а в вершине - атом кислорода.



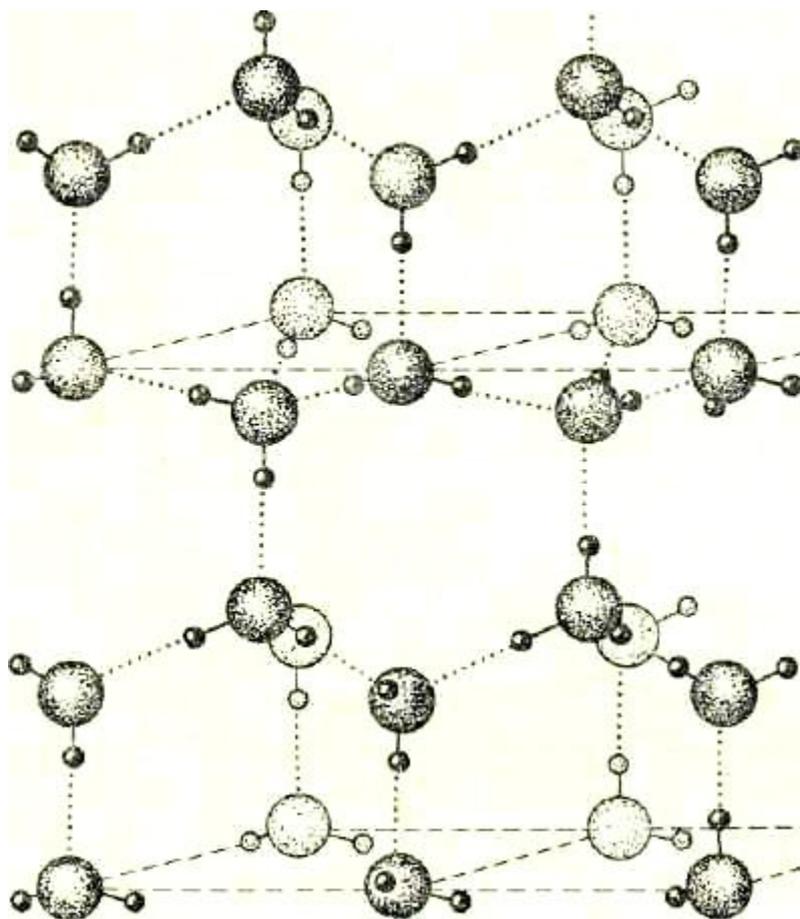
Из восьми электронов, составляющих электронный слой атома кислорода в молекуле воды две электронные пары образуют ковалентные связи О - Н и остальные четыре электрона представляют собой две не поделенные электронные пары. Электроны, образующие связи О - Н, смещены к атому кислорода как более электроотрицательному элементу. В результате этого атомы водорода приобретают эффективный положительный заряд (положительный полюс), а две пары не поделенных  $\bar{e}$  атома кислорода образуют отрицательный полюс, т.е. молекула воды представляет собой диполь.

В жидкой воде благодаря образованию водородных связей происходит ассоциация молекул. В твердой фазе (лед) атом кислорода каждой молекулы участвует в образовании двух водородных связей с соседними молекулами согласно схеме:



Образование водородных связей приводит к расположению молекул воды, когда они соприкасаются друг с другом своими разноименными полюсами. Молекулы образуют слои, причем каждая из них связана с тремя молекулами, принадлежащими к тому же слою, и с одной из соседнего слоя.

Структура льда принадлежит к наименее плотным структурам, в ней существует пустоты, размеры которых превышают размеры молекулы воды.



### Физические свойства

Чистая вода представляет собой бесцветную прозрачную жидкость. Плотность воды при переходе ее из твердого в жидкое состояние не уменьшается, как почти у всех других веществ, а возрастает. При нагревании воды от 0 до 4°C плотность ее также увеличивается. При 4°C вода имеет максимальную плотность ( $\rho = 1.0 \text{ г/см}^3$ ), и лишь при дальнейшем нагревании ее плотность уменьшается (при 20°C  $\rho = 0,9982 \text{ г/см}^3$ ).

Это объясняется тем, что при плавлении льда его структура разрушается и при этом упаковка молекул воды становится более плотной. Поэтому при плавлении льда объем, занимаемый водой, уменьшается, а ее плотность увеличивается.

При нагревании воды с интервалом температур от 0 до 4°C эффект разрушения структуры льда и уплотнение молекул воды преобладает над тепловым расширением и плотность воды продолжает возрастать. При нагревании выше 4°C происходит усиление движения молекул, и плотность воды уменьшается.

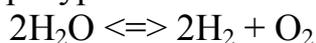
Вода по сравнению с другими соединениями обладает более высокой теплоемкостью 4,18 Дж/г·К. (Теплоемкость других веществ, Дж/г·К: SO<sub>2</sub> - 0,79, CaCO<sub>3</sub> - 0,88, NaCl - 0,88, глицерин - 2,43, этиловый спирт - 0,85).

При нагревании воды часть энергии затрачивается на разрыв водородных связей (энергия водородной связи в воде составляет ~ 25 кДж/моль) - этим объясняется высокая теплоемкость воды.

Полностью водородные связи разрываются только при переходе воды в пар.

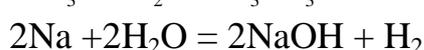
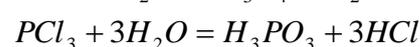
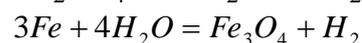
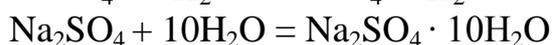
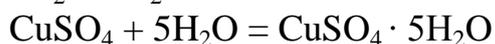
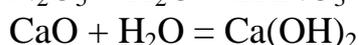
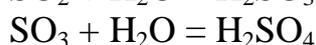
### **Химические свойства воды.**

Молекулы воды отличаются устойчивостью к нагреванию. Однако при температурах выше 1000°С водяной пар начинает разлагаться:

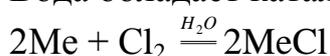


Данный процесс называется термической диссоциацией. Поскольку диссоциация воды происходит с поглощением тепла, то согласно принципу Ле Шателье с повышением температуры процесс термической диссоциации смещается в сторону образования водорода и кислорода. Однако даже при 2000°С степень термической диссоциации не превышает 2%. При температурах ниже 1000°С равновесие сдвигается в сторону образования воды.

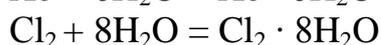
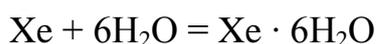
Вода является очень реакционно-способным веществом:



Вода обладает каталитической способностью



Вода способна соединяться с рядом веществ, находящихся в обычных условиях в газообразном состоянии, образуя при этом так называемые гидраты газов.



Данные соединения выпадают в виде кристаллов в температурном интервале 0 – 24 °С. Подобные соединения возникают в результате заполнения молекулами газа межмолекулярных полостей, имеющих в структуре воды, такие соединения называются клатратами.

## Жесткость воды.

Жесткость воды является одним из важнейших технологических показателей воды. Пройдя через известковые горные породы и почвы, вода извлекает растворимые гидрокарбонаты кальция, магния и железа (II)  $[\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2, \text{Mg}(\text{HCO}_3)_2, \text{Fe}(\text{HCO}_3)_2]$ , а также сульфаты, хлориды, нитраты, силикаты, фосфаты этих металлов. При использовании жесткой воды в качестве теплоносителя на внутренних стенках паровых котлов и трубопроводов осаждаются малорастворимые карбонаты, гидроксиды  $[\text{CaCO}_3, \text{Mg}(\text{OH})_2, \text{Fe}(\text{OH})_2]$ , образуя накипь. Накипь имеет низкую теплопроводность, поэтому вызывает локальный перегрев стенок котла, что может привести к быстрому испарению воды и взрыву. Жесткую воду нельзя использовать для приготовления строительных растворов, она вызывает коррозию металлических конструкций.

Агрессивность жидких сред по отношению к бетону зависит от концентрации углекислого газа и жесткости воды. При отсутствии в воде карбонатов может происходить растворение цементного камня - его выщелачивание (коррозия) и снижение прочности бетона. Замедляющее действие карбонатов на развитие выщелачивания в бетоне начинает оказываться при жесткости воды более 1 ммоль/л.

Анализы показывают, что чем больше карбонатная жесткость, тем выше в ней допустимая для бетона концентрация  $\text{CO}_2$ . Вместе с тем, чем больше в среде ионов  $\text{Cl}^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ , тем ниже допустимая концентрация  $\text{CO}_2$ . Воздействие воды, содержащей магниевые соли приводит к быстрому разрушению бетона (глубинные грунтовые и морские воды).

1.4.1. Качественная и количественная характеристики жесткости. По качественному составу соединений, имеющих в воде различают кальциевую жесткость, обусловленную ионами кальция ( $\text{Ж}_{\text{Ca}}$ ), магниевую жесткость - ионами магния ( $\text{Ж}_{\text{Mg}}$ ), железистую жесткость ( $\text{Ж}_{\text{Fe}}$ ). Гидрокарбонаты Ca, Mg, Fe обуславливают карбонатную или временную жесткость воды ( $\text{Ж}_{\text{карб}}$ ), остальные растворимые соединения этих металлов - постоянную жесткость воды ( $\text{Ж}_{\text{пост}}$ ) или некарбонатную. Сумма временной и постоянной жесткостей воды называется общей жесткостью воды ( $\text{Ж}_{\text{общ}}$ ).

$$(\text{Ж}_{\text{общ}}) = \text{Ж}_{\text{Ca}} + \text{Ж}_{\text{Mg}} + \text{Ж}_{\text{Fe}} = \text{Ж}_{\text{карб}} + \text{Ж}_{\text{пост}}$$

Количественно жесткость воды ( $\text{Ж}$ , ммоль/л) определяется суммарным содержанием миллимоль эквивалентов веществ, содержащихся в воде и обуславливающих жесткость, или веществ, прибавляемых для устранения жесткости:

$$\text{Ж} = \frac{m_B \cdot 1000}{M_{\text{эк}}(B) \cdot V_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (1)$$



где  $V_{\text{ЭДТА}}$  - объем трилона Б,  $\text{см}^3$ ;  $C_{(\text{ЭК})}$  (ЭДТА) - молярная концентрация эквивалентов, трилона Б, моль/л;  $V_{\text{H}_2\text{O}}$  - объем исследуемой воды,  $\text{см}^3$ .

### Методы умягчения воды.

Умягчением воды называется процесс, приводящий к снижению жесткости, т.е. уменьшению концентраций кальциевых, магниевых и железных солей.

Существует несколько методов умягчения воды. Выбор того или иного из них определяется главным образом необходимой глубиной умягчения (предельной величиной остаточной жесткости), качеством исходной воды и экономическими соображениями.

Для умягчения воды применяют:

- 1) термические методы, основанные на нагревании воды до кипения;
- 2) реагентные методы, при которых находящиеся в воде ионы  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  связываются определенными реагентами в практически нерастворимые соединения;
- 3) метод ионного обмена, основанный на фильтровании воды через специальные материалы, обменивающие входящие в их состав ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{H}^+$  на ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$ , содержащиеся в воде, а анионы  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SiO}_3^{2-}$  - на гидроксид-ионы  $\text{OH}^-$ .

**Термический метод.** Умягчение воды кипячением основано на сдвиге углекислотного равновесия в сторону образования менее растворимых средних карбонатов или гидроксидов ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ).

При наличии гидрокарбоната кальция  $[\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2]$  протекает реакция:



Кипячением можно удалить углекислый газ и намного снизить карбонатную кальциевую жесткость, однако полностью ее устранить не удастся, т.к.  $\text{CaCO}_3$ , хотя и незначительно ( $13 \text{ мг/л}$  при  $18^\circ\text{C}$ ) растворим в воде. ( $\text{ПР}_{\text{CaCO}_3} = 4,8 \cdot 10^{-9}$ )

При наличии в воде гидрокарбоната магния  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$  вначале образующийся карбонат магния ( $\text{MgCO}_3$ ), сравнительно хорошо растворимый ( $110 \text{ мг/л}$ ), подвергается гидролизу с образованием малорастворимого ( $18 \text{ мг/л}$ ) гидроксида магния  $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ . ( $\text{ПР}_{\text{Mg}(\text{OH})_2} = 6,8 \cdot 10^{-12}$ )



Превращения гидрокарбоната железа (II)  $[\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2]$  сопровождается полным гидролизом до  $[\text{Fe}(\text{OH})_2]$  и затем окислением до бурого гидроксида железа (III)  $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$ :

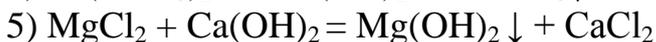
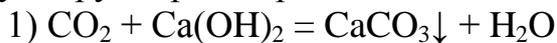


Желтоватый цвет накипи свидетельствует о наличии в воде растворимых солей железа.

**1.5.2. Реагентное умягчение воды.** При реагентном умягчении вода обрабатывается веществами, связывающими находящиеся в воде ионы  $\text{Ca}^{2+}$ ,

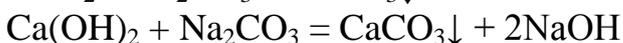
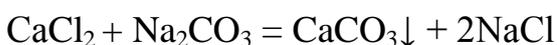
$Mg^{2+}$  и  $Fe^{2+}$  в труднорастворимые соединения. В качестве реагентов применяют известь [ $CaO$  или  $Ca(OH)_2$ ], соду  $Na_2CO_3$ , известь и затем соду (содоизвесткование), ортофосфат натрия ( $Na_3PO_4$ ) или буру ( $Na_2B_4O_7$ ).

**Известь** является одним из наиболее дешевых реагентов.  $Ca(OH)_2$  образует труднорастворимые соединения по следующим уравнениям:

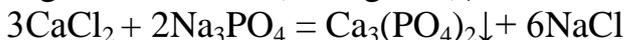
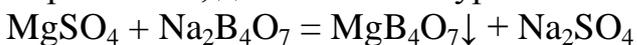


Из уравнения (5) видно, что в результате реакции вместо постоянной магниевой жесткости образуется постоянная кальциевая жесткость.

**Содовый метод.** Оставшиеся после известкования соединения реагируют с содой



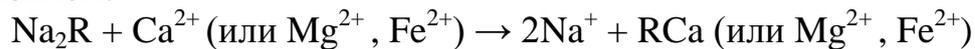
Итак, методом содоизвесткования снижается и карбонатная и некарбонатная, т.е. общая жесткость воды. Однако, полностью устранить жесткость этим методом не удастся из-за некоторой растворимости  $CaCO_3$  и  $Mg(OH)_2$ , которые к тому же легко дают коллоидные растворы и процесс образования осадка идет недостаточно быстро. Доумягчение воды проводят фосфатированием, добавлением буры:



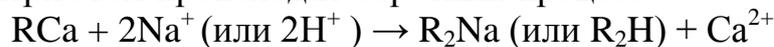
Эти методы глубокого умягчения воды (до 0,03-0,07 ммоль/л) применяются после предварительного умягчения другими, более дешевыми способами.

**Метод ионного обмена.** Рассмотренные выше термический и реагентные методы обработки воды не позволяют снизить жесткость воды до нормы качества питательной воды современных парогенераторов. Эта цель достигается обработкой воды методом ионного обмена, который позволяет получить воду, полностью освобожденную от ионов накипеобразователей. Метод ионного обмена основан на способности некоторых высокомолекулярных соединений (природных или синтетических), практически нерастворимых в воде, вступать в обратимые реакции обмена ионами. Катиониты обменивают свои подвижные катионы ( $H^+$ ,  $Na^+$ ) на катионы ( $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  и  $Fe^{2+}$  и др.). Аниониты обменивают анион ( $OH^-$ ) на анионы ( $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $HCO_3^-$ ). К природным катионитам относятся алюмосиликаты (цеолиты, глины, пермутиты) общей формулы  $[Na_2(Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot nH_2O)]$ . К катионитам искусственного происхождения относятся сульфированные бурые угли (сульфоугли), катиониты КУ-1, КУ-2, СБС, КБ-4 и др. Состав катионитов условно можно изобразить  $Na_2R$  или  $H_2R$ , где  $Na^+$  или  $H^+$  - подвижные

катионы, а  $R^{2-}$  - анионы. Схематически катионный обмен можно изобразить уравнением:

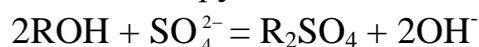


При этом ионы  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  или  $Fe^{2+}$  переходят из воды в катионит, а ионы  $Na^+$  или  $H^+$  - из катионита в воду. После использования большей части катионов  $Na^+$  или  $H^+$  катионит регенерируют, выдерживая в растворе  $NaCl$  или  $HCl$ . При этом происходит обратный процесс.

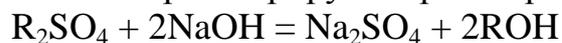


Регенерированный катионит может быть использован для умягчения новых порций воды.

Аниониты (АВ-16, АВ-17, АН-2Ф и др.). Функциональными группами анионитов являются аминогруппы ( $=NH$ ,  $\geq N$ ,  $-NR_3$ ,  $-OH$  и др.). Они обменивают эти группы на анионы солей жесткости ( $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$  и др.):



Анионит регенерируется раствором  $NaOH$ :



При ионировании обрабатываемую воду с определенной скоростью пропускают через слой ионита, находящийся в ионитовом фильтре. За время контакта воды с ионитом происходит обмен ионами. В момент истощения ионита наступает "проскок" ионов солей жесткости, что свидетельствует о необходимости регенерации ионита.

При использовании ионитов рассчитывают обменную емкость ( $\epsilon$ , ммоль/г или ммоль/см<sup>3</sup>), которая равна максимальному количеству миллимоль эквивалентов ионов солей жесткости ( $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $HCO_3^-$ ), поглощаемому 1 г или 1 см<sup>3</sup> ионита.

$$\epsilon = Ж \cdot V / m_{кат} \quad \text{или} \quad \epsilon = Ж \cdot V / V_{кат} \quad (2)$$

где  $\epsilon$  - обменная емкость ионита, ммоль/г или ммоль/см<sup>3</sup>;  $Ж$  - жесткость воды, ммоль/л;  $V$  - объем воды, л;  $m_{кат}$  - масса ионита, г;  $V_{кат}$  - объем ионита, см<sup>3</sup>.

В современных катионитах высота слоя катионита составляет 2 - 4 м, а скорость фильтрования можно варьировать в широких пределах - от 4 до 60 м/ч.

Пропуская воду последовательно через катионит и анионит, можно полностью удалить из воды содержащиеся в ней электролиты.

### Диаграмма состояния

Вода может существовать в трех агрегатных состояниях (парообразном, жидком и шести кристаллических), каждое из которых устойчиво в определенных интервалах температуры и давления. Такие системы, т.е. представленные одним веществом, находящимся в различных агрегатных состояниях, называются однокомпонентными.

Переменными параметрами однокомпонентных систем служат только давление и температура. Графически состояние таких систем может быть

представлено в виде зависимости давления от температуры  $p = f(T)$ , которая называется фазовой диаграммой состояния.

К фазовым диаграммам относятся:

- сублимация чистых кристаллических веществ:

$$H_2O(mв) \Leftrightarrow H_2O(нар); K_{P(1)} = P_A; -RTLn P_{H_2O} = 49971,0 - T \cdot 140,0 \quad (3)$$

- испарение чистых жидкостей:

$$H_2O(ж) \Leftrightarrow H_2O(нар); K_{P(2)} \Leftrightarrow P_A; -RTLn P_{H_2O} = 43960,0 - T \cdot 118,6 \quad (4)$$

- плавление кристаллических веществ:

$$H_2O(mв) \Leftrightarrow H_2O(нар); K_{P(3)} \Leftrightarrow K_C = 1; 0 = 6009,0 - T \cdot 22,0 \quad (5)$$

Уравнение (3) получается вычитанием уравнения (2) из уравнения (1).

Давление пара в процесса сублимации и испарения экспоненциально зависит от температуры:

$$P_{суб} = e^{-\frac{\Delta H_{г\text{суб}}^0}{RT} - \frac{\Delta S_{г\text{суб}}^0}{R}}; \quad P_{суб} = e^{-\frac{49971}{8,31T} - \frac{140}{8,31}} \quad (6)$$

$$P_{исп} = e^{-\frac{\Delta H_{г\text{исп}}^0}{RT} - \frac{\Delta S_{г\text{исп}}^0}{R}}; \quad P_{исп} = e^{-\frac{43962}{8,31T} - \frac{118}{8,31}} \quad (7)$$

Точка плавления кристаллической фазы находится совместным решением уравнений (4) и (5), исходя, из условия равенства жидкой и кристаллической фаз при температуре плавления должно выполняться условие  $P_{субл} = P_{исп}$ . В результате для точки плавления имеем:

$$\Delta H_{г\text{исп}}^0 - T\Delta S_{г\text{исп}}^0 = \Delta H_{г\text{суб}}^0 - T\Delta S_{г\text{суб}}^0$$

$$\text{откуда } T_{пл} = \frac{\Delta H_{г\text{суб}}^0 - \Delta H_{г\text{исп}}^0}{\Delta S_{г\text{суб}}^0 - \Delta S_{г\text{исп}}^0} \quad (8)$$

При процессе сублимации степень разупорядоченности движения частиц больше, чем при процессе испарения (в жидкости беспорядочность движения частиц больше, чем в кристаллах), поэтому

$$\Delta S_{г\text{суб}}^0 - \Delta S_{г\text{исп}}^0 = \Delta S_{г\text{пл}}^0 > 0 \quad (9)$$

Поскольку температура может принимать только положительные значения, то величина

$$\Delta H_{г\text{суб}}^0 - \Delta H_{г\text{исп}}^0 = T\Delta H_{г\text{пл}}^0 > 0 \quad (10)$$

Уравнения (9) и (10) называются характеристиками плавления. Отсюда точка плавления определяется из соотношения:

$$T_{пл} = \frac{\Delta H_{г\text{пл}}^0}{\Delta S_{г\text{пл}}^0} = \frac{6009,0}{22,0} = 273,14\text{K} \quad (11)$$

Зависимость температуры плавления чистых веществ от давления определяется уравнением Клаузиуса-Клайперона:

$$\frac{P_2 - P_1}{T_2 - T_1} = \frac{\Delta H_{г\text{пл}}^0}{T(V_{жид} - V_{тв})} \quad (12)$$

В данном уравнении  $V_{жид}$  и  $V_{тв}$  являются объемами 1 моль соединения в расплавленном и кристаллическом состояниях соответственно.

Если  $V_{жид} > V_{тв}$ , то правая часть уравнения (9) положительна, что соответствует положительному наклону линии  $P = f(T)$  на рис. 1.

Если  $V_{жид} < V_{тв}$ , то правая часть уравнения (9) отрицательная, что соответствует отрицательному наклону линии  $P = f(T)$  на рис. 1.

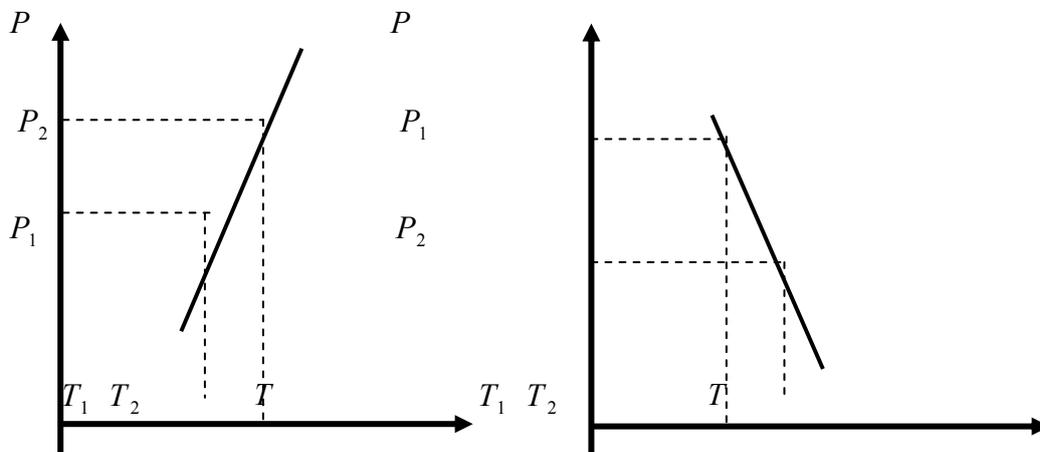


Рис. 1. Изменение характера наклона линии зависимости  $P = f(T)$  при различных соотношениях удельных объемов вещества в твердом и жидком состояниях:

а) если  $V_{жид} > V_{тв}$ , то  $P_2 > P_1$

б) если  $V_{жид} < V_{тв}$ , то  $P_2 < P_1$

Рассмотрим однокомпонентную систему жидкость-лед-пар. Согласно правила фаз Гиббса имеем:  $C + \Phi = K + 2 = 3$

где:  $C$  - степень свободы, показывает количество термодинамических параметров которые можно изменить и при этом система останется в заданном состоянии равновесия;

$K$  - количество независимых компонентов системы;

$\Phi$  - количество фаз в системе.

Следовательно, эта система максимально может быть трехфазной ( $\Phi=3$ ) при числе степеней свободы, равном нулю ( $C=0$ ), т.е. она не имеет ни одной степени свободы. Только при одном сочетании значений температуры и давление (0,61 кПа и 273,16 К) одновременно возможно существование трех



количества пустот. При плавлении льда эта структура разрушается, и пустоты заполняются молекулами жидкой воды, в результате чего ее объем уменьшается. Кроме воды такой аналогией обладают висмут, галлий, оксид бора. Все остальные вещества имеют положительный наклон линии ОВ.

## 2.6. Физико-химические свойства растворов неэлектролитов Общая характеристика растворов.

Неэлектролиты - это вещества водные растворы и расплавы, которых не проводят электрический ток.

.При растворении молекулы растворенного вещества и растворителя взаимодействуют, друг с другом взаимно изменяют свои свойства.

Между молекулами растворителя и растворенного вещества возможны следующие взаимодействия:

- различные по силе межмолекулярные взаимодействия;
- ассоциация молекул растворенного вещества под действием растворителя;
  - диссоциация молекул растворенного вещества на более простые молекулы;
  - взаимодействие молекул ( двух и более ) растворенных веществ под влиянием растворителя.

Свойства растворов зависящие от концентрации и практически не зависящие от природы растворенного вещества называются коллигативными (коллективными). К ним относятся:

- понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором;
- повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания раствора;
- повышение осмотического давления раствора.

Эти свойства проявляются в полной мере в идеальных растворах.

Идеальным называют раствор, в котором не происходит химического взаимодействия между компонентами, а силы межмолекулярного взаимодействия - равны. Образование таких растворов сопровождается нулевым тепловым эффектом ( $\Delta H_r^0 = 0$ ) и каждый компонент ведет себя в растворе независимо от других компонентов. По своим свойствам к идеальным растворам приближаются разбавленные растворы неэлектролитов.

### Топоскопический закон Рауля

Одним из важнейших термодинамических свойств чистых жидкостей и растворов является давление насыщенного пара.

Рассмотрим процесс испарения чистой жидкости ( $H_2O$ ) в закрытом сосуде. Молекулы жидкости перемещаются хаотически с различными скоростями и те

из них, которые оказываются у поверхности и движутся вверх за счет своей кинетической энергии могут преодолеть силы межмолекулярного взаимодействия и перейти в газовую фазу. Постепенно накапливающиеся в пространстве над жидкостью молекулы, перемещаясь хаотически, ударяются о поверхность воды и могут поглощаться ею, т.е. происходит процесс конденсации пара.

По истечении некоторого времени наступает состояние равновесия между процессом испарения и конденсации воды. Пар находящийся в равновесии с жидкостью называется насыщенным и характеризуется давлением насыщенного пара. Эта величина не зависит от количества пара и жидкости, от наличия и количества газа, инертного по отношению к пару, а зависит только от температуры.

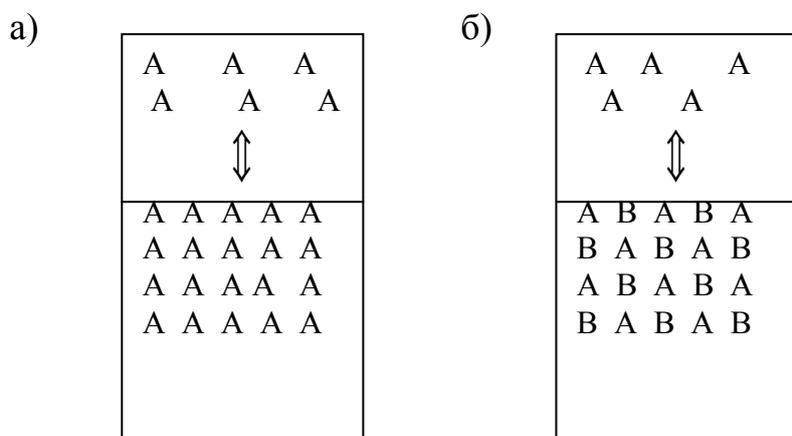


Рис. 3. Схема испарения чистого растворителя А ( $H_2O$ ) (а) и растворителя ( $H_2O$ ) из раствора, содержащего нелетучего вещество В (б).

Константа равновесия процесса испарения чистого растворителя (а) численно равна парциальному давлению насыщенного пара при данной температуре. Например, для воды

$$(H_2O_{(ж)} = H_2O_{(пар)}) : K = P_{H_2O(пар)}^0 \quad (1)$$

При растворении нелетучего вещества (В) в веществе (А) число молекул (А) в единице объема уменьшается, а значит, снижается и их число на единице поверхности испаряющейся жидкости (б).

Равновесие процесса испарения в такой системе можно описать посредством следующего уравнения:

$$(H_2O + B)_{(ж)} = H_2O_{(пар)} \quad K' = \frac{P_{H_2O}}{\chi_{H_2O}} \quad (2)$$

Поскольку выражения (11) и (12) относятся к одной температуре, то  $K' = K$  и следовательно  $P_{H_2O}^0 = \frac{P_{H_2O}}{\chi_{H_2O}}$  или в общем случае  $P_A = P_A^0 \chi_A$  (3)

где  $P_A^0$  - давление насыщенного пара чистого растворителя, кПа;

$P_A$  - давление насыщенного пара растворителя над раствором, кПа;

$\chi_A$  - молярная доля растворителя.

Уравнение (3) является математическим выражением тоноскопического закона Рауля: парциальное давление насыщенного пара растворителя над раствором прямо пропорционально его молярной доле.

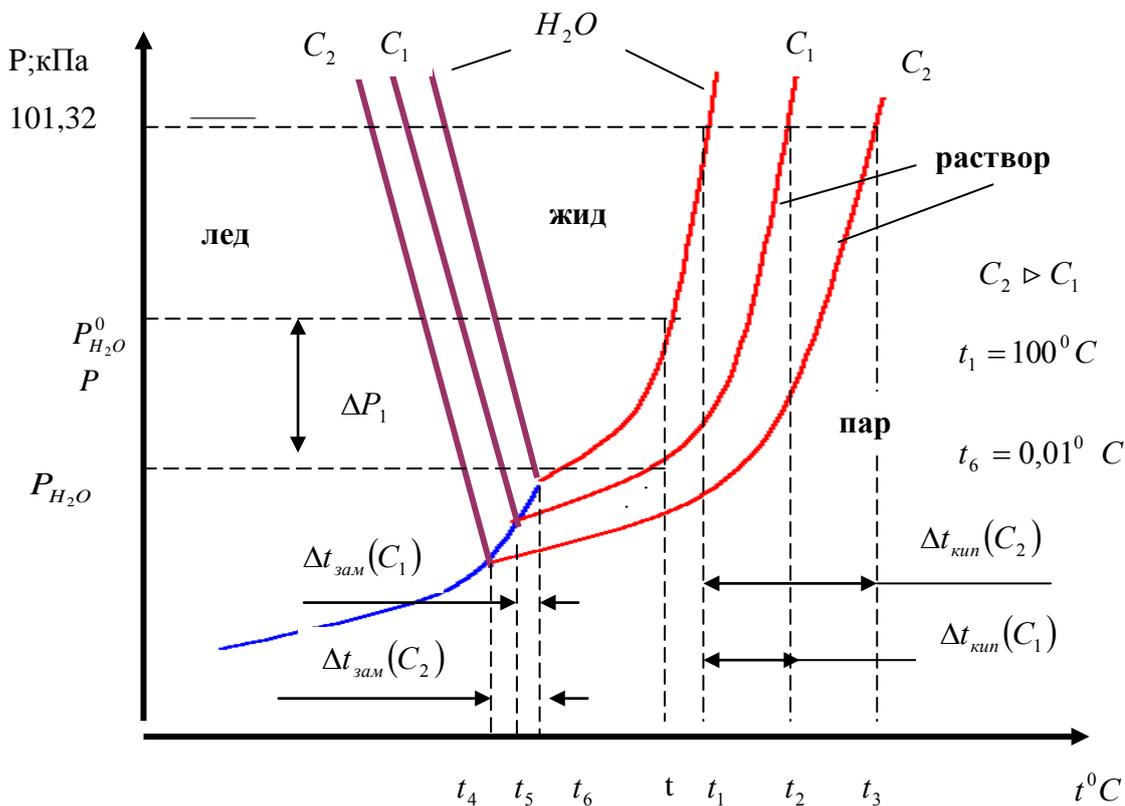
Поскольку растворенное вещество (В) не летуче, то  $P_B^0 < P_A^0$  и

$$P_B^0 \sim 0, \text{ тогда } P_{\text{общ}} \sim P_A = P_A^0 \chi_A \quad (4)$$

и с учетом  $\chi_B = 1 - \chi_A$ , получаем

$$\chi_B = \frac{P_A^0 - P_A}{P_A^0} \text{ или для воды } \chi_B = \frac{P_{H_2O}^0 - P_{H_2O}}{P_{H_2O}^0} \quad (5)$$

Полученное выражение (5) является другой формулировкой закона Рауля: относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над идеальным раствором равно молярной доле растворенного вещества.



$$\Delta P_1 = P_{H_2O}^0 - P_{H_2O} ;$$

$$\Delta t_{\text{кип}}(C_1) = t_2 - t_1 ; \quad \Delta t_{\text{кип}}(C_2) = t_3 - t_1 ; \quad \Delta t_{\text{кип}}(C_1) < \Delta t_{\text{кип}}(C_2)$$

$$\Delta t_{\text{зам}}(C_1) = t_6 - t_5 ; \quad \Delta t_{\text{зам}}(C_2) = t_6 - t_4 ; \quad \Delta t_{\text{зам}}(C_1) < \Delta t_{\text{зам}}(C_2)$$

Рис. 4. Диаграмма состояния воды и водного раствора нелетучего вещества.

Рассмотрим пример:

Определить давление насыщенного пара над 1,0% раствором карбамида  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  при 298К, если давление насыщенного пара над водой при той же температуре равно 2,34 кПа.

$$P = P_0 \chi_{\text{H}_2\text{O}} = P_0 \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2} + n_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}} / M_{\text{H}_2\text{O}}}{\frac{m_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2}}{M_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2}} + \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}}}$$

где:

$P$  - давление насыщенного пара растворения над раствором, кПа;

$P_0$  - давление пара чистого растворителя, кПа;

$\chi_{\text{H}_2\text{O}}$  - молярная доля растворителя ( $\text{H}_2\text{O}$ );

$n_{\text{H}_2\text{O}}$  - количество воды, моль.

$n_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2}$  – количество карбамида, моль

Возьмем 100 г раствора, тогда масса  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  равна 1 г, а масса  $\text{H}_2\text{O}$  - 100 - 1 = 99 г, тогда

$$P = 2,34 \frac{100/18}{1/60 + 99/18} = 2,33 \text{ кПа}$$

Давление насыщенного пара над 1% раствором  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  составляет 2,33 кПа.

### Эбуллиоскопический закон.

При нагревании жидкости давление насыщенного пара увеличивается. При некоторой температуре давление насыщенного пара становится равным внешнему давлению и жидкость закипает. Температура, при которой давление насыщенного пара над жидкостью равно внешнему давлению называют температурой кипения жидкости.

Индивидуальные вещества характеризуются строго определенными температурами переходов из одного агрегатного состояния в другое, иначе обстоит с растворами.

Давление насыщенного пара растворителя над раствором меньше, чем давление насыщенного пара над чистым растворителем (А)  $P_{\text{H}_2\text{O}_1}^0 > P_{\text{H}_2\text{O}}$  (рис. 2). Следовательно, чтобы давление насыщенного пара стало равным внешнему давлению раствор необходимо нагреть до более высокой температуры, чем чистый растворитель.

Температура кипения раствора  $t_2, t_3$  выше температуры кипения чистого растворителя для воды  $t_1 = 100$  °С. (рис. 4).

Давление насыщенного пара над раствором уменьшается с увеличением концентрации раствора, следовательно, чем выше концентрация раствора, тем выше температура кипения. ( $t_3 > t_2 > t_1$ ) (рис.4)

Разность между температурами кипения раствора и чистого растворителя (воды) называется повышением температуры кипения раствора. ( $\Delta t(C_3) > \Delta t(C_2)$ ) (рис. 4).

$$\Delta t_{\text{кип}}(C_2) = t_3 - t_1; \Delta t_{\text{кип}}(C_1) = t_2 - t_1$$

Для разбавленных растворов неэлектролитов повышение температуры кипения пропорционально моляльности растворенного вещества в растворе:

$$\Delta t_{\text{кип}} = \Delta T \cdot C_m \quad (16)$$

где:

$C_m$  - Моляльность растворенного вещества в растворе, моль/кг;

$\Delta T$  - эбуллиоскопическая постоянная растворителя.

$$\Delta T = \frac{RT_{\text{кип}}^2(A)}{\Delta H_{\text{исп}}^0(A)}, \quad \text{кг} \cdot \text{К} / \text{моль} \quad (17)$$

где:

$R$  - газовая постоянная,  $R = 8,314$ , кг · К / моль

$T_{\text{кип}}(A)$  - абсолютная температура кипения чистого растворителя, К;

$\Delta H_{\text{исп}}^0(A)$  - энтальпия процесса испарения чистого растворителя, кДж.

( Вода -  $\Delta T_{\text{H}_2\text{O}} = 0,52$ ; ацетон -  $\Delta T_{\text{C}_3\text{H}_6\text{O}} = 2,6$ ; бензол -  $\Delta T_{\text{C}_6\text{H}_6} = 2,57$ ; этиловый спирт -  $\Delta T_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 1,16$  ).

### **Криоскопический закон.**

Любое чистое вещество, находящееся в жидком состоянии, характеризуется определенной температурой замерзания, при которой оно полностью переходит в твердое состояние.

Раствор, в отличие от чистой жидкости, не превращается целиком в твердое вещество при одной температуре. Присутствие растворенного вещества понижает температуру замерзания растворителя.

Из раствора кристаллизуется только растворитель, вследствие этого концентрация раствора при вымораживании повышается. Это приводит к еще большему понижению температуры замерзания. Вследствие этого раствор кристаллизуется не при определенной температуре, а в некотором температурном интервале.

Температурой начала кристаллизации (температурой замерзания) раствора называется температура, при которой при охлаждении раствора начинается образование кристаллов. Из рис. 2 следует, что растворы кристаллизуются при более низкой температуре, чем чистый растворитель, причем, чем выше концентрация растворенного вещества (В), тем ниже температура замерзания раствора ( $t_4 < t_5 < t_6$ ).

Разность между температурами замерзания чистого растворителя (для воды  $t_6 = 0^{\circ}\text{C}$ , рис. 4) и раствора ( $t_4, t_5$  рис. 4) называется понижением температуры замерзания раствора.

$$\Delta t_{\text{зам}} = t_6 - t_5 = t_5 - t_4$$

Для разбавленных растворов неэлектролитов понижение температуры замерзания пропорционально моляльности растворенного вещества в растворе

$$\Delta t_{\text{зам}} = K_T \cdot C_m \quad (18)$$

где:

$C_m$  - моляльность растворенного вещества в растворе, моль/кг;

$K_T$  - криоскопическая постоянная.

$$K_T = \frac{RT_{\text{пл}}^2 (A)}{\Delta H_{\text{г,пл}}^0 (A)}, \quad \text{кг} \cdot \text{К} / \text{моль} \quad (19)$$

где:

$R$  - газовая постоянная,  $R = 8,314$ , кг · К / моль;

$T_{\text{пл}}(A)$  - абсолютная температура плавления чистого растворителя, К;

$\Delta H_{\text{пл}}^0 (A)$  - энтальпия процесса плавления чистого растворителя, кДж.

( Вода -  $K_T^{\text{H}_2\text{O}} = 0,52$ ; ацетон -  $K_T^{\text{C}_3\text{H}_6\text{O}} = 2,6$ ; бензол -  $K_T^{\text{C}_6\text{H}_6} = 2,57$ ; этиловый спирт -  $K_T^{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 1,16$  ).

Рассмотрим пример:

Вычислить температуру кипения и замерзания раствора, содержащего 0,1 моль сахарозы ( $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ) в 1000 г воды.  $\Delta T^{\text{H}_2\text{O}} = 0,52$ ;  $K_T^{\text{H}_2\text{O}} = 1,86$ .

$$t_{\text{кип}} = 100^{\circ}\text{C} + \Delta t_{\text{кип}} \quad t_{\text{зам}} = 0^{\circ}\text{C} - \Delta t_{\text{зам}}$$

$$\Delta t_{\text{зам}} = \Delta T^{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_m(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11})$$

$$C_m = \frac{m_{\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}} \cdot 1000}{M_{\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}} \cdot m_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{n_{\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}} \cdot 1000}{m_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$\Delta t_{\text{кип}} = 0,52 \cdot \frac{0,1 \cdot 1000}{1000} = 0,052^{\circ}\text{C}$$

$$\Delta t_{\text{зам}} = 1,86 \cdot \frac{0,1 \cdot 1000}{1000} = 0,186^{\circ}C$$

$$\Delta t_{\text{кип}} = 100,052^{\circ}C \quad t_{\text{зам}} = -0,186^{\circ}C$$

### Осмоз

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

Данный процесс обусловлен диффузией молекул растворителя через полупроницаемую перегородку, которая пропускает только молекулы растворителя.

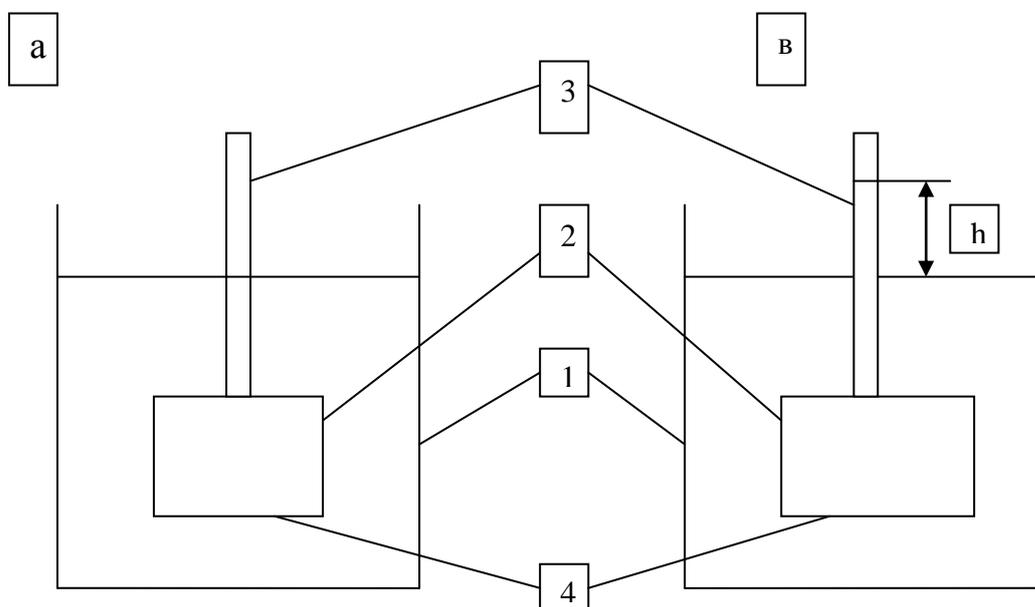


рис. 5. Схема осмометра.

Возьмем сосуд 2 дном которого служит полупроницаемая мембрана 4, переходящий в узкую вертикальную трубку 3. Наполним его раствором сахара и погрузим в сосуд 1 с водой. Первоначально уровень в сосуде 1 и трубке 3 будет одинаковой (рис. 3а) Вследствие осмоса объем раствора в сосуде будет постепенно увеличиваться и раствор начнет заполнять вертикальную трубку. По мере поднятия уровня раствора в трубке будет создаваться избыточное давление водяного столба (гидростатическое давление), измеряемое разностью уровней жидкости и противодействующее проникновению молекул воды в раствор (рис. 3в).

Когда гидростатическое давление достигнет определенной величины, осмос прекратится - наступит равновесие. Гидростатическое давление станет равным тому давлению, которое является количественной характеристикой процесса осмоса, - осмотическому давлению. Оно равно давлению столба раствора в осмометре высотой  $h$ . Если внешнее давление, приложенное к более концентрированному раствору, выше осмотического, т.е.  $\pi < P$ , то скорость перехода молекул растворителя из концентрированного раствора будет больше, и растворитель будет переходить в разбавленный раствор - обратный осмос.

Вант - Гофф установил, что величина осмотического давления равна величине давления, которое оказывало бы растворенное вещество, находясь в газообразном состоянии и занимая весь объем раствора. Давление, которое оказывает вещество находящееся в газообразном состоянии можно рассчитать используя уравнение состояния идеального газа (уравнение Менделеева – Клапейрона):

$$PV = nRT \quad (20)$$

где:  $n$  – количества моль идеального газа;

$R$  - газовая постоянная,  $R = 8,314 \text{ л} \cdot \text{кПа/моль} \cdot \text{К}$ ;

$T$  - абсолютная температура, К;

$V$  – объем газа,  $M^3$ ;

$P$  – давление газа, Па.

В разбавленных растворах неэлектролитов свойства растворов не зависит от межмолекулярного (межионного) взаимодействия, а определяется только концентрацией растворенного вещества (аналогично идеальным газом). Поэтому для описания таких растворов возможно применение уравнение Менделеева – Клапейрона, тогда если заменить давление  $P$  на осмотическое давление  $\pi$  и объем раствора  $V$  выразить в литрах, получим:

$$\pi V = nRT \quad \text{или} \quad \pi = \frac{n}{V} RT \quad (21)$$

$$\text{Откуда } \pi = cRT \quad (22)$$

где:

$c$  - молярная концентрация раствора, моль/л;

$\pi$  - осмотическое давление, кПа;

$R$  - газовая постоянная,  $R = 8,314 \text{ л} \cdot \text{кПа/моль} \cdot \text{К}$

$T$  - абсолютная температура, К.

Растворы с одинаковым осмотическим давлением называются изотоническими.

Рассмотрим пример:

Раствор, в  $100 \text{ см}^3$  которого содержится  $2,3 \text{ г}$  неэлектролита, обладает при  $298\text{К}$  осмотическим давлением, равным  $618,5 \text{ кПа}$ . Определить молярную массу неэлектролита.

$$\pi = C_B \cdot RT; \quad R = 8,31 \text{ л}\cdot\text{кПа}/\text{моль}\cdot\text{К}$$

$$C_B = \frac{m_B \cdot 10^3 RT}{M_B \cdot V_{\text{р-ра}}}; \quad \pi = \frac{m_B \cdot 10^3}{M_B \cdot V_{\text{р-ра}}} RT$$

отсюда

$$M_B = \frac{m_B \cdot 10^3 RT}{\pi V_{\text{р-ра}}} = \frac{2,5 \cdot 10^3 \cdot 8,31 \cdot 298}{618,5 \cdot 100} = 92,13 \text{ г}/\text{моль}$$

Ответ: Молярная масса растворенного вещества равна  $92,13 \text{ г}/\text{моль}$ .

## 2.7. Гальванические элементы. Коррозия металлов

1. Реакции окисления-восстановления. Метод электронного баланса.
2. Электродный потенциал, его измерение, стандартный электродный потенциал.
3. Ряд стандартных потенциалов металлических электродов. Зависимость значения электродного потенциала от концентрации и рН электролита.
4. Гальванические элементы (ГЭ), напряжение ГЭ. Современные ГЭ.
5. Аккумуляторы (щелочные и кислотные). Материалы анода и катода. Процессы, протекающие при зарядке и разрядке аккумуляторов.
6. Химическая коррозия металлов.
7. Электрохимическая коррозия металлов.
8. Показатели коррозии (весовой, объемный и глубинный).
9. Методы защиты металлов от коррозии.

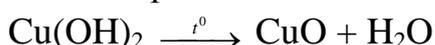
### Существуют два типа химических реакций:

Реакции, в которых не изменяется степень окисления элементов:

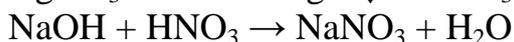
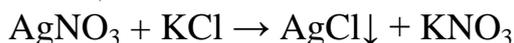
Реакции присоединения



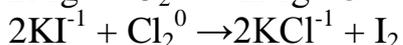
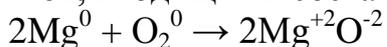
Реакции разложения



Реакции обмена



Реакции, в которых происходит изменение степеней окисления атомов элементов, входящих в состав реагирующих соединений:



Такие реакции называются окислительно-восстановительными.

Реакции, сопровождающиеся изменением степеней окисления элементов в молекулах реагирующих веществ, называются **ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫМИ**.

Окислительно-восстановительные реакции играют важную роль в природе (фотосинтез) и технике. К окислительно-восстановительным реакциям относятся: процессы горения топлива, протекающие в топках котлов тепловых электростанций, в двигателях внутреннего сгорания и реактивных двигателях ракет, нанесение металлических покрытий на металлические и неметаллические изделия. Химическое никелирование, меднение, золочение, палладирование широко используется в электронной и вычислительной технике, электротехнике, для получения печатных схем.

При изготовлении печатных плат производят избирательное травление (окисление) пленки меди, нанесенной на полимер. В качестве окислителя служит хлорид железа (III).  $Cu + Fe^{3+} \rightarrow Cu^{+} + Fe^{2+}$ . Остающаяся на поверхности полимера медь образует полосы определенной конфигурации.

### Степень окисления

Степень окисления - это условный заряд атома в молекуле, вычисленный из предположения, что молекула состоит из ионов и в целом электронейтральна. Наиболее электроотрицательные элементы в соединении имеют отрицательные степени окисления, а атомы элементов с меньшей электроотрицательностью - положительные.

**Расчет степени окисления.** Для вычисления степени окисления элемента следует учитывать следующие положения:

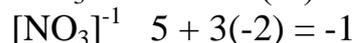
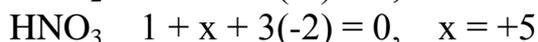
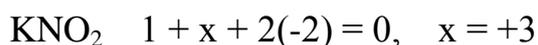
1. Степени окисления атомов в простых веществах равны нулю ( $Na^0$ ;  $H_2^0$ ;  $O_2^0$ ).
2. Постоянную степень окисления имеют атомы: щелочных металлов (+1), щелочноземельных металлов (+2), водорода (+1) (кроме гидридов  $NaN$ ,  $CaH_2$  и др., где степень окисления водорода -1), кислорода (-2) (кроме  $F_2^{-1}O^{+2}$  и пероксидов, содержащих группу -O-O-, в которой степень окисления кислорода (-1)).
3. Для элементов положительная степень окисления не может превышать величину, равную номеру группы периодической системы.  
Примеры:  $V_2^{+5}O_5^{-2}$ ;  $Na_2^{+1}B_4^{+3}O_7^{-2}$ ;  $K^{+1}Cl^{+7}O_4^{-2}$ ;  $N^{-3}H_3^{+1}$ ;  $K_2^{+1}H^{+1}P^{+5}O_4^{-2}$ .
4. Степень окисления элемента в виде одноименного иона в соединении, имеющем ионное строение, равна заряду данного иона.

+1 -1 +2 -1 +3 -1 +4 -1

Примеры:  $NaJ$ ;  $MgCl_2$ ;  $AlF_3$ ;  $ZrBr_4$ .

5. Алгебраическая сумма степеней окисления всех атомов, входящих в состав молекулы, всегда равна нулю, а в сложном ионе эта сумма равна заряду иона.

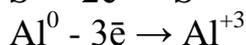
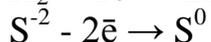
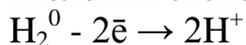
Пример. Рассчитать степень окисления азота в соединениях  $KNO_2$  и  $HNO_3$ .



### Окисление, восстановление.

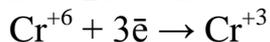
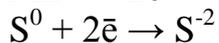
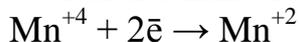
В окислительно-восстановительных реакциях электроны от одних атомов, молекул или ионов переходят к другим. Атомы или ионы, которые отдают электроны - восстановители. Процесс отдачи электронов - окисление.

При окислении степень окисления повышается:



Атомы или ионы, которые в данной реакции присоединяют электроны являются окислителями. Процесс присоединения электронов - восстановление:

При восстановлении степень окисления понижается:



### Окислительно-восстановительные свойства вещества и степени окисления входящих в него атомов.

Соединения, содержащие атомы элементов с максимальной степенью окисления, могут быть только окислителями за счет этих атомов, т.к. они уже отдали все свои валентные электроны и способны только принимать. Максимальная степень окисления атома элемента равна номеру группы в периодической таблице, к которой относится данный элемент. Соединения, содержащие атомы элементов с минимальной степенью окисления могут служить только восстановителями, поскольку они способны лишь отдавать электроны, потому что внешний энергетический уровень у таких атомов завершён 8 электронами. Минимальная степень окисления у атомов металлов равна 0, для неметаллов - (n-8) (где n - номер группы в периодической системе). Соединения, содержащие атомы элементов с промежуточной степенью окисления, могут быть и окислителями и восстановителями, в зависимости от партнера, с которым взаимодействуют и от условий реакции.

### Важнейшие окислители и восстановители

Восстановители	Окислители
Металлы, водород, углерод, CO, H <sub>2</sub> S, SO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> и соли сернистой кислоты	Галогены; O <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> , KMnO <sub>4</sub> , K <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub> Соли хромовых кислот K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> .
Бескислородные кислоты: HI, HBr, HCl, H <sub>2</sub> S Соли SnCl <sub>2</sub> , FeSO <sub>4</sub> , MnSO <sub>4</sub> , Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Кислоты: HNO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (конц.), H <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub> , HClO <sub>4</sub> , HMnO <sub>4</sub>
Соединения азота: HNO <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> ,	Оксиды металлов: CuO, Ag <sub>2</sub> O,

$N_2H_4$ (гидразин), NO	$PbO_2$ , $CrO_3$ , $MnO_2$
Фосфористая кислота $H_3PO_3$	Ионы благородных металлов: $Ag^+$ , $Au^{3+}$ и др.
Органические соединения: спирты, альдегиды, муравьиная и щавелевая кислоты, глюкоза	Хлорид железа (III) $FeCl_3$ Гипохлориты, хлораты и перхлораты "Царская водка" (смесь концентрированных азотной и соляной кислот)
Катод при электролизе	Анод при электролизе

### Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций

**Электронный баланс** - метод нахождения коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций, в котором рассматривается обмен электронами между атомами элементов, изменяющих свою степень окисления. Число электронов, отданное восстановителем равно числу электронов, получаемых окислителем.

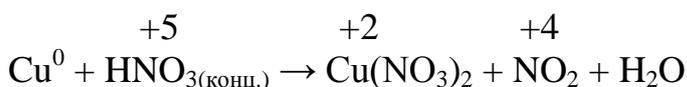
Уравнение составляется в несколько стадий:

1. Записать схему реакции.
2. Проставить степени окисления над знаками элементов.
3. Выделить элементы, изменяющие степени окисления и определить число электронов, приобретенных окислителем и отдаваемых восстановителем.
4. Составить уравнения электронного баланса. Найти наименьшее общее кратное (НОК) и дополнительные множители (ДМ). Сложить уравнения процессов окисления и восстановления, предварительно умноженные на дополнительные множители.
5. Коэффициенты перед окислителем и восстановителем перенести в молекулярное уравнение. Проверить, расходуется ли окислитель или восстановитель на процессы, не связанные с окислением и восстановлением. Подобрать коэффициенты для всех остальных участников реакции.
6. Уравнять атомы водорода и кислорода.

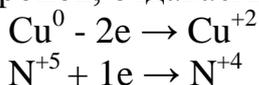
Пример. Расставить коэффициенты в уравнении



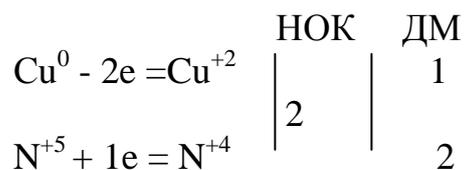
1. Проставить степени окисления над элементами, атомы которых их изменяют



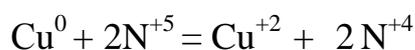
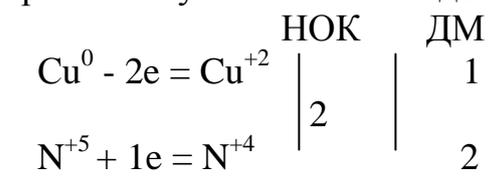
2. Составить уравнения электронного баланса. Определить число электронов, отдаваемых восстановителем и принимаемых окислителем



4. Найти наименьшее общее кратное (НОК) между числом отданных и принятых электронов. Определить дополнительные множители.



4. Сложить уравнения процессов окисления и восстановления, предварительно умноженные на дополнительные множители.



5. Коэффициенты, стоящие перед восстановителем и окислителем перенести в молекулярное уравнение. Проверить расходуется ли азотная кислота на другие процессы, не связанные с окислением и восстановлением.

2 моль  $\text{HNO}_3$ (конц.) расходуется на получение 1 моль  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$



на окислительно-восстановительный процесс  
на образование солей

6. Сложить молекулы азотной кислоты и уравнять атомы водорода и кислорода.



### Молярная масса эквивалента окислителя и восстановителя.

В окислительно-восстановительных реакциях окислитель и восстановитель реагируют друг с другом в эквивалентных количествах. Эквивалентом окислителя или восстановителя называется некоторая реальная или условная частица, которая может присоединять или отдавать один электрон в окислительно-восстановительной реакции. Молярная масса эквивалента окислителя и восстановителя равна молярной массе окислителя, деленной на число электронов, принятых в данной реакции одной молекулой окислителя. Молярная масса эквивалента восстановителя равна молярной массе восстановителя деленной на число электронов, отданных одной молекулой восстановителя.

$$M_{\text{эк(окисл)}} = \frac{M_{\text{окисл}}}{n_e}; \text{г / моль}$$

$$M_{\text{эк(восст)}} = \frac{M_{\text{восст}}}{n_e}; \text{г / моль}$$

где  $n_e$  - число принятых электронов одной молекулой окислителя или число электронов, отданных одной молекулой восстановителя.

Например, при протекании реакции:



**в кислой среде** ( $\text{Mn}^{+7} + 5e = \text{Mn}^{+2}$ )  $\text{Mn}^{+7}$  присоединяет 5 электронов,

ПОЭТОМУ  $M_{\text{эк}(\text{KMnO}_4)} = \frac{M_{\text{KMnO}_4}}{n_e} = \frac{158}{5} = 31,60 \text{ г / моль}$

**в нейтральной среде** ( $\text{Mn}^{+7} + 3e = \text{Mn}^{+4}$ )  $\text{Mn}^{+7}$  присоединяет 3 электрона,

ПОЭТОМУ  $M_{\text{эк}(\text{KMnO}_4)} = \frac{M_{\text{KMnO}_4}}{n_e} = \frac{158}{3} = 52,67 \text{ г / моль}$

**в щелочной среде** ( $\text{Mn}^{+7} + 1e = \text{Mn}^{+6}$ )  $\text{Mn}^{+7}$  присоединяет 1 электрон,

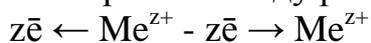
ПОЭТОМУ  $M_{\text{эк}(\text{KMnO}_4)} = \frac{M_{\text{KMnO}_4}}{n_e} = \frac{158}{1} = 158 \text{ г / моль}$

### Электродный потенциал, его измерение. Стандартный Электродный потенциал.

Если металлическую пластину погрузить в воду, то из слоя металла, находящегося на границе с водой, положительные ионы металла начнут переходить в воду. При этом в кристаллической решетке металла окажется избыток электронов и пластина приобретет отрицательный заряд, а раствор, примыкающий к поверхности металлической пластины, - положительный заряд.

При контакте металла с водным раствором происходит гидратация ионов металла, находящихся на поверхности. Возникают силы притяжения между диполями воды и положительными ионами металла, что ослабляет связь последних с электронами в кристаллической решетке металла и приводит к освобождению части ионов из металлической решетки

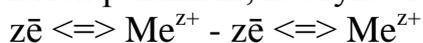
Таким образом, вследствие гидратации происходит частичное разделение ионов металла и электронов между раствором и металлом:



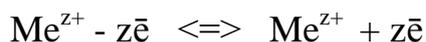
в металле    на границе    в растворе  
металл-раствор

При этом металл разрушается или растворяется с поверхности и одновременно приобретает заряд.

По мере перехода гидратированных ионов в раствор и накопления избыточных электронов в металле увеличивается скорость обратного процесса - перехода металлических ионов из раствора в кристаллическую решетку с возобновлением их связи с электронами. Когда скорости прямого и обратного процессов становятся равными, наступает динамическое равновесие:



Это же равновесие можно изобразить в форме более удобной для определения факторов, смещающих равновесие:



на границе металл-раствор  
в растворе в металле  
металл-раствор

Гидратированные ионы металла в растворе преимущественно остаются удержанными около поверхности металла, приобретающего отрицательный заряд. Таким образом, на границе металл-раствор образуется равновесный двойной электрический слой (рис. 1), т.е. между металлом и раствором возникает скачок потенциала, определяющий электродный потенциал металла. Величина электродного потенциала металла, опущенного в воду, зависит от ряда факторов, но прежде всего от химической природы металла, структуры его кристаллической решетки и степени гидратации его ионов.

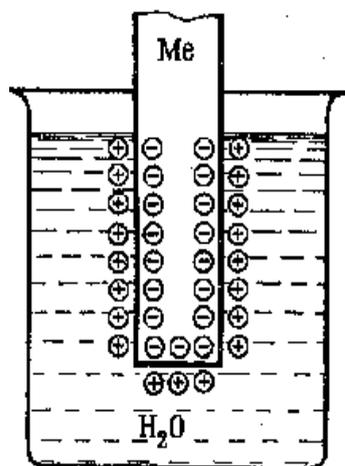


Рис. 1. Образование двойного электрического слоя при погружении металлического электрода в воду

При погружении металла в раствор его соли также возникает двойной электрический слой, но в этом случае возможны два механизма его образования. Если концентрация катионов металла в растворе велика или металл достаточно активный, вследствие чего равновесие процесса сдвинуто вправо, то металлическая пластинка заряжается отрицательно. В том случае, когда равновесная концентрация катионов металла в растворе мала или металл малоактивный, равновесие процесса сдвигается влево и металлическая пластинка заряжается положительно, а раствор за счет анионов  $\text{SO}_4^{2-}$  - отрицательно (рис. 2).

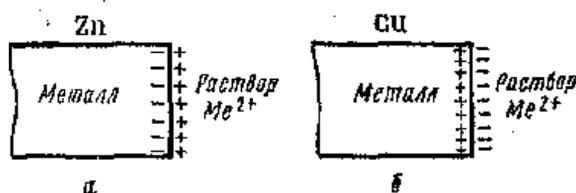


Рис. 2. Различные механизмы образования

двойного электрического слоя при погружении металла в раствор собственной соли

В любом случае на границе раздела двух фаз образуется двойной электрический слой. Разность (скачок) потенциалов, возникающая между металлом и жидкой фазой, называется **электродным потенциалом** ( $\varphi_{\text{Me}^{Z+}/\text{Me}}^0$ ). Потенциалу металла приписывается тот знак, который возникает на его поверхности в двойном электрическом слое.

Пластинка металла и раствор его соли (т.е. катионы этого металла) вместе составляют единую окислительно-восстановительную систему, характеризующуюся определенным электродным потенциалом, который зависит от природы металла, концентрации его ионов в растворе, от температуры и рН среды. Экспериментально определить абсолютное значение электродного потенциала невозможно. Поэтому на практике измеряется разность потенциалов между электродным потенциалом исследуемой системы и потенциалом электрода сравнения. В принципе в качестве электрода сравнения может служить любой электрод в термодинамически равновесном состоянии, удовлетворяющий требованиям воспроизводимости, постоянства во времени всех характеристик и относительной простоты изготовления. Для водных электролитов наиболее часто применяют в качестве электрода сравнения водородный, каломельный, галогеносеребряные, оксидно-ртутный и хингидронный электроды. **Водородный электрод** изготавливается из губчатой платины, погруженной в раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с активностью ионов водорода, равной единице (что соответствует примерно их концентрации, равной 1 моль/л). Через раствор при 298 К ( $25^\circ\text{C}$ ) под давлением 101,325 кПа пропускается газообразный водород (рис. 3), который поглощается платиной. Таким образом, поверхность платинового электрода фактически насыщена водородом.

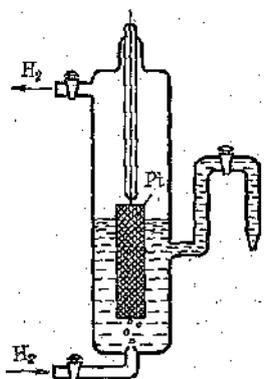


Рис. 3 Схема стандартного водородного электрода при  $p_{\text{H}_2} = 101 \text{ кПа}$  и  $a_{\text{H}^+} = 1 \text{ моль/л}$

Молекула водорода в состоянии в этом состоянии распадается на атомы, которые ионизируются  $\text{H} - e \rightarrow \text{H}^+$

Ионы  $H^+$  переходят в раствор подобно ионами металла. Одновременно ионы  $H^+$  из раствора, находящиеся у поверхности платины принимают электроны  $H^+ - e \rightarrow H^0$

Между этими процессами устанавливается равновесие, которое в упрощенной форме можно описать уравнением:



раствор                      тверда фаза

Это равновесие характеризуется определенным значением скачка потенциала на межфазной границе. Электродный потенциал, отвечающий данным условиям, получил название **стандартного электродного потенциала**  $\varphi_{2H^+/H_2}^0$ , а его численное значение условно принято равным нулю.

Соединив электрод, представляющий исследуемую окислительно-восстановительную систему, со стандартным водородным электродом, определяют электродный потенциал данной системы.

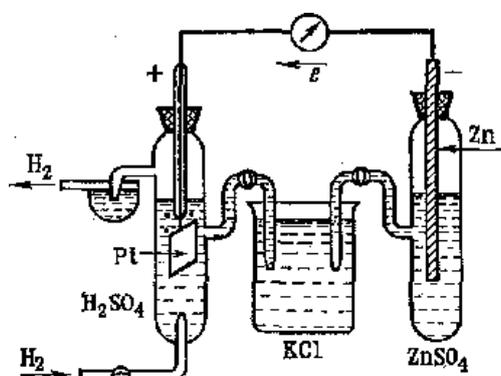
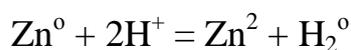
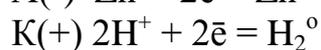
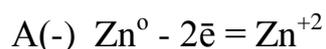


Рис. 4. Схема измерения стандартного электродного потенциала относительно водородного электрода

При этом протекают следующие процессы:



Для того, чтобы можно было сравнивать окислительно-восстановительные свойства различных металлов по их электродным потенциалам, необходимо, чтобы последние также были измерены при стандартных условиях. Таковыми обычно являются концентрация ионов  $Me^{Z+}$ , равная 1 моль/л и температура 298 К. Потенциалы, измеренные в таких условиях носят название **стандартных электродных потенциалов** металлов и обозначаются через  $(\varphi_{Me^{Z+}/Me}^0)$ .

Металлы, расположенные в порядке возрастания их стандартных электродных потенциалов, составляют их электрохимический ряд напряжений металлов (табл. 1).

Таблица 1

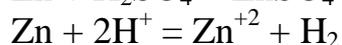
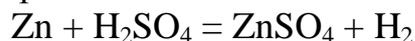
ЭЛЕКТРОД	ЭЛЕКТРОДНЫЙ ПРОЦЕСС	ПОТЕНЦИАЛ
$\text{Li}^+ / \text{Li}$	$\text{Li}^+ + 1\bar{e} \rightleftharpoons \text{Li}$	-3,02
$\text{K}^+ / \text{K}$	$\text{K}^+ + 1\bar{e} \rightleftharpoons \text{K}$	-2,92
$\text{Ca}^{2+} / \text{Ca}$	$\text{Ca}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Ca}$	-2,84
$\text{Na}^+ / \text{Na}$	$\text{Na}^+ + 1\bar{e} \rightleftharpoons \text{Na}$	-2,71
$\text{Mg}^{2+} / \text{Mg}$	$\text{Mg}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2,38
$\text{Al}^{3+} / \text{Al}$	$\text{Al}^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Al}$	-1,66
$\text{Mn}^{2+} / \text{Mn}$	$\text{Mn}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Mn}$	-1,05
$\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$	$\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0,76
$\text{Cr}^{3+} / \text{Cr}$	$\text{Cr}^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0,74
$\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$	$\text{Fe}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,44
$\text{Co}^{2+} / \text{Co}$	$\text{Co}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Co}$	-0,277
$\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}$	$\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0,23
$\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}$	$\text{Sn}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0,14
$\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}$	$\text{Pb}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0,13
$\text{Fe}^3 / \text{Fe}$	$\text{Fe}^3 + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,036
<b><math>2\text{H}^+ / \text{H}_2</math></b>	<b><math>2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{H}_2</math></b>	<b><math>\pm 0,000</math></b>
$\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$	$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0,34
$\text{Hg}^{2+} / \text{Hg}$	$\text{Hg}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Hg}$	+0,70
$\text{Hg}^+ / \text{Hg}$	$\text{Hg}^+ + 1\bar{e} \rightleftharpoons \text{Hg}$	+0,798
$\text{Ag}^+ / \text{Ag}$	$\text{Ag}^+ + 1\bar{e} \rightleftharpoons \text{Ag}$	+0,799
$\text{Pt}^{2+} / \text{Pt}$	$\text{Pt}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Pt}$	+1,20
$\text{Au}^{3+} / \text{Au}$	$\text{Au}^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Au}$	+1,45
$\text{Au}^+ / \text{Au}$	$\text{Au}^+ + 1\bar{e} \rightleftharpoons \text{Au}$	+1,70
Неметаллы		
$\text{Te} / \text{Te}^{2-}$	$\text{Te} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Te}^{2-}$	- 1,14
$\text{Se} / \text{Se}^{2-}$	$\text{Se} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Se}^{2-}$	- 0,78
$\text{S} / \text{S}^{2-}$	$\text{S} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{S}^{2-}$	- 0,51
$\text{I}_2 / 2\text{I}^-$	$\text{I}_2 + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	+0,536
$\text{Br}_2 / 2\text{Br}^-$	$\text{Br}_2 + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+1,06
$\text{Cl}_2 / 2\text{Cl}^-$	$\text{Cl}_2 + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+1,358

Ряд напряжений характеризуют следующие химические свойства

1. Чем меньше значение стандартного электродного потенциала металла ( $\varphi_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}^0$ ), тем более сильными восстановителями являются его ионы в низшей степени окисления.

2. Чем больше значение ( $\varphi_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}^0$ ), тем более сильным окислителем являются ионы в высшей степени окисления.

3. Металлы, имеющие отрицательные значения ( $\varphi_{\text{Me}^{Z+}/\text{Me}}^0$ ), т.е. стоящие в ряду напряжений левее водорода, способны вытеснять его из разбавленных растворов кислот.



4. Металлы, имеющие положительное значение ( $\varphi_{\text{Me}^{Z+}/\text{Me}}^0$ ), т.е. стоящие в ряду напряжений правее водорода, не способны вытеснять его из разбавленных кислот.

5. Каждый металл способен вытеснять (восстанавливать) из растворов солей те металлы, которые имеют более высокое значение ( $\varphi_{\text{Me}^{Z+}/\text{Me}}^0$ ).

Приведенные в табл. 1 значения  $\varphi_{\text{Me}^{Z+}/\text{Me}}^0$  относятся только к концентрациям ионов металлов ( $\text{C}_{\text{Me}^{Z+}}$ ) равным 1 моль/л при температуре 298 К (25°C). При измерении этих условий изменяется величина, а иногда и знак электродного потенциала ( $\varphi_{\text{Me}^{Z+}/\text{Me}}^0$ ).

### **Зависимость величины электродного потенциала от концентрации ионов и температуры. Уравнение Нернста.**

В общем виде зависимость величины электродного потенциала от концентрации ионов и температуры выражается уравнением Нернста.

$$\varphi_{\text{Me}^{Z+}/\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}^{Z+}/\text{Me}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln C_{\text{Me}^{Z+}} \quad (1)$$

где  $\varphi_{\text{Me}^{Z+}/\text{Me}}$  - электродный потенциал металла в растворе, содержащем катионы  $\text{Me}^{Z+}$ , в

$\varphi_{\text{Me}^{Z+}/\text{Me}}^0$  - стандартный электродный потенциал, в (табл. 1).

R - универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/мольК

T - абсолютная температура, К

F - число Фарадея, 96500 кл/моль

z - число электронов в данной полуреакции.

Для температуры 298К.

$$\varphi_{\text{Me}^{Z+}/\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}^{Z+}/\text{Me}}^0 + \frac{0,059}{z} \lg C_{\text{Me}^{Z+}} \quad (2)$$

Если концентрация соли в растворе не превышает 0,001 моль/л, то уравнение Нернста можно подставлять значение концентрации, выраженной в молях на литр. При более высоких концентрациях соли, хотя растворы солей и относятся к сильным электролитам (диссоциируют в воде нацело), кажущаяся степень диссоциации, благодаря силам притяжения между противоположно заряженными ионами, в растворе меньше единицы. В связи с этим расчет ионной концентрации проводят по формуле:

$$C_a = \alpha_1 \cdot C$$

где  $C_a$  - активная, или эффективная концентрация ионов в растворе с учетом сил взаимодействия между ионами, моль/л;

$C$  - аналитическая концентрация вещества, моль/л;

$\alpha_1$  - кажущаяся степень диссоциации.

Приближенные значения кажущейся степени диссоциации солей в зависимости от их концентрации приведены в таблице 2.

Таблица 2

Соли (приближенные значения,  $\alpha_1$  при 18<sup>0</sup>С)

Тип соли	Концентрация раствора, н		
	0,1	0,01	0,001
$A^+B^-$ (например, KCl)	0,83	0,93	0,98
$A^{2+}(B^-)_2$ (например, BaCl <sub>2</sub> )	0,75	0,87	0,95
$(A^+)_2B^{2-}$ (например, K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	0,75	0,87	0,95
$A^{2+}B^{2-}$ (например, MgSO <sub>4</sub> )	0,40	0,65	0,85

Кислоты (приближенные значения  $\alpha_1$  при 25)

Кислоты	Концентрация кислоты, моль/л				
	1	0,5	0,1	0,01	0,001
HCl	0,8090	0,7571	0,7964	0,9048	0,965
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,130	0,154	0,2650	0,544	0,8576

Задачи. а) Алюминиевый электрод погружен в  $5 \cdot 10^{-4}$  М раствор сульфата алюминия. Вычислить значение электродного потенциала алюминия.

РЕШЕНИЕ:

Дано:

Металл - Al                      Электродный потенциал алюминия  
 $C_{Al_2(SO_4)_3} = 5 \cdot 10^{-4}$  М      рассчитываем по уравнению Нернста:

$$\varphi_{Al^{3+}/Al} = \varphi^0_{Al^{3+}/Al} + \frac{0,059}{z} \lg C_{Al^{3+}}$$

$\varphi_{Al^{3+}/Al} - ?$

По таблице [ 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:

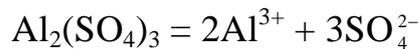


$z$  - число электронов, участвующих в электродном процессе.

Для данной реакции  $z$  равно заряду иона алюминия  $Al^{3+}$  ( $z = 3$ ).  
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



число ионов  $Al^{3+}$ , образующихся при диссоциации одной молекулы  $Al_2(SO_4)_3$ , равно 2. Следовательно,  $\pi_{Al^{3+}} = 2$ .

$$\text{Тогда } C_{Al^{3+}} = 5 \cdot 10^{-4} \cdot 1 \cdot 2 = 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Рассчитываем электродный потенциал алюминиевого электрода по уравнению Нернста

$$\varphi_{Al^{3+}/Al} = -1,67 + \frac{0,059}{3} \lg 10^{-3} = -1,729 \text{ В}$$

Ответ:  $\varphi_{Al^{3+}/Al} = -1,729 \text{ В}$

б) Потенциал цинкового электрода, погруженного в раствор своей соли равен (-0,86 В). Вычислить концентрацию ионов цинка в растворе.

Дано:

Металл - Zn  
рассчитываем

$$\varphi_{Zn^{2+}/Zn} = -0,86 \text{ В}$$

$$C_{Zn^{2+}} \text{ - ?}$$

Откуда:

РЕШЕНИЕ

Электродный потенциал цинка

по уравнению Нернста:

$$\varphi_{Zn^{2+}/Zn} = \varphi_{Zn^{2+}/Zn}^0 + \frac{0,059}{z} \lg C_{Zn^{2+}}$$

$$\lg C_{Zn^{2+}} = \frac{(\varphi_{Zn^{2+}/Zn} - \varphi_{Zn^{2+}/Zn}^0) \cdot z}{0,059}$$

По таблице 9 [1] определяем стандартный электродный потенциал цинка

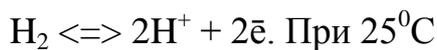
$$\varphi_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,76 \text{ В}, z \text{ равно заряду иона цинка } Zn^{2+} (z = 2)$$

$$\text{Тогда } \lg C_{Zn^{2+}} = \frac{[-0,86 - (-0,76)] \cdot 2}{0,059} = -3,38$$

$$C_{Zn^{2+}} = 10^{-3,38} \text{ моль/л}$$

Ответ:  $C_{Zn^{2+}} = 10^{-3,38} \text{ моль/л.}$

В случае водородного электрода на платине имеет место равновесие:



$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{H}^+]^2}{p_{\text{H}_2}}$$

Но так как  $\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0$ , то

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{H}^+]^2}{p_{\text{H}_2}} = 0,0591 \lg \frac{[\text{H}^+]^2}{p_{\text{H}_2}^{1/2}},$$

а при давлении водорода, равном 1 атм,

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0,0591 \lg[\text{H}^+]$$

Так как  $\text{pH} = \lg[\text{H}^+]$  то  $\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \text{ pH}$

Например:

в нейтральной среде ( $\text{pH} = 7$ )  $\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \times 7 = -0,41 \text{ В}$

в кислой среде ( $\text{pH} = 1$ )  $\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \times 1 = -0,059 \text{ В}$

в щелочной среде ( $\text{pH} = 10$ )  $\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \times 10 = -0,59 \text{ В}$

### Гальванический элемент (гэ). Напряжение гальванического элемента

**Гальванический элемент** - это, прибор, который преобразует химическую энергию окислительно-восстановительной реакции в электрическую энергию.

Схема простейшего ГЭ Даниэля-Якоби представлена на рис. 5.

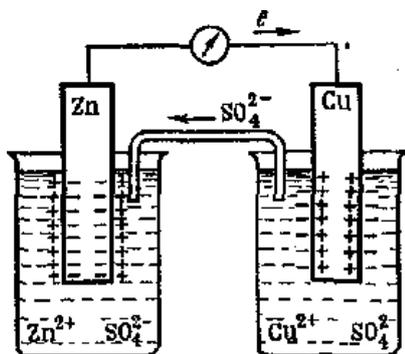


Рис. 5. Схема медно-цинкового гальванического элемента Даниэля—Якоби

Гальванический элемент состоит из двух электродов, каждый из которых опущен в сосуд с соответствующим раствором соли: цинковый электрод погружен в раствор соли  $\text{ZnSO}_4$ . Медный электрод погружен в раствор  $\text{CuSO}_4$ .

Сосуды соединены электролитическим мостиком, заполненным концентрированным раствором электролита (например, NaCl, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> или KNO<sub>3</sub>), который служит ионным проводником между двумя сосудами.

На поверхности цинковой пластины возникает двойной электрический слой и устанавливается равновесие

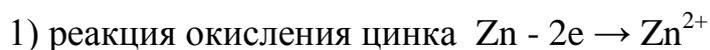


В результате протекания этого процесса возникает электродный потенциал цинка. На поверхности медной пластины также возникает двойной электрический слой и устанавливается равновесие



Поэтому возникает электродный потенциал меди. Потенциал цинкового электрода имеет более отрицательное значение, чем потенциал медного электрода, поэтому при замыкании внешней цепи, т.е. при соединении цинка с медью металлическим проводником, электроны будут переходить от цинка к меди. В результате перехода электронов от цинка к меди равновесие на цинковом электроде сместится вправо, поэтому в раствор перейдет дополнительное количество ионов цинка. В то же время равновесие на медном электроде сместится влево и произойдет разряд ионов меди.

Итак, при работе элемента Даниэля-Якоби протекают следующие процессы:



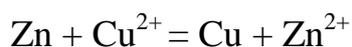
**Процессы окисления в электрохимии получили название анодных процессов, а электроды, на которых идут процессы окисления, называют анодами;**



**Процессы восстановления в электрохимии получили название электродных процессов, а электроды, на которых идут процессы восстановления, называют катодами;**

3) движение электронов во внешней цепи;

4) движение ионов в растворе: через электролитический мостик анионов (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) к аноду, катионов (Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>) к катоду. Движение ионов в растворе замыкает электрическую цепь гальванического элемента. Суммируя электродные реакции, получаем



Вследствие этой химической реакции в гальваническом элементе возникает движение электронов во внешней цепи и ионов внутри элемента, т.е. электрический ток, поэтому **суммарная химическая реакция, протекающая в гальваническом элементе, называется токообразующей.**

При схематической записи, заменяющей рисунок гальванического элемента, границу раздела между проводником 1-го рода и проводником 2-го рода обозначают одной вертикальной чертой, а границу раздела между проводниками 2-го рода - двумя чертами. Схема элемента Даниэля-Якоби, например, записывается в виде:



для упрощения в таких схемах обычно опускается внешняя цепь. Как видно, в гальваническом элементе идет химическая реакция, а во внешней цепи элемента протекает электрический ток, т.е. в гальваническом элементе происходит превращение химической энергии в электрическую.

**Электродвижущая сила. Напряжение элемента.** Электрическая работа равна произведению разности потенциалов электродов на количество электричества. **Максимальная разность потенциалов электродов, которая может быть получена при работе гальванического элемента, называется электродвижущей силой (ЭДС) элемента.** Она равна разности равновесных потенциалов катода и анода элемента.  $\varepsilon^0 = \varphi_{ок}^0 - \varphi_{вос}^0$ ,  $\varepsilon^0 = \varphi_{Cu^{2+}/Cu}^0 - \varphi_{Zn^{2+}/Zn}^0 = 0,34 - (-0,76) = 1,1\text{В}$ . Если на электродах испытывает превращение один моль вещества, то по закону Фарадея через систему протекает количество электричества, равное  $nF$ , где  $n$  - число молей эквивалентов в одном моле вещества. Таким образом, максимальная электрическая работа гальванического элемента при превращении одного моля вещества  $W_{м.э.}$  равна

$$W_{м.э.} = nF\varepsilon$$

где  $\varepsilon$  - напряжение гальванического элемента.

В то же время максимальная полезная работа  $W_{м.э.}$ , которую может совершить система при протекании реакции при постоянном давлении, равна энергии Гиббса реакции

$$W_{м.р.} = -\Delta_r G^0(T)$$

Так как  $W_{м.р.} = W_{м.э.}$ , то, приравнивая первые части уравнений получаем

$$\varepsilon_0 = -[\Delta G / (nF)]$$

	[Zn]	+ {Cu <sup>2+</sup> } <sub>ag</sub>	=	[Cu]	+ {Zn <sup>2+</sup> } <sub>ag</sub>
$\Delta H_f^0$ <small>298кДж/ моль</small>	0,0	64,4		0	-152,4
$S_{298}^0$ <small>Дж/ мольК</small>	41,6	-98,7		33,3	-106,5

Значения термодинамических характеристик процесса получаются равными  $\Delta H_f^0 = -216,8$  кДж,  $S_{298}^0 = -16,1$  Дж/К. Отсюда  $\Delta G_T^0 = -216800 + 16,1 T$  и при температуре 25<sup>0</sup>С.  $\Delta_r G^0 = -212,3 \cdot 10^3$  Вт, г/моль.

Согласно уравнения Нернста один и тот же электрод при различных концентрациях ионов имеет различное значение потенциала, поэтому

возможны так называемые концентрационные ГЭ. Рассмотрим, например, ГЭ, составленный из двух медных электродов, опущенных в электролиты с разными концентрациями ионов  $\text{Cu}^{2+}$ .

Схема такого ГЭ:



$$C_1 < C_2$$

Положим, что  $C_1 > C_2$ , тогда

$$\varphi_1 = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg C_2$$

$$\varphi_2 = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg C_1$$

$$\varepsilon = \varphi_2 - \varphi_1 = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg C_2 - \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg C_1 = \frac{0,059}{2} \lg \frac{C_2}{C_1}$$

Работа в концентрационном ГЭ совершается не за счет реакции окисления восстановления, а за счет выравнивания концентрации растворов. Если концентрация электролитов отличаются в 10 раз, то напряжение (э.д.с.) ГЭ равна 0,0295 в, а если в 100 раз, то - 0,059 в.

Применяются для определения одной из концентраций  $C_1$  или  $C_2$ .

Концентрационная и химическая поляризация электронов.

На медном катоде в замкнутом элементе происходит восстановление ионов меди. При этом концентрация их при электродном слое снижается и тем сильнее, чем больше сила тока. Это затрудняет протекание реакции восстановления, и скорость катодной реакции определяется скоростью диффузии ионов к электроду. Уменьшение концентрации катионов меди по формуле Нернста приводит к уменьшению величины потенциала меди. Цинковый анод растворяется и тем с большей скоростью, чем больше сила тока. Это приводит к накоплению ионов цинка в приэлектродном слое, в результате чего его потенциал смещается по указанной причине в положительную сторону. Электроды в этом случае поляризуются благодаря изменению концентрации ионов у их поверхности. Такая поляризация носит название концентрационный или диффузионный.

В ряде случаев кроме поляризации, при протекании тока имеет место и так называемая химическая поляризация. Для иллюстрации этого явления составим следующую цепь:  $(-)\text{Zn} / \text{ZnSO}_4 // \text{H}_2\text{SO}_4 / \text{Pt}(+) \text{H}^+ / 1/2\text{H}_2$

В данном случае на платине восстанавливаются не ее ионы, поскольку их нет в растворе. а ионы водорода до атомного водорода, который адсорбируется на платине и частично растворяется в ней, а также превращается в молекулярный водород. Платиновый электрод, таким образом, превратится в водородный, т.е. изменится химическая природа электрода. При этом его потенциал сместится в отрицательную сторону. Иными словами, произойдет химическая поляризация катода, которая, как и концентрационная, приводит к уменьшению напряжения гальванического элемента.

## Классификация гальванических элементов.

Гальванический элемент состоит из двух электродов: катода (+) и анода (-) и из одного или двух электролитов, разделенных между собой пористой перегородкой, ограничивающей их смешивание. Известны типы гальванических элементов: химические, концентрационные, окислительно-восстановительные. В гальваническую пару можно сочетать также электроды, принадлежащие к различным видам. При таком сочетании электродов не представляется возможным классифицировать элементы, исходя из природы электродов. Классификация окажется очень громоздкой. Поэтому элементы подразделяют по другим признакам: по особенностям работы, назначению и конструкциям.

Гальванические элементы делят на первичные химические источники тока и вторичные. К первичным относятся все ранее рассмотренные элементы. Их можно использовать только один раз. После разряда они становятся непригодными к дальнейшей работе.

К вторичным относят аккумуляторы (накопители электричества). Аккумулятор после разряда можно снова зарядить, т.е. превратить продукты реакции путем электролиза в исходные вещества. При этом электрическая энергия превращается в химическую.

Первичные источники тока в свою очередь делят на элементы с жидким электролитом (наливные) и «сухие» (непроливающиеся) элементы с загущенным электролитом. Сухие элементы можно подразделить по признаку катодных деполяризаторов на элементы с твердыми окислителями, воздушной системы и смешанной марганцево-воздушной системы.

**Аккумуляторы.** Аккумуляторы - обратимые гальванические элементы.

Вещества, из которых изготовляют электроды, и электролиты подобраны в аккумуляторах с таким расчетом, чтобы обратимость химических процессов при электролизе (зарядке) достигалась с минимальной потерей энергии на побочные реакции и в виде теплоты.

Понятно, что медно-цинковый элемент с двумя разделенными пористой перегородкой растворами не пригоден в качестве аккумулятора. Так как происходящие в нем диффузионные процессы необратимы. При этом восстановление ионов цинка до металлического при зарядке будет сопровождаться побочной реакцией восстановления водорода.

Из огромного количества исследованных гальванических элементов удовлетворяют указанным требованиям свинцовый аккумулятор Плантэ, железо-никелевый (кадмиево-никелевый) аккумулятор Эдиссона и серебряно-цинковый аккумулятор Андре.

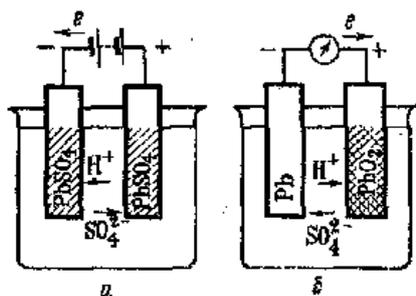


Рис. 6. Схема работы свинцового кислотного аккумулятора при зарядке (а) и разрядке (б)

Свинцовый аккумулятор (рис. 6) был изобретен в результате работ Якоби, Плате и братьев Тюдор. В незаряженном виде он состоит из свинцовых пластин, отлитых в виде решеток. Отверстия отрицательных решеток заполнены пастой из свинцового глета  $PbO$  и воды, а положительных - суриком ( $Pb_3O_4$ ). Пластины сушат и путем электролиза  $PbO$  превращают губчатый свинец, а  $Pb_3O_4$  - в двуокись свинца  $PbO_2$ . После «формовки током» отрицательные пластины имеют светло-серый цвет, а положительные темно-коричневый. Такие аккумуляторы называют сухозаряженными.

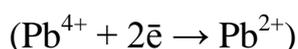
Перед использованием в аккумулятор наливают 30%-ый раствор серной кислоты.

При этом образуется гальваническая цепь:

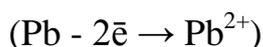
(-)  $Pb | H_2SO_4 | PbO_2$  (+) с напряжением около 2 в (при  $18^{\circ}C$  в 20%-ый  $H_2SO_4$   $\varphi_{Pb^{2+}/Pb} = (-0,24)$ ,  $\varphi_{Pb^{4+}/Pb^{2+}} = 1,786$  в,  $E_{акк} = 1,78 - (-0,24) = 2,02$  в).

При разрядке аккумулятора на электродах протекают следующие реакции:

на катоде (+)  $PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2\bar{e} = PbSO_4 + 2H_2O$



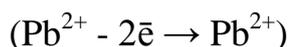
на аноде (-)  $Pb + SO_4^{2-} - 2\bar{e} = PbSO_4$



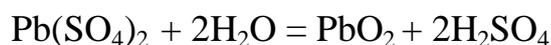
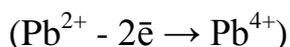
Вещества катода и анода превращаются в серноокислый свинец, а химическая энергия - в электрическую.

При зарядке аккумулятора на электродах протекают следующие реакции:

на катоде (-)  $PbSO_4 + 2H^+ + 2\bar{e} = Pb + H_2SO_4$



на аноде (+)  $PbSO_4 + SO_4^{2-} - 2\bar{e} = Pb(SO_4)_2$



Суммируя процессы зарядки и разрядки, получим:



В гальваническом элементе катод заряжен положительно, а анод - отрицательно. При электролизе, наоборот, катод заряжен отрицательно, а анод - положительно. Однако в любом случае на катоде протекает реакция восстановления, а на аноде - окисления. При зарядке и разрядке аккумулятора полярность электродов остается неизменной.

Исходя из равновесных потенциалов  $\varphi_{Pb^{2+}/Pb}$  и  $\varphi_{2H^+/H_2}$ , казалось бы, можно ожидать, что при зарядке свинцового аккумулятора на катоде будет

преимущественно восстанавливаться водород, так как равновесный потенциал водородного электрода в сравнении с потенциалом свинца более положителен. В действительности же потенциал восстановления водорода на свинце благодаря его высокому перенапряжению оказывается значительно отрицательнее не только равновесного потенциала водородного электрода, но и потенциала восстановления двухвалентного свинца до металлического. Поэтому на катоде восстанавливается при зарядке только свинец.

После того как на катоде закончится восстановление катионов свинца до металлического свинца, а на аноде - окисление  $Pb^{2+}$  до  $Pb^{4+}$ , при дальнейшем электролизе на электродах наблюдается бурное выделение водорода (на катоде) и кислорода (на аноде). При этом напряжение на зажимах повышается до 2,6 в, что указывает на окончание зарядки аккумулятора и начало электролиза воды. Зарядка ведется так, чтобы температура электролита не повышалась более  $40^{\circ}C$ .

Емкость свинцового аккумулятора около 35вт/ч (20000 кулонов) на 1 кг веса. Последняя возрастает с повышением концентрации кислоты до некоторого предела; максимум емкости соответствует концентрации кислоты около 30% (плотность 1,224).

Свинцовый аккумулятор отдает около 80% подведенной к нему электроэнергии и дает примерно 4 а/ч на 1 дм<sup>2</sup> поверхности пластин. Аккумулятор считают практически разряженным, если его напряжение на зажимах упало на 10% (от 2 в).

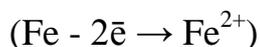
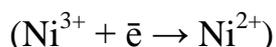
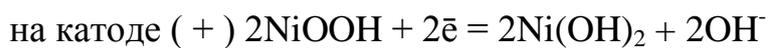
В щелочном аккумуляторе Эдиссона электродами служат порошкообразное железо и (гидрат окиси никеля, который частично дегидратируется до NiOOH), в качестве электролита берут 21%-ный раствор КОН:



К электролиту часто добавляют гидрат окиси лития (LiOH), который заметно повышает емкость аккумулятора.

Электроды щелочных аккумуляторов изготавливают в виде пакетов из стальной стали с большим числом отверстий для прохода электролита к действующей массе, закладываемой в пакеты. При сборке пластины изолируют одну от другой эбонитовыми стержнями.

При разрядке на электродах протекают следующие процессы:



Напряжение щелочного аккумулятора равна 1,33 - 1,40 в.

При зарядке на катоде железо из гидрата закиси восстанавливается до металлического; на аноде  $\text{Ni}^{2+}$  окисляется до  $\text{Ni}^{3+}$ . Водород на железном катоде при зарядке аккумулятора не восстанавливается благодаря чрезвычайно низкой концентрации ионов водорода в растворе щелочи и значительному перенапряжению водорода на железе.

Суммарно процесс зарядки и разрядки можно изобразить следующим уравнением:



(-)анод (+)катод

Максимальное напряжение при зарядке щелочного аккумулятора равно 1,8 в, конечное напряжение при разрядке 1 - 1,1 в. К.п.д. у щелочных аккумуляторов меньше, чем у свинцовых. Преимуществом щелочных аккумуляторов является их малый вес, простота ухода за ними, а также то обстоятельство, что случайные короткие замыкания не приносят такого вреда, как свинцовым аккумуляторам. При большой скорости образования сернокислого свинца он полу рыхлым, в результате чего электроды аккумулятора разрушаются.

Срок службы щелочных аккумуляторов в зависимости от электролита составляет 250-750 циклов.

## Коррозия и защита металлов

### Введение

Коррозией называется процесс самопроизвольного разрушения металлов под действием окружающей среды. При этом металл из свободного состояния переходит в химически связанное.

Большинство металлов в свободном состоянии является термодинамически нестабильными и способны под действием окислителей самопроизвольно окисляться. Для большинства металлов при окислении их по схеме



изменение энергии Гиббса отрицательно,  $\Delta G_r^\circ < 0$ .

Например,



Следовательно., даже малоактивные металлы способны самопроизвольно окисляться кислородом воздухе. И только золото устойчиво против окисления кислородом<sup>1</sup>. Поэтому почти все металлы могут подвергаться коррозии. Борьба с коррозией является включительно важной проблемой. Установлено, что

ежегодно за счет коррозии разрушается до 15-20% годового производства железа. При этом безвозвратные потери от рассеивания продуктов коррозии достигают 5-6%. Остальное количество металла возвращается на переработку в металлургический передел. Для замедления процессов коррозии и снижения потерь металлов широко используются различные методы защиты металлов от коррозии.

Процесс коррозии может быть представлен в виде двух сопряженных процессов;



восстановление



В установившемся режиме скорость процесса окисления металла ( $v_{\text{окисл.}}$ ) равна скорости процесса восстановления окислителя ( $v_{\text{восст.}}$ )  $v_{\text{окисл.}} = v_{\text{восст.}}$ . Поэтому снижение скорости любого процесса (окисления или восстановления) приводит к замедлению суммарного коррозионного процесса.

### Классификация коррозионных процессов

По механизму взаимодействия металла с окружающей средой коррозионные процессы можно подразделить на два типа: химическую коррозию и электрохимическую коррозию.

**Х и м и ч е с к а я к о р р о з и я** - это самопроизвольное окисление металла под действием окружающей среды, протекающее в отсутствие электролита без возникновения электрического тока в системе. При этом процесс окисления металла и восстановления окислителя происходит одной и той же точкой поверхности металла.

**Э л е к т р о х и м и ч е с к а я к о р р о з и я** - это самопроизвольное окисление металла под действием окружающей среды за счет протекания на его поверхности электрохимических процессов. При этом процессы окисления металла и восстановления окислителя пространственно разделены и протекают в различных точках поверхности металла.

По характеру взаимодействия металлов с окружающей средой химическая коррозия подразделяется на два вида: газовую и жидкостную.

**Г а з о в а я к о р р о з и я** протекает в окислительной газовой среде в условиях, исключающих образование на поверхности металла слоя конденсированной влаги.

**Ж и д к о с т н а я к о р р о з и я** протекает в неводных органических средах - нефтепродуктах, содержащих сернистые или галоидные соединения, также в других органических средах.

По характеру взаимодействия металлов с окружающей средой электрохимическая коррозия подразделяется на коррозии "в среде электролитов, атмосферную коррозию, почвенную коррозию и коррозию под действием внешнего электрического тока.

Коррозия в среде электролитов протекает при нахождении металла в водных растворах электролитов - солей, кислот, щелочей, в морской воде и других электролитах. Коррозия особенно усиливается при наличии в электролите растворенных окислителей, например, кислорода.

Атмосферная коррозия протекает во влажном воздухе при обычной температуре. При этом на поверхности металла образуется содержащая растворенный кислород пленка конденсированной влаги, в которой и происходит окисление металла.

Почвенная коррозия протекает на поверхности металла в почвах за счет контакта металла с влагой почвы, содержащей растворенный кислород. Протекает особенно интенсивно в почвах с высокой влажностью и кислотностью.

Коррозия под действием внешнего электрического тока происходит на поверхности металла в почвах под действием блуждающих токов, возникающих от посторонних источников - линии электропередач, электрического рельсового транспорта, электроустановок постоянного тока.

По типу коррозионного разрушения металлов различают следующие виды коррозии: равномерную, местную и межкристаллитную.

При равномерной коррозии происходит равномерное окисление всей поверхности металла. При местной коррозии окисление происходит на отдельных участках и проявляется в виде пятен и язв. Этот вид коррозии более опасен, так как коррозия проникает на большую глубину. Межкристаллитная коррозия протекает по границам зерен металла и является наиболее опасным видом коррозии, так как практически не проявляется на поверхности, но приводит к резкому снижению прочности металла.

### **Скорость коррозии и ее характеристика**

Количественно скорость коррозии может характеризоваться следующими показателями:

Весовой показатель коррозии  $K_m$  - масса металла, превратившегося в продукты коррозии в единицу времени с единицы площади поверхности.

$$K_m = \frac{\Delta m}{S \cdot \tau}$$

где  $\Delta m$  – масса металла, превратившегося в продукт коррозии, г;

$S$  - площадь поверхности,  $m^2$ ;

$\tau$  - время коррозии, (ч, год).

Применяется только для характеристики равномерной коррозии.

Глубинной показатель коррозии, П-глубина проникновения коррозии в металл в единицу времен

$$П = \frac{\delta}{\tau} \text{ (мм/год)}$$

где  $\delta$  - глубина проникновения коррозии в металл, мм;  
 $\tau$  - время коррозии, год.

Объемный показатель коррозии -  $K_v$  - объем газа (н.,у.), поглощенного или выделенного в процессе коррозии металла в единицы поверхности металла в единицу времени.

$$K_v = \frac{V}{S \cdot \tau} \text{ (см}^3\text{/м}^2\text{ч)}$$

где  $V$  - объем газа, см<sup>3</sup>;

$S$  - площадь поверхности металла, м<sup>2</sup>;

$\tau$  - время коррозии, ч.

Весовой  $K$  и глубинный  $\Pi$  показатели коррозии связаны между собой следующим уравнением

$$\Pi = \frac{K_m \cdot 8760}{1000 \cdot \rho} = \frac{K_m \cdot 8,76}{\rho} \text{ (мм/год)}$$

где  $K_m$  - весовой показатель коррозии, г/м<sup>2</sup>ч;

$\rho$  - плотность металла, г/см<sup>3</sup>;

8760- число часов в году.

Объемный показатель коррозии  $K_v$  связан с весовым показателем коррозии  $K_m$  следующим уравнением:

$$K_v = \frac{K_m}{M_{\text{эк}}(\text{Ме})} \cdot V_{\text{эк(газа)}} \text{ (см}^3\text{/м}^2\text{ч)}$$

где  $K_m$  - весовой показатель коррозии, г/м<sup>2</sup>ч;

$V_{\text{эк(газа)}}$  - эквивалентный объем газа, см<sup>3</sup>/моль;

$M_{\text{эк}}(\text{Ме})$  - молярная масса эквивалента металла, г/моль.

По коррозионной стойкости в зависимости от величины глубинного показателя коррозии металла подразделяются на 10 групп (ГОСТ-13819-68).

Таблица 3

№ пп	Группа стойкости	Скорость коррозии, мм/год	Балл
1	Совершенно стойкие	менее 0,001	1
2	Весьма стойкие	от 0,001 до 0,005	2
3	Стойкие	от 0,005 до 0,01	3
		от 0,01 до 0,05	4
		от 0,05 до 0,1	5
4	Понижено стойкие	от 0,1 до 0,5	6
		от 0,5 до 1,0	7
5	Малостойкие	от 1,0 до 5,0	8
		от 5,0 до 10,0	9
6	Нестойкие	свыше 10,0	10

Рассмотрим примеры расчета показателей скорости коррозии.

**Пример 1.** Рассчитать весовой и глубинный показатели коррозии алюминия в концентрированной серной кислоте и произвести количественную оценку стойкости алюминия, если образец размером  $a \times b \times c = 50 \times 30 \times 1$  мм до испытания имел массу  $m_0 = 4,053$  г, после восьмисуточного испытания  $m_1 = 4,0189$  г. Плотность алюминия  $\rho = 2,7$  г/см<sup>3</sup>.

**Решение.**

Рассчитываем весовой показатель коррозии  $K$  по уравнению (3)

$$K_m = \frac{\Delta m}{S \cdot \tau}$$

Изменение массы образца при коррозии

$\Delta m = m_0 - m_1 = 4,053 - 4,0189 = 0,0341$  г. Полная поверхность образца

$S = 2ab + c(2a + 2b) = 2 \cdot 5 \cdot 3 + 0,1(2 \cdot 5 + 2 \cdot 3) = 31,6$  см<sup>2</sup> = 0,00316 м<sup>2</sup>.

Время коррозии

$\tau = 24 \times 8 = 192$  ч.

Тогда:

$$K_m = \frac{0,0341}{0,00316 \cdot 192} = 0,0562 \text{ г/м}^2\text{ч.}$$

2. Рассчитываем глубинный показатель коррозии по уравнению (6)

$$\Pi = \frac{K_m \cdot 8,76}{\rho} = \frac{0,0562 \cdot 8,76}{2,7} = 0,182 \text{ мм/год}$$

В соответствии с таблицей коррозионной стойкости (ГОСТ 13819-68) образец алюминия относится к пониженной группе стойкости (балл 6) по десятибалльной шкале.

**Пример 2.** Рассчитать весовой, объемный и токовый показатели при равномерной коррозии железе, если в соляной кислоте глубинный показатель коррозии равен  $\Pi = 0,1$  мм/год. Плотность железа  $\rho = 7,8$  г/см<sup>3</sup>.

**Решение.**

1. В соответствии с уравнением (6) определяем весовой показатель коррозии  $K_m$

$$K_m = \frac{\Pi \cdot \rho}{8,76} = \frac{0,1 \cdot 7,8}{8,76} = 0,089 \text{ г/м}^2\text{ч}$$

2. Объемный показатель коррозии  $K_v$  рассчитываем по уравнению (5) -

$$K_v = \frac{K_m}{M_{\text{эк}}(\text{Fe})} \cdot V_{\text{эк}}(\text{H}_2)$$

Учитывая, что коррозия железа в соляной кислоте будет протекать по уравнению

$\text{Fe} + 2\text{HCl} = \text{FeCl}_2 + \text{H}_2$ , молярная масса эквивалента железа в этой реакции будет равна .

$$M_{\text{эк}}(\text{Fe}) = \frac{M_{\text{Fe}}}{2} = \frac{55,84}{2} = 27,92 \text{ г/моль}$$

Эквивалентной объем водорода  $V_{\text{эк}}(\text{H}_2) = 11200$  см<sup>3</sup>/моль.

Тогда

$$K_v = \frac{0,089}{27,92} \cdot 11200 = 35,7 \text{ см}^3/\text{м}^2\text{ч}$$

## Химическая коррозия

Химическая коррозия протекает на поверхности конструкций и, деталей, работающих при высоких температурах на воздухе или в другой газовой среде – в нагревательных печах, двигателях внутреннего сгорания, газовых турбинах и т.п., а также в трубопроводах для перекачки нефти и нефтепродуктов и емкостях для их хранения.

По механизму действия химическая коррозия представляет собой гетерогенный окислительно-восстановительный процесс взаимодействия металла и какого-либо окислителя. Принципиальная возможность протекания таких реакций с точки зрения, термодинамики оценивается величиной энергии Гиббса -  $\Delta G_r^\circ$ . Как указывалось выше, для большинства металлов энергия Гиббса реакции окисления кислородом уже при обычной температуре меньше нуля и в соответствии с уравнением  $\Delta G_r^\circ = -RT \ln K$  константа равновесия  $K > 1$ . Следовательно, даже при обычной температуре процесс окисления этих металлов принципиально возможен. При повышении температуры величина энергии Гиббса больше уменьшается, возможность протекания химической коррозии существенно увеличивается.

Рассмотрим механизм химической коррозии на примере газовой коррозии (рис. 7). Взаимодействие металла с кислородом происходит по схеме:  $x\text{Me}_{(T)} + y/2 \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Me}_x\text{O}_{y(T)}$ . При окислении поверхностного слоя металла образуется трехмерный слой оксида, который препятствует доступу кислорода к поверхности металла. Скорость дальнейшего окисления металла будет зависеть не столько от скорости реакции окисления металла кислородом, сколько от скорости диффузии кислорода через пленку оксида. Поэтому, защитное действие пленки будет тем сильнее, чем выше ее сплошность и ниже диффузионная способность.

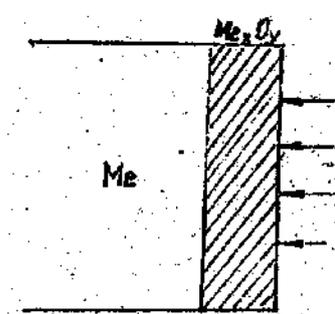


Рис. 7. Схема образования слоя оксида на поверхности металла

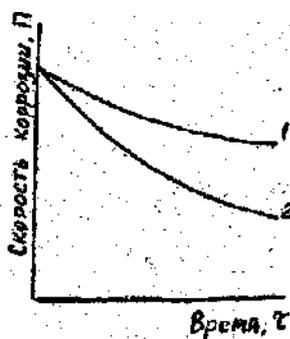


Рис. 8. Зависимость скорости коррозии от типа пограничной пленки оксида

Если образующаяся оксидная пленка трещиноватая, рыхлая, слабо связана с поверхностью, то скорость коррозии с течением времени практически не замедляется (рис. 8, кривая 1), что характерно для железа, магния и ряде других металлов. Если образующаяся оксидная пленка сплошная, плотная, прочно связана с поверхностью, то скорость коррозии с течением времени резко уменьшается и коррозия может практически прекратиться (рис. 8, кривая 2), что характерно для алюминия, ниобия и ряда других металлов.

Устойчивость металлов против химической коррозии можно в первом приближении оценить по величине фактора Пиллинга-Бедвордса -  $\alpha$ , характеризующего сплошность пленки.

$$\alpha = \frac{v_{\text{окс}}}{v_{\text{ме}}}$$

где  $v_{\text{окс}}$  – молярный объем оксида металла, см<sup>3</sup>/моль;

$v_{\text{ме}}$  – молярный объем металла, см<sup>3</sup>/моль.

$$v_{\text{окс}} = \frac{M_{\text{окс}}}{\rho_{\text{окс}}}$$

$$v_{\text{ме}} = \frac{M_{\text{ме}}}{\rho_{\text{ме}}}$$

где  $M_{\text{окс}}$  и  $M_{\text{ме}}$  – молярные массы оксида металла и металла соответственно;

$\rho_{\text{окс}}$  и  $\rho_{\text{ме}}$  – плотности оксида металла и металла соответственно.

Если  $\alpha = 1,2 - 1,6$ , на поверхности металла образуются сплошные и устойчивые оксидные слои. Поэтому алюминий ( $\alpha_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1,31$ ), олово ( $\alpha_{\text{SnO}_2} = 1,33$ ), ниобий ( $\alpha_{\text{Nb}_2\text{O}_6} = 1,57$ ) и ряд других металлов являются устойчивыми против химической коррозии.

Если  $\alpha < 1,0$ , то поверхностный слой оксида металла является пористым и трещиноватым. Через трещины и поры в пленках оксида кислород свободно проникает к поверхности металла и процесс окисления продолжается с высокой скоростью. Поэтому, например, магний ( $\alpha_{\text{MgO}} = 0,79$ ) малоустойчив против химической коррозии.

Если  $\alpha > 1,6$ , то оксидные пленки за счет больших внутренних напряжений отслаиваются, нарушая сплошность покрытия. Поэтому металлы O; большой величиной  $\alpha$  (например, железо  $\alpha_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 2,0$ ) также малоустойчивы против химической коррозии.

Скорость окисления металла определяется скоростью роста оксидных пленок, которая лимитируется скоростью диффузии ионов кислорода  $\text{O}^{2-}$  через оксидный слой к поверхности раздела металл - оксид или диффузией ионов металла  $\text{Me}^{z+}$  через оксидный слой к внешней его поверхности.

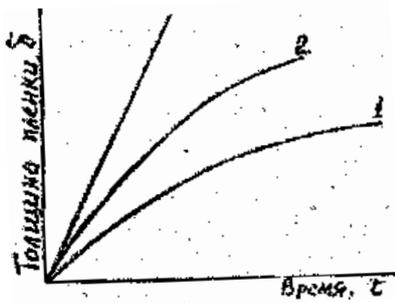


Рис. 9.

Если диффузионная способность ионов через оксидный слой мала, то рост пленки осуществляется по логарифмическому закону (рис.9, кривая 1)  
 $\delta_1 = K_1 \lg \tau$

где  $\delta_1$  - толщина оксидного слоя;  $\tau$  – время.

В этом случае рост пленки быстро прекращается. Пленка хорошо защищает металл от коррозии. Такие металлы являются коррозионностойкими.

Если диффузионная способность ионов относительно невелика, то с ростом толщины слоя происходит затухание диффузии и рост пленки подчиняется параболическому закону (рис.9, кривая 2)  $\delta_2 = K_2 \cdot \tau^{1/n}$ .

Скорость роста пленки замедляется со временем. Такие пленки удовлетворительно защищают металл от коррозии и сами металлы обладают удовлетворительной коррозионной стойкостью. Если диффузионная способность ионов через оксидный слой велика, то увеличению его толщины практически не замедляет процессы диффузии и рост пленки подчиняется линейному закону (рис.9, кривая 3).

$$\delta_3 = K_3 \cdot \tau \quad (10)$$

В этом случае скорость роста пленки не зависит от ее толщины, и оксидная планка не защищает металл от коррозии. Такие металлы являются коррозионно нестойкими. Скорость химической коррозии резко увеличивается с повышением температуры, так как существенно возрастает скорость диффузии ионов окислителя или ионов металла через пограничный оксидный слой. Вследствие этого с повышением температуры изменяется и закон роста пограничных пленок - от логарифмического к линейному. Поэтому металлы которые при обычных температурных являются устойчивыми против коррозии, при высоких температурах могут терять свою коррозионную стойкость.

### Электрохимическая коррозия

Электрохимическая коррозия - наиболее распространенный вид коррозии металлов. Протекает на поверхности металлических конструкций, деталей машин, трубопроводов во влажной атмосфере, в грунтовой и морской воде, в растворах электролитов.

По механизму действия электрохимическая коррозия представляет собой гетерогенный окислительно-восстановительный процесс, протекающий на поверхности металла в присутствии электролита. В отличие от химической коррозии при электрохимической коррозии на поверхности металла протекают электрохимические процессы, в которых процессы окисления и восстановления пространственно разделены. Причиной возникновения электрохимической коррозии является электрохимическая неоднородность поверхности металлов, которая является следствием химической и фазовой неоднородности поверхности, структурной неоднородности защитных плёнок, неравномерности распределения деформаций в металле и др. В результате этого на поверхности металла образуется большое количество активных (анодных) и пассивных (катодных) участков. В растворе электролита между этими участками возникают короткозамкнутые гальванические элементы. Таким образом, процессы электрохимической коррозии можно рассматривать как результат работы на поверхности металла огромного количества короткозамкнутых микрогальванопар.

### **Термодинамическая возможность, протекания электрохимической коррозии**

Самопроизвольное протекание химической реакции возможно только в том случае, если изменение энергии Гиббса отрицательно  $\Delta G_{r,298}^{\circ} < 0$ . Изменение энергии Гиббса при работе гальванического элемента может быть рассчитано по уравнению

$$\Delta G_{r,298}^{\circ} = -z \cdot F \cdot E$$

где  $z$  - заряд иона металла;

$E$  - ЭДС образовавшегося гальванического элемента;

$F$  - число Фарадея,  $F = 96500$  кл/моль.

Как следует из уравнения (14), изменение энергии Гиббса отрицательно только в том случае, если ЭДС гальванического элемента положительно,  $E > 0$ .

ЭДС гальванического элемента рассчитывается как

$$E = \varphi_{\text{кат}} - \varphi_{\text{ан}} \quad (12)$$

В образовавшемся при коррозии короткозамкнутом гальваническом элементе электродный потенциал катода -  $\varphi_{\text{кат}}$  равен равновесному окислительно-восстановительному потенциалу окислителя  $\varphi_{\text{окисл}}$ , электродный потенциал анода -  $\varphi_{\text{ан}}$

равен равновесному электродному потенциалу металла -  $\varphi_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}$

$$\text{Тог } E = \varphi_{\text{окисл}} - \varphi_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}} \quad (13)$$

Положительное значение ЭДС в соответствии с уравнением (14) может иметь место только при условии, что

$$\varphi_{\text{окисл}} > \varphi_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}$$

Следовательно, работа возникающих короткозамкнутых гальванических элементов на поверхности металла, т.е. самопроизвольное

протекание коррозионных процессов, возможна только в том случае, если равновесный окислительно-восстановительный потенциал окислителя больше, чем равновесный электродный потенциал металла. Чем больше разность электродных потенциалов окислителя и металла, тем сильнее протекает коррозия.

### Процессы, протекающие при электрохимической коррозии

**Анодные процессы.** На анодных участках поверхности при коррозии происходит процесс окисления металла и переход продуктов окисления в раствор или образование поверхностных соединений на металле



Электродный потенциал анодных участков можно принять равным электродному потенциалу металла

$$\Phi_{\text{ан}} = \Phi_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}$$

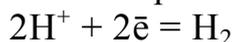
**Катодные процессы.** За счет перетекания свободных электронов с анодных участков к катодным происходит их поляризация. При воосстановлении на катодных участках различных окислителей из раствора происходит деполяризация этих участков. Деполяризация катодных участков может осуществляться по различным схемам:



В реальных условиях на катодных участках протекают те процессы, окислительно-восстановительный потенциал которых более положителен. Наиболее часто наблюдается восстановление ионов водорода - коррозия с водородной деполяризацией (уравнение в) и восстановление кислорода - коррозия с кислородной деполяризацией (уравнение г,д).

#### 8.2.1. Коррозия металлов с водородной деполяризацией

Процессы "коррозии металлов, у которых катодная деполяризация осуществляется водородными ионами по реакции



называются **коррозией металлов с водородной деполяризацией**.

Согласно уравнению (17) самопроизвольное протекание коррозии с водородной деполяризацией возможно только при условии

$$\Phi_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}} < \Phi_{\text{H}^+/\text{H}_2}$$

Величина электродного потенциала водорода зависит от кислотности и парциального давления водорода и может быть рассчитана по уравнению

$$\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,0591 \lg \frac{C_{\text{H}^+}}{P_{\text{H}_2}^{1/2}}$$

где  $C_{\text{H}^+}$  - молярная концентрация ионов водорода в растворе, моль/л;

$P_{\text{H}_2}$  - парциальное давление водорода в атмосфере,  $P_{\text{H}_2} = 5,1 \cdot 10^{-2}$  Па ( $5 \cdot 10^{-7}$  атм.)

В щелочной среде  $\text{pH} = 14$  ( $C_{\text{H}^+} = 10^{-14}$  моль/л)  $\varphi_{\text{H}_2/\text{H}^+} = -0,6$  В.

В нейтральной среде при  $\text{pH} = 7$  ( $C_{\text{H}^+} = 10^{-7}$  моль/л)  $\varphi_{\text{H}_2/\text{H}^+} = -0,228$  В.

В кислой среде при  $\text{pH} = 0$  ( $C_{\text{H}^+} = 1$  моль/л)  $\varphi_{\text{H}_2/\text{H}^+} = +0,186$  В.

Следовательно, с увеличением концентрации ионов водорода коррозионная активность среды возрастает. Коррозия металлов с водородной деполяризации происходит в растворах кислот, а для активных металлов с низким значением электродного потенциала и в воде.

Рассмотрим схему электрохимической коррозии с водородной деполяризацией.

**П р и м е р.** Составить схему коррозии технического железа в серной кислоте в отсутствие кислорода (рис.10).

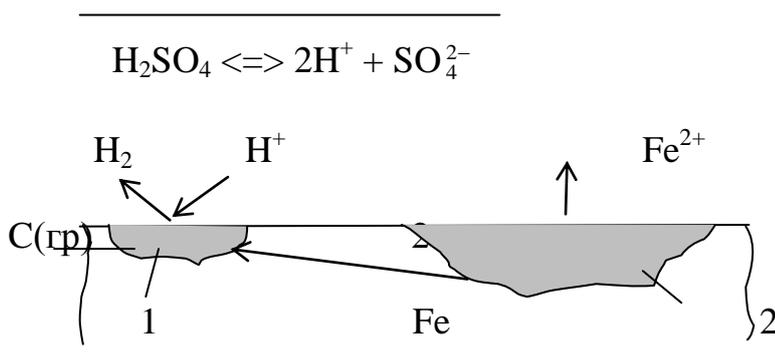


Рис.10. Схема электрохимической коррозии с водородной деполяризацией.

**Р е ш е н и е.** На поверхности технического железа имеются участки, на которых находятся включения углерода. Включения углерода менее активны, чем участки железа, и поэтому, являются катодными участками (1). Участки железа являются анодными участками (2). Следовательно, в растворе серной кислоты на поверхности железа образуются короткозамкнутые гальванические элементы, схему которой можно записать в виде:

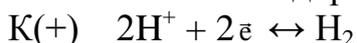


При работе такого элемента на анодных участках происходит окисление железа:

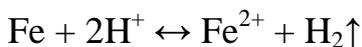


Ионы железа будут переходить в раствор. Железо начнет разрушаться. Электроны будут перетекать от анодных участков к катодным, поляризуя их

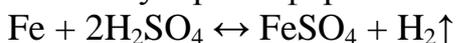
отрицательно. На катодных участках, будет происходить восстановление окислителя – ионов водорода – деполяризация катодных участков.



Суммарное уравнение реакции электрохимической коррозии будет иметь вид:



В молекулярной форме



Уравнение электрохимической коррозии аналогично уравнению растворения железа в серной кислоте. Однако принципиальное различие будет заключаться в том, что при электрохимической коррозии процессы окисления и восстановления пространственно разделены.

### 13.2.2. Коррозия металлов с кислородной деполяризацией.

Процессы коррозии металлов, у которых катодная деполяризация осуществляется растворенным в электролизе кислородом, называется коррозией металлов с кислородной деполяризацией. Катодная деполяризация происходит по следующим схемам:

а) в нейтральных и щелочных растворах



б) в кислых растворах



Самопроизвольное протекание коррозии металла с кислородной деполяризацией согласно уравнению возможно, если:

$$\varphi_{Me^{z+}/Me} < \varphi_{4OH^-/O_2}$$

Величина равновесного электронного потенциала кислорода зависит от кислотности среды и парциального давления кислорода и может быть рассчитана по уравнению

$$\varphi_{OH^-/O_2} = \varphi_{OH^-/O_2}^0 + \frac{0,059}{4} \lg \frac{P_{O_2}}{C_{OH^-}^4},$$

где  $\varphi_{OH^-/O_2}^0$  - стандартный электродный потенциал кислорода,

$$\varphi_{OH^-/O_2}^0 = + 0,401 \text{ В}$$

$P_{O_2}$  - парциальное давление кислорода в атмосфере,  $P_{O_2} = 21278 \text{ Па}$  (0,21 атм.)

$C_{OH^-}^4$  - молярная концентрация ионов гидроксида в растворе, моль/л.

В соответствии с уравнением (22) в щелочной среде при

pH = 14 ( $C_{OH^-} = 1 \text{ моль/л}$ )  $\varphi_{OH^-/O_2} = + 0,391 \text{ В}$ , в нейтральной среде при

pH = 7 ( $C_{OH^-} = 10^{-7} \text{ моль/л}$ )  $\varphi_{OH^-/O_2} = + 0,805 \text{ В}$ , в кислой среде при

pH = 0 ( $C_{OH^-} = 10^{-14} \text{ моль/л}$ )  $\varphi_{OH^-/O_2} = + 1,218 \text{ В}$ .

Как видно из приведенных данных электродный потенциал восстановления кислорода  $\varphi_{OH^-/O_2}$  при всех значениях pH является

положительным и сильно возрастает с увеличением кислотности среды. Следовательно, кислород является сильным окислителем во всех средах, и его окисляющая способность существенно усиливается в кислой среде. Так, как у большинства металлов электродные потенциалы  $\varphi_{Me^{Z+}/Me}$  много меньше, чем потенциал восстановления кислорода, то в растворах электролитах в присутствии кислорода большинство металлов неустойчиво и может подвергаться коррозии. Коррозия с кислородной деполяризацией – самый распространенный коррозионный процесс. По этому механизму протекает атмосферная коррозия, коррозия в среде электролитов, почвенная коррозия и другие виды коррозии.

Рассмотрим схему электрохимической коррозии с кислородной деполяризацией.

**П р и м е р 1.** Составить схему коррозии железа, частично покрытого оловом, погруженного в воду ( $pH = 7$ ), находящуюся в контакте с воздухом (рис.11).

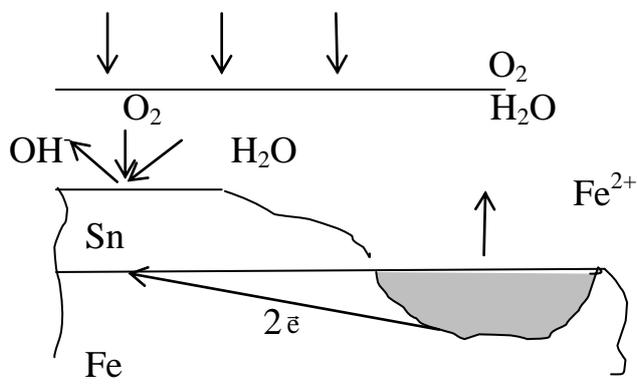
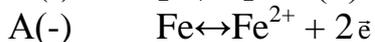


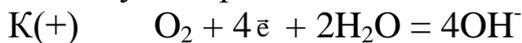
Рис. 11. Схема электрохимической коррозии с кислородной деполяризацией в нейтральной среде.

**Р е ш е н и е.** При контакте железа с оловом образуется короткозамкнутый гальванический элемент, в котором железо, как более активный металл ( $\varphi_{Fe^{2+}/Fe}^0 = -0,44$  В), будет являться анодом, а олово, как менее активный металл ( $\varphi_{Sn^{2+}/Sn}^0 = -0,14$  В), будет являться катодом. Электролитом является вода. Схему коррозионного гальванического элемента можно записать в виде

(-) Fe/H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>/Sn (+). Тогда на аноде будет происходить



На катоде будет происходить восстановления кислорода по схеме:



Суммарное уравнение коррозионного процесса будет иметь вид:



Следовательно, коррозии будет подвергаться более активный металл (железо), а на поверхности менее активного металла (олово), будет происходить восстановление кислорода.

**П р и м е р 2.** Составить схему коррозии железа, частично покрытого цинком, погруженного в раствор серной кислоты, находящейся в контакте с воздухом (рис.12).

**Р е ш е н и е.** При контакте железа с цинком образуется короткозамкнутый гальванический элемент, в котором цинк, как более активный металл ( $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = 0,76\text{В}$ ), будет являться анодом, а железо, как менее активный металл ( $\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44\text{В}$ ), будет являться катодом. Электролитом будет являться раствор серной кислоты с растворенным в ней кислородом.

(-)  $\text{Zn}/\text{H}_2\text{SO}_4, \text{O}_2/\text{Fe}$  (+)

Тогда на электродах будут протекать следующие процессы:

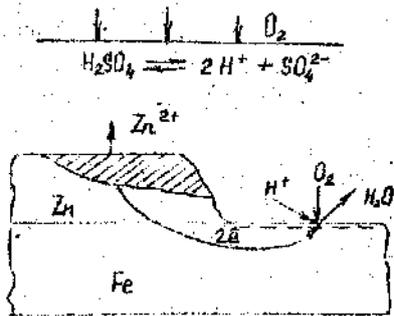
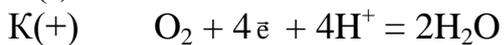
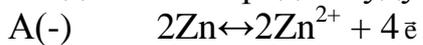


Рис. 12. Схема электрохимической коррозии с кислородной деполаризацией в кислой среде

Суммарное уравнение коррозионного процесса будет иметь вид:



Следовательно, цинк, как более активный металл, подвергается коррозии. Железо не корродирует и на его поверхности происходит только восстановление кислорода.

### **Защита металлов от коррозии.**

Методы защиты металлов от коррозии можно разделить на несколько групп: 1) легирование металлов; 2) изоляция металлов от окружающей среды; 3) снижение агрессивного действия коррозионной среды; 4) электрохимическая защита; 5) рациональное конструирование.

14.1. **Легирование металлов** - введение в защищаемый металл в процессе его получения легирующих элементов - хрома, никеля, вольфрама к другим, приводящее к получению сплавов с высокой коррозионной стойкостью. Анतिकоррозионное действие легирующих добавок обусловлено тем, что они способны образовывать на поверхности металла под действием окислителей плотные и прочные оксидные пленки, которые устойчивы против действия агрессивной среды. Так, например, хром и никель в нержавеющей сталях, диффундируя к поверхности, образуют оксидный слой, содержащий шпинели  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  и  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ , которые

устойчивы против коррозии. Высокую жаростойкость, устойчивость против окисления при высоких температурах, имеют сплавы на основе железа, содержащие хром, алюминий, кремний. Например, сплав, содержащий 30% Cr, 50% Al, 0,5% Si устойчив на воздухе до 1300°.

Изоляция металлов от окружающей среды - создание на поверхности защищаемого металла органических, неорганических или металлических заданных слоев.

К органическим защитным покрытиям относятся консистентные смазки из углеводородных масел, лаки, масляные краски, полимерные материалы. Такие покрытия изолируют металл от электролита или воздуха и обладают защитным действием только при относительно низкой температуре.

К неорганическим защитным покрытиям относятся оксидные, фосфатные и другие покрытия. Создание устойчивых оксидных пленок на поверхности металла производится оксидированием. Химическое оксидирование производится путем обработки стали в горячем концентрированном растворе щелочи с добавкой нитритов и нитратов натрия. Получается покрытие синего или черного цвета, состоящее в основном из Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Этот процесс называют "воронением". При электрохимическом оксидировании защищаемую деталь помещают в электролизную ванну с окисляющим электролитом, содержащим ионы SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> и т.д., и подключают деталь к положительному полюсу источника тока (анод). За счет выделения атомарного кислорода на аноде происходит окисление поверхности и образование защитной пленки. Этот метод широко применяют для оксидирования алюминия - анодирования.

Оксидные покрытия достаточно устойчивы в сухом воздухе, но во влажной атмосфере и в воде обладают слабыми защитными свойствами.

Фосфатные покрытия на стали (фосфотирование) получают путем обработки ее растворами ортофосфорной кислоты и гидрофосфатов цинка или марганца (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + ZnHPO<sub>4</sub>). При этом получается пористый нерастворимый в воде фосфат, железа, прочно связанный с поверхностью металла. Сами фосфатные покрытия не обеспечивают достаточной защиты от коррозии и используются в качестве подложки под окраску.

Металлические защитные покрытия могут быть из чистых металлов (цинк, олово, кадмий, никель, медь и др.) или из сплавов (бронза, латунь и др.). По характеру поведения при коррозии металлические покрытия можно разделить на анодные и катодные.

К катодным покрытиям относятся покрытия, металл которых имеет более положительное значение стандартного электродного потенциала, чем потенциал защищаемого металла. Например, покрытия железа ( $\phi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44\text{В}$ ), оловом ( $\phi_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}} = -0,15\text{В}$ ), медью ( $\phi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,34\text{В}$ ) относятся к катодным покрытиям. При повреждении катодного покрытия возникает коррозионный элемент, в котором основной металл является анодом и окисляется, а материал покрытия - катодом. Следовательно, катодное

покрытие, может защищать основной металл только при отсутствии повреждения покрытия (рис. 13).

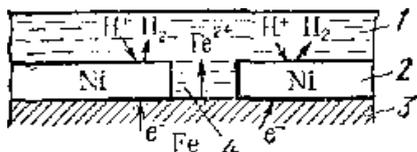


Рис. 13. Схема коррозии металла в кислом растворе при нарушении катодного покрытия: 1 — раствор; 2 — покрытие; 3 — основной материал; 4 — пора

К а н о д н ы м покрытиям относятся покрытия, которые имеют более отрицательный электродный потенциал, чем потенциал защищаемого металла. Например, покрытие железа ( $\phi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,44\text{В}$ ) цинком ( $\phi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76\text{В}$ ). При повреждении покрытия основной металл будет являться катодом коррозионного элемента и корродировать не будет. Следовательно, анодное покрытие может защищать металл даже при повреждении покрытия (рис. 14).

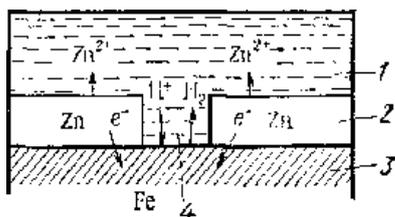


Рис. 14. Схема коррозии металла в кислом растворе при нарушении анодного покрытия: 1 — раствор; 2 — покрытие; 3 — основной металл; 4 — пора

Для нанесения металлических покрытий применяют методы металлизации, погружения, термодиффузии, плакирования, электрохимические методы.

**М е т а л л и з а ц и я** - нанесение металлических покрытий распылением жидкого металла. Этот метод не только защищает, но упрочняет поверхность. Служит также для восстановления изношенного слоя металла.

**М е т о д п о г р у ж е н и я** в расплавленный металл применим для нанесения покрытий из легкоплавких металлов на более тугоплавкие (цинкование, лужение).

**Т е р м о д и ф ф у з и о н н ы й** способ нанесения покрытий заключается в том, что обрабатываемое изделие помещают в смесь, содержащую металл покрытия. При повышенной температуре происходит диффузия наносимого металла в основной металл. Иногда покрытия наносят из газовой фазы. Этот способ используется для получения жаростойких покрытий, содержащих алюминий (алитирование), кремний (силицирование), хром (хромирование) и т.д.

**Плакирование** - нанесение на защищаемый металл слоя защитного металла путем совместной прокатки обоих металлов, Метод применим в основном для листового металла.

**Электрохимические** методы нанесения покрытия основаны на электролизе. Изделие, на которое наносится покрытие, является катодом, Сплошность и плотность защитной пленки определяется составом электролита и режимом электролиза. Применяется при хромировании, никелировании, цинковании и других процессах.

**Обработка агрессивной коррозионной среды** заключается в уменьшении концентрации компонентов, усиливающих коррозию. Так в кислых средах снижают концентрацию ионов водорода  $H^+$  добавлением соды или извести. В нейтральных или щелочных растворах, где окислителем является кислород, его удаляют путем кипячения, вакуумирования растворов, восстановления сульфитом натрия ( $NaSO_3$ ) или другими восстановителями. В настоящее время широко применяют ингибиторы коррозии - вещества, при добавлении которых в среду существенно уменьшается скорость коррозии. Механизм действия ингибиторов заключается в адсорбции, ингибитора на корродирующей поверхности и замедлении за счет этого катодных или анодных процессов коррозии. К анодным "ингибиторам относятся окислители.- нитриты и дихроматы натрия, а также пленкообразователи - фосфаты и карбонаты натрия. Такие ингибиторы пассивируют анодные участки. К катодным ингибиторам относятся органические вещества, содержащие азот, серу или кислород, например, уротропин, формальдегид и т.д. При кислотном травлении стали широко используют ингибитор ПБ-5 - продукт взаимодействия анилина  $C_6H_5NH_2$  с уротропином  $(CH_2)_6N_4$ . При длительном хранении деталей используют летучие парофазные ингибиторы, которыми пропитываются упаковочные материалы. Такие ингибиторы адсорбируются из паровоздушной фазы на поверхности металла и защищают его от коррозии; К паровоздушным ингибиторам относится ингибитор НДА - нитрит дициклогексилamina.

**Электрохимическая защита** заключается в создании на поверхности защищаемого металла отрицательного потенциала.

**Протекторная анодная защита** осуществляется путем присоединения к защищаемой конструкции, находящейся в среде электролита (например, в почвенной воде), более активного металла - протектора. Являясь анодом образующегося коррозионного гальванического элемента, протектор будет разрушаться, в то время как защищаемая конструкция, являясь катодом, корродировать не будет.

**Электрозащита** (катодная защита) заключается в том, что защищаемая конструкция подсоединяется к отрицательному полюсу внешнего источника постоянного тока. К Положительному полюсу внешнего источника подсоединяется кусок металлического железа, который являясь анодом, разрушается и предохраняет защищаемую конструкцию от коррозии.

Р а ц и о н а л ь н о е к о н с т р у и р о в а н и е заключается в подборе соответствующих материалов, исключающих возможность возникновения гальванопар на контактирующих поверхностях металлов. Если по технической необходимости используются металлы различной активности и, следовательно, возникновения контактных, гальванопар избежать невозможно, то предусматриваются меры, препятствующие попаданию влаги и пыли в зоны контакта. Так, в пленочных и полупроводниковых схемах в качестве резистивных пленок используют нихром, в качестве проводников - алюминий. На контакте этих металлов образуются гальванопары Cr - Al, Ni - Al и попадание влаги или кислорода внутрь прибора приводит к быстрому коррозионному разрушению в месте контакта металлов.

### **3. ПРОГРАММА ЛАБОРАТОРНЫХ ЗАНЯТИЙ И ОСНОВНЫЕ ВОПРОСЫ КУРСА**

#### **1 ЗАНЯТИЕ (ВВОДНОЕ)**

1. Требования, предъявляемые к студентам. Правила техники безопасности при работе в химической лаборатории. Рейтинговая система. Стенды – 1 час
2. Лабораторная работа: **«Основные классы неорганических соединений»**
3. Домашнее задание по теме: **«Способы выражения состава растворов»:**
  - 3.1. Молярная концентрация растворенного вещества (формула);
  - 3.2. Моляльность (формула),
  - 3.3. Массовая доля растворенного вещества (формула). Плотность раствора (формула);
  - 3.4. Молярная доля (формула);
  - 3.5. Задачи по теме: «Способы выражения состава растворов».

#### **2 ЗАНЯТИЕ**

#### **РАСТВОРЫ. КОНЦЕНТРАЦИЯ РАСТВОРОВ**

1. Проверка домашнего задания.
2. Предлабораторный контроль.
3. Лабораторная работа: **«Приготовление раствора щелочи и определение его состава».**
4. Защита лаб. работы.
5. Домашнее задание по теме: **«Энергетика химических процессов»:**
  - 5.1. Стандартная энтальпия образования и сгорания веществ (примеры);
  - 5.2. Стандартные энтропии веществ (примеры);
  - 5.3. Расчет изменений энтальпии и энтропии химической реакции (формулы);
  - 5.4. Энергия Гиббса и возможность протекания химической реакции (пример);
  - 5.5. Задачи по теме «Энергетика химических процессов»

### 3 ЗАНЯТИЕ

## ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

1. Проверка домашнего задания.
  2. Предлабораторный контроль.
  3. Лабораторная работа: «**Определение стандартной энтальпии растворения соли**».
  4. Защита лаб. работы.
  5. Домашнее задание: **Подготовка к рубежному контролю №1 (РК-1)**
- Рейтинг 1.

### 4 ЗАНЯТИЕ

## РУБЕЖНЫЙ КОНТРОЛЬ №1 (РК-1)

1. **Рубежный контроль №1 (РК-1)** по темам:  
«Основные классы неорганических соединений»  
«Способы выражения состава растворов»  
«Энергетика химических реакций»
2. Домашнее задание по теме: **«Коллигативные свойства растворов:**
  - 2.1. Давление пара над растворами неэлектролитов и электролитов (формулы);
  - 2.2.  $\Delta t_{\text{зам.}}$  и  $\Delta t_{\text{кип.}}$  растворов неэлектролитов и электролитов (формулы);
  - 2.3. Осмотическое давление растворов неэлектролитов и электролитов (формулы);
  - 2.4. Связь изотонического коэффициента с кажущейся степенью диссоциации (формула);
  - 2.5. Задачи по теме: «Коллигативные свойства растворов»

### 5 ЗАНЯТИЕ

## КОЛЛИГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

1. Проверка домашнего задания.
2. Предлабораторный контроль.
3. Лабораторная работа: «**Приготовление антифриза и определение температуры его замерзания**».
4. Защита лаб. работы.
5. Домашнее задание по теме: **«Растворы сильных и слабых электролитов»:**
  - 5.1. Сильные электролиты (перечислить). Слабые электролиты (примеры).
  - 5.2. Связь константы и степени диссоциации слабых электролитов (формула);
  - 5.3. Ионное произведение воды (формула). Расчет концентрации ионов (формула)
  - 5.4. pH и pOH растворов (формулы);
  - 5.5. Произведение растворимости труднорастворимых соединений (пример);
  - 5.6. Задачи по теме: «Растворы сильных и слабых электролитов».

## 6 ЗАНЯТИЕ РАСТВОРЫ СИЛЬНЫХ И СЛАБЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

1. Проверка домашнего задания.
2. Предлабораторный контроль.
3. Лабораторная работа: «**Определение константы диссоциации уксусной кислоты**».
4. Защита лаб. работы.
5. Домашнее задание по теме: «**Гальванические элементы. Коррозия металлов**»:
  - 5.1. Стандартные электродные потенциалы металлических электродов. Уравнение Нернста (формула);
  - 5.2. Гальванические элементы. Напряжение ГЭ (примеры);
  - 5.3. Химическая и электрохимическая коррозия. Катодные и анодные процессы (примеры);
  - 5.4. Показатели коррозии (формулы);
  - 5.5. Задачи по теме: «Гальванические элементы. Коррозия металлов».

## 7 ЗАНЯТИЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

1. Проверка домашнего задания.
2. Предлабораторный контроль.
3. Лабораторная работа: «**Коррозия металлов**».
4. Защита лаб. работы.
5. Домашнее задание: **Подготовка к рубежному контролю № 2 (РК-2)**  
Рейтинг 2

## 8 ЗАНЯТИЕ РУБЕЖНЫЙ КОНТРОЛЬ №2 (РК-2)

1. Рубежный контроль №2 (РК-2) по темам:  
«Коллигативные свойства растворов»;  
«Растворы сильных и слабых электролитов»;  
«Гальванические элементы. Коррозия металлов».

### **Перечень основных вопросов по курсу «Химия» для студентов ВТФ**

1. Закон сохранения массы-энергии. Закон Авогадро. Атомные и молярные массы. Моль.
2. Методы определения молярных масс газообразных веществ. Парциальное давление газа. Закон Дальтона.
3. Оксиды: классификация, номенклатура, свойства.
4. Кислоты: классификация, номенклатура, свойства.
5. Основания: классификация, номенклатура, свойства.
6. Соли: классификация, номенклатура, свойства.

7. Растворы. Способы выражения состава растворов: молярная концентрация; эквивалентная концентрация растворенного вещества, моляльность.
8. Массовая и молярная доля растворенного вещества, титр раствора вещества. Плотность раствора.
9. Химическая термодинамика. Изохорный тепловой эффект химической реакции. Внутренняя энергия.
10. Изобарный тепловой эффект химической реакции. Энтальпия. Стандартные энтальпии образования, сгорания и растворения химических веществ.
11. I и II закон термохимии, I и II следствия из закона Гесса.
12. Энтропия. Стандартная энтропия химических соединений. Расчет изменения энтропии химических реакций.
13. Энергия Гиббса. Стандартная энергия Гиббса образования химических соединений. Расчет изменения энергии Гиббса химических реакций.
14. Энергия Гиббса и направленность протекания химических реакций.
15. Скорость химических реакций. Средняя и истинная скорость реакций. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ.
16. Правило Вант-Гоффа. Уравнение Аррениуса. Энергия активации.
17. Скорость химических реакций в гетерогенных системах. Катализ.
18. Химическое равновесие. Выражение константы равновесия для гомогенных и гетерогенных систем. Константа равновесия и ее связь с термодинамическими функциями.
19. Принцип Ле Шателье.
20. Физические и химические свойства воды. Диаграмма состояния воды.
21. Законы Рауля и Вант-Гоффа для растворов неэлектролитов.
22. Основы теории электролитической диссоциации. Степень и константа диссоциации. Сильные и слабые электролиты.
23. Кажущаяся степень диссоциации. Изотонический коэффициент. Законы Рауля и Вант-Гоффа для растворов электролитов.
24. Ионное произведение воды, pH растворов. Произведение растворимости.
25. Реакции окисления-восстановления. Типичные окислители и восстановители.
26. Метод электронного баланса. Молярные массы эквивалентов окислителей и восстановителей.
27. Направление протекания и константа равновесия окислительно-восстановительных реакций.
28. Электродный потенциал, его измерение, стандартный электродный потенциал.
29. Ряд стандартных потенциалов металлических электродов. Зависимость значения электродного потенциала от концентрации и pH электролита.
30. Гальванические элементы (ГЭ), напряжение ГЭ. Современные ГЭ.
31. Аккумуляторы (щелочные и кислотные). Материалы анода и катода. Процессы, протекающие при зарядке и разрядке аккумуляторов.

## 4. ДОМАШНИЕ ЗАДАНИЯ ПО ТЕМАМ КУРСА ВТФ

### 4.1. Домашнее задание по теме: «Основные классы неорганических соединений»

Вариант 1, 18	<p>1. а) Назвать следующие химические соединения и определить степень окисления всех элементов соединений: FeO, CsOH, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NiSO<sub>4</sub>, KHS, AlOH(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></p> <p>б) Написать формулы следующих химических соединений: оксид хлора (VII), гидроксид железа (II), хлорид аммония, сульфат гидроксомеди (II).</p> <p>2. Составить реакции (1-5), расставить коэффициенты. Назвать соли, полученные по реакциям (1,2,3) и определить молярную массу соли, полученной по реакции (3).</p> $  \begin{array}{ccc}  & \xrightarrow{2} & (ZnOH)_2SO_4 \quad 5 \\  Zn(OH)_2 & \xrightarrow{1} & ZnSO_4 \\  & \xrightarrow{3} & Zn(HSO_4)_2 \quad 4  \end{array}  $
Вариант 2, 19	<p>1. а) Назвать следующие химические соединения и определить степень окисления всех элементов соединений: BeO, Ni(OH)<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Co(HSO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CrOHCl<sub>2</sub></p> <p>б). Написать формулы следующих химических соединений: оксид кальция, гидроксид аммония, азотистая кислота, гидрокарбонат магния.</p> <p>2. Составить реакции (1-5), расставить коэффициенты. Назвать соли, полученные по реакциям (1,2,3) и определить молярную массу соли, полученной по реакции (2).</p> $  \begin{array}{ccc}  & \xrightarrow{2} & (SnOH)_2SO_4 \quad 5 \\  Sn(OH)_2 & \xrightarrow{1} & SnSO_4 \\  & \xrightarrow{3} & Sn(HSO_4)_2 \quad 4  \end{array}  $
Вариант 3, 20	<p>1. а) Назвать следующие химические соединения и определить степень окисления всех элементов соединений: CO<sub>2</sub>, Ba(OH)<sub>2</sub>, HCl, K<sub>2</sub>S, Mg(HSO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, FeOHNO<sub>3</sub></p> <p>б) Написать формулы следующих химических соединений: оксид кальция, гидроксид кобальта (II), ортофосфат никеля (II), гидрокарбонат стронция.</p> <p>2. Составить реакции (1-5), расставить коэффициенты. Назвать соли, полученные по реакциям (1,2,3) и определить молярную массу соли, полученной по реакции (3).</p> $  \begin{array}{ccc}  & \xrightarrow{2} & (BeOH)_2SO_4 \quad 5 \\  Be(OH)_2 & \xrightarrow{1} & BeSO_4 \\  & \xrightarrow{3} & Be(HSO_4)_2 \quad 4  \end{array}  $
Вариант 4, 21	<p>1. а) Назвать следующие химические соединения и определить степень окисления всех элементов соединений: N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, NaOH, HBr, K<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, Ba(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, FeOHCl</p> <p>б). Написать формулы следующих химических соединений: оксид марганца (VII), гидроксид стронция, азотистая кислота, сульфат кобальта (II).</p> <p>2. Составить реакции (1-5), расставить коэффициенты. Назвать соли,</p>

	<p>полученные по реакциям (1,2,3) и определить молярную массу соли, полученной по реакции (2).</p> $  \begin{array}{ccc}  & \xrightarrow{2} & (FeOH)_2SO_4 \quad 5 \\  Fe(OH)_2 & \xrightarrow{1} & FeSO_4 \\  & \xrightarrow{3} & Fe(HSO_4)_2 \quad 4  \end{array}  $
Вариант 5, 22	<p>1. а) Назвать следующие химические соединения и определить степень окисления всех элементов соединений: CrO<sub>3</sub>, Fe(OH)<sub>2</sub>, HPO<sub>3</sub>, MnCl<sub>2</sub>, Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Al(OH)<sub>2</sub>NO<sub>3</sub> б) Написать формулы следующих химических соединений: оксид марганца (II), метасиликат натрия, сульфид хрома (III), гидросульфат бария.</p> <p>2. Составить реакции (1-5), расставить коэффициенты. Назвать соли, полученные по реакциям (1,2,3) и определить молярную массу соли, полученной по реакции (3).</p> $  \begin{array}{ccc}  & \xrightarrow{2} & (SrOH)_2SO_4 \quad 5 \\  Sr(OH)_2 & \xrightarrow{1} & SrSO_4 \\  & \xrightarrow{3} & Sr(HSO_4)_2 \quad 4  \end{array}  $
Вариант 6, 23	<p>1. а) Назвать следующие химические соединения и определить степень окисления всех элементов соединений: Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AgOH, HF, NiS, (CuOH)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, LiHCO<sub>3</sub> б) Написать формулы следующих химических соединений: оксид азота (V), гидроксид никеля (II), гидроортофосфат стронция, нитрат дигидроксоалюминия.</p> <p>2. Составить реакции (1-5), расставить коэффициенты. Назвать соли, полученные по реакциям (1,2,3) и определить молярную массу соли, полученной по реакции (2).</p> $  \begin{array}{ccc}  & \xrightarrow{2} & (MgOH)_2SO_4 \quad 5 \\  Mg(OH)_2 & \xrightarrow{1} & MgSO_4 \\  & \xrightarrow{3} & Mg(HSO_4)_2 \quad 4  \end{array}  $
Вариант 7, 24	<p>1. а) Назвать следующие химические соединения и определить степень окисления всех элементов соединений: As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cr(OH)<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, CuOHNO<sub>3</sub> б) Написать формулы следующих химических соединений: оксид калия, гидроксид марганца (II), хлорид гидроксобария, гидрокарбонат стронция.</p> <p>2. Составить реакции (1-5), расставить коэффициенты. Назвать соли, полученные по реакциям (1,2,3) и определить молярную массу соли, полученной по реакции (3).</p> $  \begin{array}{ccc}  & \xrightarrow{2} & (NiOH)_2SO_4 \quad 5 \\  Ni(OH)_2 & \xrightarrow{1} & NiSO_4 \\  & \xrightarrow{3} & Ni(HSO_4)_2 \quad 4  \end{array}  $
Вариант 8, 25	<p>1. а) Назвать следующие химические соединения и определить степень окисления всех элементов соединений: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co(OH)<sub>2</sub>, HNO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, KHSO<sub>3</sub>, (ZnOH)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> б) Написать формулы следующих химических соединений:</p>

	<p>оксид хлора (III), сероводородная кислота, нитрат железа (III), гидрокарбонат бария.</p> <p>2. Составить реакции (1-5), расставить коэффициенты. Назвать соли, полученные по реакциям (1,2,3) и определить молярную массу соли, полученной по реакции (3).</p> $\begin{array}{l} \xrightarrow{2} (ZnOH)_2SO_4 \quad 5 \\ Zn(OH)_2 \xrightarrow{1} ZnSO_4 \\ \xrightarrow{3} Zn(HSO_4)_2 \quad 4 \end{array}$
Вариант 9, 26	<p>1. а) Назвать следующие химические соединения и определить степень окисления всех элементов соединений: CrO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, Zn(OH)<sub>2</sub>, CoOHNO<sub>3</sub>, Fe(HSO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> б) Написать формулы следующих химических соединений: оксид марганца (IV), гидроксид марганца (II), карбонат калия, гидросульфат натрия.</p> <p>2. Составить реакции (1-5), расставить коэффициенты. Назвать соли, полученные по реакциям (1,2,3) и определить молярную массу соли, полученной по реакции (2).</p> $\begin{array}{l} \xrightarrow{2} (FeOH)_2SO_4 \quad 5 \\ Fe(OH)_2 \xrightarrow{1} FeSO_4 \\ \xrightarrow{3} Fe(HSO_4)_2 \quad 4 \end{array}$
Вариант 10, 27	<p>1. а) Назвать следующие химические соединения и определить степень окисления всех элементов соединений: FeO, CsOH, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NiSO<sub>4</sub>, KHS, AlOH(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> б) Написать формулы следующих химических соединений: оксид хлора (VII), гидроксид железа (II), хлорид аммония, сульфат гидроксомеди (II).</p> <p>2. Составить реакции (1-5), расставить коэффициенты. Назвать соли, полученные по реакциям (1,2,3) и определить молярную массу соли, полученной по реакции (3).</p> $\begin{array}{l} \xrightarrow{2} (ZnOH)_2SO_4 \quad 5 \\ Zn(OH)_2 \xrightarrow{1} ZnSO_4 \\ \xrightarrow{3} Zn(HSO_4)_2 \quad 4 \end{array}$
Вариант 11, 28	<p>1. а) Назвать следующие химические соединения и определить степень окисления всех элементов соединений: BeO, Ni(OH)<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Co(HSO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CrOHCl<sub>2</sub> б). Написать формулы следующих химических соединений: оксид кальция, гидроксид аммония, азотистая кислота, гидрокарбонат магния.</p> <p>2. Составить реакции (1-5), расставить коэффициенты. Назвать соли, полученные по реакциям (1,2,3) и определить молярную массу соли, полученной по реакции (2).</p> $\begin{array}{l} \xrightarrow{2} (SnOH)_2SO_4 \quad 5 \\ Sn(OH)_2 \xrightarrow{1} SnSO_4 \\ \xrightarrow{3} Sn(HSO_4)_2 \quad 4 \end{array}$
Вариант 12, 29	<p>1. а) Назвать следующие химические соединения и определить степень окисления всех элементов соединений: CO<sub>2</sub>, Ba(OH)<sub>2</sub>, HCl, K<sub>2</sub>S, Mg(HSO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, FeOHNO<sub>3</sub> б) Написать формулы следующих химических соединений:</p>

	<p>оксид кальция, гидроксид кобальта (II), ортофосфат никеля (II), гидрокарбонат стронция.</p> <p>2. Составить реакции (1-5), расставить коэффициенты. Назвать соли, полученные по реакциям (1,2,3) и определить молярную массу соли, полученной по реакции (3).</p> $  \begin{array}{l}  \xrightarrow{2} (BeOH)_2SO_4 \quad 5 \\  Be(OH)_2 \xrightarrow{1} BeSO_4 \quad \swarrow \searrow \\  \xrightarrow{3} Be(HSO_4)_2 \quad 4  \end{array}  $
<p>Вариант 13, 30</p>	<p>1. а) Назвать следующие химические соединения и определить степень окисления всех элементов соединений:  <math>N_2O_5</math>, <math>NaOH</math>, <math>HBr</math>, <math>K_2SO_3</math>, <math>Ba(HCO_3)_2</math>, <math>FeOHCl</math></p> <p>б). Написать формулы следующих химических соединений:  оксид марганца (VII), гидроксид стронция, азотистая кислота, сульфат кобальта (II).</p> <p>2. Составить реакции (1-5), расставить коэффициенты. Назвать соли, полученные по реакциям (1,2,3) и определить молярную массу соли, полученной по реакции (2).</p> $  \begin{array}{l}  \xrightarrow{2} (FeOH)_2SO_4 \quad 5 \\  Fe(OH)_2 \xrightarrow{1} FeSO_4 \quad \swarrow \searrow \\  \xrightarrow{3} Fe(HSO_4)_2 \quad 4  \end{array}  $
<p>Вариант 14, 31</p>	<p>1. а) Назвать следующие химические соединения и определить степень окисления всех элементов соединений:  <math>CrO_3</math>, <math>Fe(OH)_2</math>, <math>HPO_3</math>, <math>MnCl_2</math>, <math>Ca(HCO_3)_2</math>, <math>Al(OH)_2NO_3</math></p> <p>б) Написать формулы следующих химических соединений:  оксид марганца (II), метасиликат натрия, сульфид хрома (III), гидросульфат бария.</p> <p>2. Составить реакции (1-5), расставить коэффициенты. Назвать соли, полученные по реакциям (1,2,3) и определить молярную массу соли, полученной по реакции (3).</p> $  \begin{array}{l}  \xrightarrow{2} (SrOH)_2SO_4 \quad 5 \\  Sr(OH)_2 \xrightarrow{1} SrSO_4 \quad \swarrow \searrow \\  \xrightarrow{3} Sr(HSO_4)_2 \quad 4  \end{array}  $
<p>Вариант 15, 32</p>	<p>1. а) Назвать следующие химические соединения и определить степень окисления всех элементов соединений:  <math>As_2O_5</math>, <math>Cr(OH)_3</math>, <math>H_2SO_3</math>, <math>Al_2S_3</math>, <math>NaN_2PO_4</math>, <math>CuOHNO_3</math></p> <p>б) Написать формулы следующих химических соединений:  оксид калия, гидроксид марганца (II), хлорид гидроксобария, гидрокарбонат стронция.</p> <p>2. Составить реакции (1-5), расставить коэффициенты. Назвать соли, полученные по реакциям (1,2,3) и определить молярную массу соли, полученной по реакции (3).</p> $  \begin{array}{l}  \xrightarrow{2} (NiOH)_2SO_4 \quad 5 \\  Ni(OH)_2 \xrightarrow{1} NiSO_4 \quad \swarrow \searrow \\  \xrightarrow{3} Ni(HSO_4)_2 \quad 4  \end{array}  $
<p>Вариант 16,</p>	<p>1. а) Назвать следующие химические соединения и определить степень окисления всех элементов соединений:</p>

33	<p><math>\text{Al}_2\text{O}_3</math>, <math>\text{Co}(\text{OH})_2</math>, <math>\text{HNO}_2</math>, <math>\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3</math>, <math>\text{KHSO}_3</math>, <math>(\text{ZnOH})_2\text{SO}_4</math></p> <p>б) Написать формулы следующих химических соединений: оксид хлора (III), сероводородная кислота, нитрат железа (III), гидрокарбонат бария.</p> <p>2. Составить реакции (1-5), расставить коэффициенты. Назвать соли, полученные по реакциям (1,2,3) и определить молярную массу соли, полученной по реакции (3).</p> $\begin{array}{ccc} & \xrightarrow{2} & (\text{ZnOH})_2\text{SO}_4 \quad 5 \\ \text{Zn}(\text{OH})_2 & \xrightarrow{1} & \text{ZnSO}_4 \\ & \xrightarrow{3} & \text{Zn}(\text{HSO}_4)_2 \quad 4 \end{array}$
Вариант 17, 34	<p>1. а) Назвать следующие химические соединения и определить степень окисления всех элементов соединений: <math>\text{FeO}</math>, <math>\text{CsOH}</math>, <math>\text{H}_2\text{CO}_3</math>, <math>\text{NiSO}_4</math>, <math>\text{KHS}</math>, <math>\text{AlOH}(\text{NO}_3)_2</math></p> <p>б) Написать формулы следующих химических соединений: оксид хлора (VII), гидроксид железа (II), хлорид аммония, сульфат гидроксомеди (II).</p> <p>2. Составить реакции (1-5), расставить коэффициенты. Назвать соли, полученные по реакциям (1,2,3) и определить молярную массу соли, полученной по реакции (3).</p> $\begin{array}{ccc} & \xrightarrow{2} & (\text{ZnOH})_2\text{SO}_4 \quad 5 \\ \text{Zn}(\text{OH})_2 & \xrightarrow{1} & \text{ZnSO}_4 \\ & \xrightarrow{3} & \text{Zn}(\text{HSO}_4)_2 \quad 4 \end{array}$
Вариант 35	<p>1. а) Назвать следующие химические соединения и определить степень окисления всех элементов соединений: <math>\text{BeO}</math>, <math>\text{Ni}(\text{OH})_2</math>, <math>\text{H}_3\text{PO}_4</math>, <math>\text{Fe}(\text{NO}_3)_3</math>, <math>\text{Co}(\text{HSO}_3)_2</math>, <math>\text{CrOHCl}_2</math></p> <p>б). Написать формулы следующих химических соединений: оксид кальция, гидроксид аммония, азотистая кислота, гидрокарбонат магния.</p> <p>2. Составить реакции (1-5), расставить коэффициенты. Назвать соли, полученные по реакциям (1,2,3) и определить молярную массу соли, полученной по реакции (2).</p> $\begin{array}{ccc} & \xrightarrow{2} & (\text{SnOH})_2\text{SO}_4 \quad 5 \\ \text{Sn}(\text{OH})_2 & \xrightarrow{1} & \text{SnSO}_4 \\ & \xrightarrow{3} & \text{Sn}(\text{HSO}_4)_2 \quad 4 \end{array}$

#### 4.2. Домашнее задание по теме: «Способы выражения состава раствора»

Вариант 1, 18	<p>1. Определить молярность вещества в водном растворе, если в 150 г раствора содержится 14 г гидроксида натрия.</p> <p>2. Определить титр раствора вещества, если в 70 см<sup>3</sup> раствора содержится 0,1 моль сульфида калия.</p> <p>3. Определить молярную долю растворенного вещества в 4,5%-ном водном растворе сульфата натрия.</p>
Вариант 2, 19	<p>1. Определить массу гидроксида калия, содержащуюся в 513 г 0,55 М водного раствора гидроксида калия плотностью 1,0257 г/см<sup>3</sup>.</p> <p>2. Сколько граммов нитрата натрия потребуется для приготовления 300 см<sup>3</sup> 6% -ного</p>

	<p>раствора плотностью 1,05 г/см<sup>3</sup>?</p> <p>3. Определить молярность вещества в растворе, если в 150 г водного раствора содержится 15,2 г нитрата кальция.</p>
Вариант 3, 20	<p>1. Определить титр раствора вещества, если в 150 см<sup>3</sup> раствора содержится 0,02 моль гидроксида натрия.</p> <p>2. Определить молярную долю растворенного вещества в 10%-ном водном растворе бромида калия.</p> <p>3. Определить массу серной кислоты, содержащуюся в 520 г 0,64 М водного раствора серной кислоты плотностью 1,0385 г/см<sup>3</sup>.</p>
Вариант 4, 21	<p>1. Определить молярность вещества в растворе, если в 200 г водного раствора содержится 14,8 г нитрата магния.</p> <p>2. Определить титр раствора вещества, если в 100 см<sup>3</sup> раствора содержится 0,01 моль хлороводородной кислоты.</p> <p>Определить молярную долю растворенного вещества в 15 % - ном водном растворе нитрита натрия.</p>
Вариант 5, 22	<p>1. Определить молярность вещества в растворе, если в 250 г водного раствора содержится 15,2 г нитрата кальция.</p> <p>2. Сколько граммов нитрата натрия потребуется для приготовления 300 см<sup>3</sup> 6% -ного раствора плотностью 1,05 г/см<sup>3</sup>?</p> <p>3. Определить массу гидроксида калия, содержащуюся в 513 г 0,55 М водного раствора гидроксида калия плотностью 1,0257 г/см<sup>3</sup>.</p>
Вариант 6, 23	<p>1. Определить молярность вещества в водном растворе, если в 150 г раствора содержится 14 г гидроксида натрия.</p> <p>2. Определить титр раствора вещества, если в 70 см<sup>3</sup> раствора содержится 0,1 моль сульфида калия.</p> <p>3. Определить молярную долю растворенного вещества в 4,5%-ном водном растворе сульфата натрия.</p>
Вариант 7, 24	<p>1. Определить массу гидроксида калия, содержащуюся в 513 г 0,55 М водного раствора гидроксида калия плотностью 1,0257 г/см<sup>3</sup>.</p> <p>2. Сколько граммов нитрата натрия потребуется для приготовления 300 см<sup>3</sup> 6% -ного раствора плотностью 1,05 г/см<sup>3</sup>?</p> <p>3. Определить молярность вещества в растворе, если в 150 г водного раствора содержится 15,2 г нитрата кальция.</p>
Вариант 8, 25	<p>1. Определить титр раствора вещества, если в 150 см<sup>3</sup> раствора содержится 0,02 моль гидроксида натрия.</p> <p>2. Определить молярную долю растворенного вещества в 10%-ном водном растворе бромида калия.</p> <p>3. Определить массу серной кислоты, содержащуюся в 520 г 0,64 М водного раствора серной кислоты плотностью 1,0385 г/см<sup>3</sup>.</p>
Вариант 9, 26	<p>1. Определить молярность вещества в растворе, если в 200 г водного раствора содержится 14,8 г нитрата магния.</p> <p>2. Определить титр раствора вещества, если в 100 см<sup>3</sup> раствора содержится 0,01 моль хлороводородной кислоты.</p> <p>3. Определить молярную долю растворенного вещества в 15 % - ном водном растворе нитрита натрия.</p>
Вариант 10, 27	<p>1. Определить молярность вещества в растворе, если в 250 г водного раствора содержится 15,2 г нитрата кальция.</p> <p>2. Сколько граммов нитрата натрия потребуется для приготовления 300 см<sup>3</sup> 6% -ного раствора плотностью 1,05 г/см<sup>3</sup>?</p> <p>3. Определить массу гидроксида калия, содержащуюся в 513 г 0,55 М водного раствора гидроксида калия плотностью 1,0257 г/см<sup>3</sup>.</p>
Вариант 11, 28	<p>1. Определить молярность вещества в водном растворе, если в 150 г раствора содержится 14 г гидроксида натрия.</p> <p>2. Определить титр раствора вещества, если в 70 см<sup>3</sup> раствора содержится 0,1 моль сульфида калия.</p> <p>3. Определить молярную долю растворенного вещества в 4,5%-ном водном растворе</p>

	сульфата натрия.
Вариант 12, 29	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Определить массу гидроксида калия, содержащуюся в 513 г 0,55 М водного раствора гидроксида калия плотностью 1,0257 г/см<sup>3</sup>.</li> <li>2. Сколько граммов нитрата натрия потребуется для приготовления 300 см<sup>3</sup> 6% -ного раствора плотностью 1,05 г/см<sup>3</sup>?</li> <li>3. Определить молярность вещества в растворе, если в 150 г водного раствора содержится 15,2 г нитрата кальция.</li> </ol>
Вариант 13, 30	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Определить титр раствора вещества, если в 150 см<sup>3</sup> раствора содержится 0,02 моль гидроксида натрия.</li> <li>2. Определить молярную долю растворенного вещества в 10%-ном водном растворе бромида калия.</li> <li>3. Определить массу серной кислоты, содержащуюся в 520 г 0,64 М водного раствора серной кислоты плотностью 1,0385 г/см<sup>3</sup>.</li> </ol>
Вариант 14, 31	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Определить молярность вещества в растворе, если в 200 г водного раствора содержится 14,8 г нитрата магния.</li> <li>2. Определить титр раствора вещества, если в 100 см<sup>3</sup> раствора содержится 0,01 моль хлороводородной кислоты.</li> <li>3. Определить молярную долю растворенного вещества в 15 % - ном водном растворе нитрита натрия.</li> </ol>
Вариант 15, 32	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Определить молярность вещества в растворе, если в 250 г водного раствора содержится 15,2 г нитрата кальция.</li> <li>2. Сколько граммов нитрата натрия потребуется для приготовления 300 см<sup>3</sup> 6% -ного раствора плотностью 1,05 г/см<sup>3</sup>?</li> <li>3. Определить массу гидроксида калия, содержащуюся в 513 г 0,55 М водного раствора гидроксида калия плотностью 1,0257 г/см<sup>3</sup>.</li> </ol>
Вариант 16, 33	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Определить молярность вещества в водном растворе, если в 150 г раствора содержится 14 г гидроксида натрия.</li> <li>2. Определить титр раствора вещества, если в 70 см<sup>3</sup> раствора содержится 0,1 моль сульфида калия.</li> <li>3. Определить молярную долю растворенного вещества в 4,5%-ном водном растворе сульфата натрия.</li> </ol>
Вариант 17, 34	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Определить молярность вещества в водном растворе, если в 150 г раствора содержится 14 г гидроксида натрия.</li> <li>2. Определить титр раствора вещества, если в 70 см<sup>3</sup> раствора содержится 0,1 моль сульфида калия.</li> <li>3. Определить молярную долю растворенного вещества в 4,5%-ном водном растворе сульфата натрия.</li> </ol>
Вариант 35	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Определить массу гидроксида калия, содержащуюся в 513 г 0,55 М водного раствора гидроксида калия плотностью 1,0257 г/см<sup>3</sup>.</li> <li>2. Сколько граммов нитрата натрия потребуется для приготовления 300 см<sup>3</sup> 6% -ного раствора плотностью 1,05 г/см<sup>3</sup>?</li> <li>3. Определить молярность вещества в растворе, если в 150 г водного раствора содержится 15,2 г нитрата кальция.</li> </ol>

#### 4.3. Домашнее задание по теме: «Энергетика химических реакций»

Вариант 1, 18	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Рассчитать значения стандартных энтальпии и энтропии химической реакции:  <math display="block">2\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{к})} + 6\text{SO}_{2(\text{г})} + 3\text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_{3(\text{к})}</math> </li> <li>2. Стандартная энтальпия реакции сгорания этилового спирта (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) равна (-1367) кДж/моль. Написать термохимическое уравнения сгорания этилового спирта и</li> </ol>
------------------	--

	<p>вычислить стандартную энтальпию его образования. Можно ли восстановить водородом оксид кальция и оксид железа (III) до металлов при стандартных условиях? Ответ подтвердить расчетом <math>\Delta G_{r,298}^{\circ}</math> по значениям <math>\Delta G_{f,298}^{\circ}</math> (В).</p>
Вариант 2, 19	<p>1. Рассчитать значения стандартных энтальпии и энтропии химической реакции: <math>2\text{CuO}_{(к)} + 4\text{NO}_{2(г)} + \text{O}_{2(г)} = 2\text{Cu}(\text{NO}_3)_{2(к)}</math></p> <p>2. Стандартная энтальпия реакции сгорания глицерина (<math>\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3</math>) равна (-1661 кДж/моль). Написать термохимическое уравнение сгорания глицерина и вычислить стандартную энтальпию его образования.</p> <p>3. Можно ли восстановить алюминием оксид ванадия (V) и оксид хрома (III) до металлов при стандартных условиях? Ответ подтвердить расчетом <math>\Delta G_{r,298}^{\circ}</math> по значениям <math>\Delta G_{f,298}^{\circ}</math> (В).</p>
Вариант 3, 20	<p>1. Рассчитать значения стандартных энтальпии и энтропии химической реакции: <math>4\text{NO}_{2(г)} + \text{O}_{2(г)} + 6\text{H}_2\text{O}_{(ж)} = 4\text{HNO}_3_{(ж)}</math></p> <p>2. Стандартная энтальпия реакции сгорания ацетона (<math>\text{C}_3\text{H}_6\text{O}</math>) равна (-1830 кДж/моль). Написать термохимическое уравнение сгорания ацетона и вычислить стандартную энтальпию его образования.</p> <p>3. Можно ли восстановить оксидом углерода (II) оксид магния и оксид титана (IV) до металлов при стандартных условиях? Ответ подтвердить расчетом <math>\Delta G_{r,298}^{\circ}</math> по значениям <math>\Delta G_{f,298}^{\circ}</math> (В).</p>
Вариант 4, 21	<p>1. Рассчитать значения стандартных энтальпии и энтропии химической реакции: <math>2\text{PbO}_{(к)} + \text{O}_{2(г)} + 4\text{NO}_{2(г)} = 2\text{Pb}(\text{NO}_3)_{2(к)}</math></p> <p>2. Стандартная энтальпия реакции сгорания метилового спирта (<math>\text{CH}_3\text{OH}</math>) равна (-720 кДж/моль). Написать термохимическое уравнение сгорания метилового спирта и вычислить стандартную энтальпию его образования.</p> <p>3. Можно ли восстановить магнием хлорид титана (IV) и хлорид алюминия до металлов при стандартных условиях? Ответ подтвердить расчетом <math>\Delta G_{r,298}^{\circ}</math> по значениям <math>\Delta G_{f,298}^{\circ}</math> (В).</p>
Вариант 5, 22	<p>1. Рассчитать значения стандартных энтальпии и энтропии химической реакции: <math>2\text{Mg}(\text{NO}_3)_{2(к)} = 2\text{MgO}_{(к)} + 4\text{NO}_{2(г)} + \text{O}_{2(г)}</math></p> <p>2. Стандартная энтальпия реакции сгорания глюкозы (<math>\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6</math>) равна (-2817 кДж/моль). Написать термохимическое уравнение сгорания глюкозы и вычислить стандартную энтальпию ее образования.</p> <p>3. Можно ли восстановить водородом оксид цинка и оксид свинца (II) до металлов при стандартных условиях? Ответ подтвердить расчетом <math>\Delta G_{r,298}^{\circ}</math> по значениям <math>\Delta G_{f,298}^{\circ}</math> (В).</p>
Вариант 6, 23	<p>1. Рассчитать значения стандартных энтальпии и энтропии химической реакции: <math>2\text{PbS}_{(к)} + 3\text{O}_{2(г)} = 2\text{PbO}_{(к)} + 2\text{SO}_{2(г)}</math></p> <p>2. Стандартная энтальпия реакции сгорания ацетона (<math>\text{C}_3\text{H}_6\text{O}</math>) равна (-1830 кДж/моль). Написать термохимическое уравнение сгорания ацетона и вычислить стандартную энтальпию его образования.</p> <p>3. Можно ли восстановить оксидом углерода (II) оксид магния и оксид титана (IV) до</p>

	металлов при стандартных условиях? Ответ подтвердить расчетом $\Delta G_{r,298}^{\circ}$ по значениям $\Delta G_{f,298}^{\circ}$ (В).
Вариант 7, 24	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Рассчитать значения стандартных энтальпии и энтропии химической реакции: <math>2Al_2O_{3(k)} + 6SO_{2(r)} + 3O_{2(r)} = 2Al_2(SO_4)_{3(k)}</math></li> <li>2. Стандартная энтальпия реакции сгорания этилового спирта (<math>C_2H_5OH</math>) равна (-1367) кДж/моль. Написать термохимическое уравнение сгорания этилового спирта и вычислить стандартную энтальпию его образования.</li> <li>3. Можно ли восстановить водородом оксид кальция и оксид железа (III) до металлов при стандартных условиях? Ответ подтвердить расчетом <math>\Delta G_{r,298}^{\circ}</math> по значениям <math>\Delta G_{f,298}^{\circ}</math> (В).</li> </ol>
Вариант 8, 25	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Рассчитать значения стандартных энтальпии и энтропии химической реакции: <math>2CuO_{(k)} + 4NO_{2(r)} + O_{2(r)} = 2Cu(NO_3)_{2(k)}</math></li> <li>2. Стандартная энтальпия реакции сгорания глицерина (<math>C_3H_8O_3</math>) равна (-1661 кДж/моль). Написать термохимическое уравнение сгорания глицерина и вычислить стандартную энтальпию его образования.</li> <li>3. Можно ли восстановить алюминием оксид ванадия (V) и оксид хрома (III) до металлов при стандартных условиях? Ответ подтвердить расчетом <math>\Delta G_{r,298}^{\circ}</math> по значениям <math>\Delta G_{f,298}^{\circ}</math> (В).</li> </ol>
Вариант 9, 26	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Рассчитать значения стандартных энтальпии и энтропии химической реакции: <math>2PbO_{(k)} + O_{2(r)} + 4NO_{2(r)} = 2Pb(NO_3)_{2(k)}</math></li> <li>2. Стандартная энтальпия реакции сгорания метилового спирта (<math>CH_3OH</math>) равна (-720 кДж/моль). Написать термохимическое уравнение сгорания метилового спирта и вычислить стандартную энтальпию его образования.</li> <li>3. Можно ли восстановить магнием хлорид титана (IV) и хлорид алюминия до металлов при стандартных условиях? Ответ подтвердить расчетом <math>\Delta G_{r,298}^{\circ}</math> по значениям <math>\Delta G_{f,298}^{\circ}</math> (В).</li> </ol>
Вариант 10, 27	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Рассчитать значения стандартных энтальпии и энтропии химической реакции: <math>2Mg(NO_3)_{2(k)} = 2MgO_{(k)} + 4NO_{2(r)} + O_{2(r)}</math></li> <li>2. Стандартная энтальпия реакции сгорания глюкозы (<math>C_6H_{12}O_6</math>) равна (-2817 кДж/моль). Написать термохимическое уравнение сгорания глюкозы и вычислить стандартную энтальпию ее образования.</li> <li>3. Можно ли восстановить водородом оксид цинка и оксид свинца (II) до металлов при стандартных условиях? Ответ подтвердить расчетом <math>\Delta G_{r,298}^{\circ}</math> по значениям <math>\Delta G_{f,298}^{\circ}</math> (В)</li> </ol>
Вариант 11, 28	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Рассчитать значения стандартных энтальпии и энтропии химической реакции: <math>2PbS_{(k)} + 3O_{2(r)} = 2PbO_{(k)} + 2SO_{2(r)}</math></li> <li>2. Стандартная энтальпия реакции сгорания ацетона (<math>C_3H_6O</math>) равна (-1830 кДж/моль). Написать термохимическое уравнение сгорания ацетона и вычислить стандартную энтальпию его образования.</li> <li>3. Можно ли восстановить оксидом углерода (II) оксид магния и оксид титана (IV) до металлов при стандартных условиях? Ответ подтвердить расчетом <math>\Delta G_{r,298}^{\circ}</math> по</li> </ol>

	значениям $\Delta G_{f,298}^{\circ}$ (В) .
Вариант 12, 29	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Рассчитать значения стандартных энтальпии и энтропии химической реакции:  <math>2Al_2O_{3(к)} + 6SO_{2(г)} + 3O_{2(г)} = 2Al_2(SO_4)_{3(к)}</math></li> <li>2. Стандартная энтальпия реакции сгорания этилового спирта (<math>C_2H_5OH</math>) равна (-1367) кДж/моль. Написать термохимическое уравнения сгорания этилового спирта и вычислить стандартную энтальпию его образования.</li> <li>3. Можно ли восстановить водородом оксид кальция и оксид железа (III) до металлов при стандартных условиях? Ответ подтвердить расчетом <math>\Delta G_{r,298}^{\circ}</math> по значениям <math>\Delta G_{f,298}^{\circ}</math> (В) .</li> </ol>
Вариант 13, 30	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Рассчитать значения стандартных энтальпии и энтропии химической реакции:  <math>2CuO_{(к)} + 4NO_{2(г)} + O_{2(г)} = 2Cu(NO_3)_{2(к)}</math></li> <li>2. Стандартная энтальпия реакции сгорания глицерина (<math>C_3H_8O_3</math>) равна (-1661 кДж/моль). Написать термохимическое уравнение сгорания глицерина и вычислить стандартную энтальпию его образования.</li> <li>3. Можно ли восстановить алюминием оксид ванадия (V) и оксид хрома (III) до металлов при стандартных условиях? Ответ подтвердить расчетом <math>\Delta G_{r,298}^{\circ}</math> по значениям <math>\Delta G_{f,298}^{\circ}</math> (В) .</li> </ol>
Вариант 14, 31	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Рассчитать значения стандартных энтальпии и энтропии химической реакции:  <math>2PbO_{(к)} + O_{2(г)} + 4NO_{2(г)} = 2Pb(NO_3)_{2(к)}</math></li> <li>2. Стандартная энтальпия реакции сгорания метилового спирта (<math>CH_3OH</math>) равна (-720 кДж/моль). Написать термохимическое уравнение сгорания метилового спирта и вычислить стандартную энтальпию его образования.</li> <li>3. Можно ли восстановить магнием хлорид титана (IV) и хлорид алюминия до металлов при стандартных условиях? Ответ подтвердить расчетом <math>\Delta G_{r,298}^{\circ}</math> по значениям <math>\Delta G_{f,298}^{\circ}</math> (В) .</li> </ol>
Вариант 15, 32	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Рассчитать значения стандартных энтальпии и энтропии химической реакции:  <math>2Mg(NO_3)_{2(к)} = 2MgO_{(к)} + 4NO_{2(г)} + O_{2(г)}</math></li> <li>2. Стандартная энтальпия реакции сгорания глюкозы (<math>C_6H_{12}O_6</math>) равна (-2817 кДж/моль). Написать термохимическое уравнение сгорания глюкозы и вычислить стандартную энтальпию ее образования.</li> <li>3. Можно ли восстановить водородом оксид цинка и оксид свинца (II) до металлов при стандартных условиях? Ответ подтвердить расчетом <math>\Delta G_{r,298}^{\circ}</math> по значениям <math>\Delta G_{f,298}^{\circ}</math> (В) .</li> </ol>
Вариант 16, 33	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Рассчитать значения стандартных энтальпии и энтропии химической реакции:  <math>2PbS_{(к)} + 3O_{2(г)} = 2PbO_{(к)} + 2SO_{2(г)}</math></li> <li>2. Стандартная энтальпия реакции сгорания ацетона (<math>C_3H_6O</math>) равна (-1830 кДж/моль). Написать термохимическое уравнение сгорания ацетона и вычислить стандартную энтальпию его образования.</li> <li>3. Можно ли восстановить оксидом углерода (II) оксид магния и оксид титана (IV) до металлов при стандартных условиях? Ответ подтвердить расчетом <math>\Delta G_{r,298}^{\circ}</math> по значениям <math>\Delta G_{f,298}^{\circ}</math> (В) .</li> </ol>
Вариант 17, 34	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Рассчитать значения стандартных энтальпии и энтропии химической реакции:  <math>2Al_2O_{3(к)} + 6SO_{2(г)} + 3O_{2(г)} = 2Al_2(SO_4)_{3(к)}</math></li> <li>2. Стандартная энтальпия реакции сгорания этилового спирта (<math>C_2H_5OH</math>) равна (-1367) кДж/моль. Написать термохимическое уравнения сгорания этилового</li> </ol>

	<p>спирта и вычислить стандартную энтальпию его образования.</p> <p>3. Можно ли восстановить водородом оксид кальция и оксид железа (III) до металлов при стандартных условиях? Ответ подтвердить расчетом <math>\Delta G_{r,298}^{\circ}</math> по значениям <math>\Delta G_{f,298}^{\circ}</math> (В).</p>
Вариант 35	<p>1. Рассчитать значения стандартных энтальпии и энтропии химической реакции:  <math>2\text{CuO}_{(к)} + 4\text{NO}_{2(г)} + \text{O}_{2(г)} = 2\text{Cu}(\text{NO}_3)_{2(к)}</math></p> <p>2. Стандартная энтальпия реакции сгорания глицерина (<math>\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3</math>) равна (-1661 кДж/моль). Написать термохимическое уравнение сгорания глицерина и вычислить стандартную энтальпию его образования.</p> <p>3. Можно ли восстановить алюминием оксид ванадия (V) и оксид хрома (III) до металлов при стандартных условиях? Ответ подтвердить расчетом <math>\Delta G_{r,298}^{\circ}</math> по значениям <math>\Delta G_{f,298}^{\circ}</math> (В).</p>

#### 4.4. Домашнее задание по теме: «Коллигативные свойства растворов»

Вариант 1, 18	<p>1. Вычислить температуру кипения водного раствора, содержащего 0,2 моль глюкозы (<math>\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6</math>) в 800 г раствора.  <math>\mathfrak{E}_T^{\text{H}_2\text{O}} = 0,52 \text{ кг}\cdot\text{К/моль}</math></p> <p>2. Определить осмотическое давление 1%-ного раствора хлорида алюминия при <math>18^{\circ}\text{C}</math>. Плотность раствора равна <math>1,010 \text{ г/см}^3</math>. Кажущаяся степень диссоциации хлорида алюминия равна 0,9.</p>
Вариант 2, 19	<p>1. В 90 г воды содержится 3,5 г неэлектролита. Раствор обладает при <math>25^{\circ}\text{C}</math> осмотическим давлением, равным 633,7 кПа. Определить молярную массу неэлектролита. Плотность раствора равна <math>1,031 \text{ г/см}^3</math>.</p> <p>2. Определить давление насыщенного пара над 0,07М раствором сульфата железа (II) (<math>\rho_{\text{р-ра}} = 1,008 \text{ г/см}^3</math>) при 291К, если давление насыщенного пара над водой при этой температуре равно 1,705 кПа. Кажущаяся степень диссоциации сульфата железа (II) равна 0,7.</p>
Вариант 3, 20	<p>1. Определить давление насыщенного пара над 2,0%-ным водным раствором карбамида <math>\text{CO}(\text{NH}_2)_2</math> при 373К, если давление насыщенного пара над водой при этой же температуре равно 101,325 кПа.</p> <p>2. Определить кажущуюся степень диссоциации соли, если водный раствор карбоната натрия с массовой долей 0,26% кристаллизуется (замерзает) при температуре <math>(-0,10^{\circ}\text{C})</math>. <math>\mathfrak{K}_T^{\text{H}_2\text{O}} = 1,86 \text{ кг}\cdot\text{К/моль}</math>.</p>
Вариант 4, 21	<p>1. Вычислить температуру замерзания водного раствора, содержащего 0,05 моль глюкозы (<math>\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6</math>) в 400 г раствора. <math>\mathfrak{K}_T^{\text{H}_2\text{O}} = 1,86 \text{ кг}\cdot\text{К/моль}</math>.</p> <p>2. Определить осмотическое давление 2%-ного водного раствора хлорида натрия при <math>32^{\circ}\text{C}</math>. Плотность раствора равна <math>1,015 \text{ г/см}^3</math>. Кажущаяся степень диссоциации хлорида натрия равна 0,85.</p>
Вариант 5, 22	<p>1. В 300 г воды содержится 8,2 г неэлектролита. Раствор обладает при <math>27^{\circ}\text{C}</math> осмотическим давлением равным 223,0 кПа. Определить молярную массу неэлектролита. Плотность раствора равна <math>1,015 \text{ г/см}^3</math>.</p> <p>2. Определить давление насыщенного пара над 0,08М раствором хлорида никеля</p>

	(II) ( $\rho_{\text{p-ра}} = 1,008 \text{ г/см}^3$ ) при 291К, если давление насыщенного пара над водой при этой температуре равно 2,064 кПа. Кажущаяся степень диссоциации хлорида никеля равна 0,8.
Вариант 6, 23	1. Определить давление насыщенного пара над 5,0%-ным водным раствором глицерина ( $\text{C}_3 \text{H}_8\text{O}_3$ ) при 373К, если давление насыщенного пара над водой при этой же температуре равно 101,325 кПа. 2. Определить кажущуюся степень диссоциации соли, если водный раствор хлорида кальция с массовой долей 1,2 % кристаллизуется (замерзает) при температуре $(-0,57^\circ\text{C})$ . $K_T^{\text{H}_2\text{O}} = 1,86 \text{ кг}\cdot\text{K/моль}$
Вариант 7, 24	1. Вычислить температуру кипения водного раствора, содержащего 0,1 моль глюкозы ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) в 700 г раствора. $\Delta T^{\text{H}_2\text{O}} = 0,52 \text{ кг}\cdot\text{K/моль}$ 2. Определить осмотическое давление 2,0%-ного раствора нитрата калия при $25^\circ\text{C}$ . Плотность раствора равна $1,009 \text{ г/см}^3$ . Кажущаяся степень диссоциации нитрата калия равна 0,9.
Вариант 8, 25	1. В 500 г воды содержится 2 г неэлектролита. Раствор обладает при $0^\circ\text{C}$ осмотическим давлением, равным 51 кПа. Определить молярную массу неэлектролита. Плотность раствора равна $1,015 \text{ г/см}^3$ . 2. Определить давление насыщенного пара над 0,09М раствором нитрата алюминия ( $\rho_{\text{p-ра}} = 1,014 \text{ г/см}^3$ ) при 291К, если давление насыщенного пара над водой при этой температуре равно 2,062 кПа. Кажущаяся степень диссоциации нитрата алюминия равна 0,75.
Вариант 9, 26	1. Определить давление насыщенного пара над 6,0%-ным водным раствором глюкозы ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) при 373К, если давление насыщенного пара над водой при этой же температуре равно 101,325 кПа. 2. Определить кажущуюся степень диссоциации соли, если водный раствор иодида калия с массовой долей 1,5 % кристаллизуется (замерзает) при температуре $(-0,32^\circ\text{C})$ . $K_T^{\text{H}_2\text{O}} = 1,86 \text{ кг}\cdot\text{K/моль}$
Вариант 10, 27	1. Вычислить температуру замерзания водного раствора, содержащего 0,2 моль глицерина ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ ) в 500г раствора. $K_T^{\text{H}_2\text{O}} = 1,86 \text{ кг}\cdot\text{K/моль}$ 2. Определить осмотическое давление 2,0%-ного раствора хлорида калия при 298К. Плотность раствора равна $1,009 \text{ г/см}^3$ . Кажущаяся степень диссоциации хлорида калия равна 0,9.
Вариант 11, 28	1. В 500 г воды содержится 6 г неэлектролита. Раствор обладает при $5^\circ\text{C}$ осмотическим давлением, равным 195,2 кПа. Определить молярную массу неэлектролита. Плотность раствора равна $1,015 \text{ г/см}^3$ . 2. Определить давление насыщенного пара над 0,06М раствором сульфата меди (II) ( $\rho_{\text{p-ра}} = 1,009 \text{ г/см}^3$ ) при 293К, если давление насыщенного пара над водой при этой температуре равно 2,337 кПа. Кажущаяся степень диссоциации сульфата меди равна 0,7.
Вариант 12, 29	1. Определить давление насыщенного пара над 10,0%-ным водным раствором сахарозы ( $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ) при 373К, если давление насыщенного пара над водой при этой же температуре равно 101,325 кПа. 2. Определить кажущуюся степень диссоциации соли, если водный раствор карбоната натрия с массовой долей 0,52 % кристаллизуется (замерзает) при температуре $(-0,26^\circ\text{C})$ . $K_T^{\text{H}_2\text{O}} = 1,86 \text{ кг}\cdot\text{K/моль}$

Вариант 13,  30	1. Вычислить температуру кипения водного раствора, содержащего 0,03 моль сахарозы ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ ) в 800 г раствора. $\Delta_T^{H_2O} = 0,52 \text{ кг}\cdot\text{К/моль}$ . 2. Определить осмотическое давление 1%-ного раствора хлорида алюминия при $15^\circ\text{C}$ . Плотность раствора равна $1,010 \text{ г/см}^3$ . Кажущаяся степень диссоциации хлорида алюминия равна 0,9.
Вариант 14,  31	1. В 450 г воды содержится 5 г неэлектролита. Раствор обладает при $20^\circ\text{C}$ осмотическим давлением, равным 228,7 кПа. Определить молярную массу неэлектролита. Плотность раствора равна $1,012 \text{ г/см}^3$ . 2. Определить давление насыщенного пара над 0,08М раствором хлорида алюминия ( $\rho_{p-ра} = 1,007 \text{ г/см}^3$ ) при 288К, если давление насыщенного пара над водой при этой температуре равно 1,705 кПа. Кажущаяся степень диссоциации хлорида алюминия равна 0,8.
Вариант 15,  32	1. Определить давление насыщенного пара над 4,0%-ным водным раствором карбамида $CO(NH_2)_2$ при 373К, если давление насыщенного пара над водой при этой же температуре равно 101,325 кПа. 2. Определить кажущуюся степень диссоциации соли, если водный раствор бромида меди (II) с массовой долей 1,5 % кристаллизуется (замерзает) при температуре $(-0,318^\circ\text{C})$ . $K_T^{H_2O} = 1,86 \text{ кг}\cdot\text{К/моль}$
Вариант 16,  33	1. Вычислить температуру замерзания водного раствора, содержащего 0,5 моль бутанола ( $C_4H_9OH$ ) в 900 г раствора. $K_T^{H_2O} = 1,86 \text{ кг}\cdot\text{К/моль}$ . 2. Определить осмотическое давление 2,0%-ного раствора хлорида кальция при 293К. Плотность раствора равна $1,015 \text{ г/см}^3$ . Кажущаяся степень диссоциации хлорида кальция равна 0,75.
Вариант 17,  34	1. Вычислить температуру кипения водного раствора, содержащего 0,2 моль глюкозы ( $C_6H_{12}O_6$ ) в 800 г раствора. $\Delta_T^{H_2O} = 0,52 \text{ кг}\cdot\text{К/моль}$ 2. Определить осмотическое давление 2,0%-ного раствора нитрата калия при $25^\circ\text{C}$ . Плотность раствора равна $1,009 \text{ г/см}^3$ . Кажущаяся степень диссоциации нитрата калия равна 0,9.

#### 4.5. Домашнее задание по теме: «Растворы сильных и слабых электролитов»

Вариант 1,  18	1. Вычислить pH 0,1 М водного раствора уксусной кислоты ( $CH_3COOH$ ). 2. Рассчитать pH раствора, полученного смешением $20 \text{ см}^3$ 0,1М раствора HCl, $15 \text{ см}^3$ 0,3М раствора NaOH и $20 \text{ см}^3$ воды.
Вариант 2,  19	1. Определить произведение растворимости $PbBr_2$ , если его растворимость в воде при $25^\circ\text{C}$ равна $1,32 \cdot 10^{-2}$ моль/л. 2. Вычислить pH 0,01М водного раствора HF, содержащего, кроме того, 0,002 моль/л NaF.
Вариант 3, 20	1. Вычислить pH следующих водных растворов: а) 0,04М $HNO_3$ ; б) 0,5М LiOH. 2. Определить, образуется ли осадок, если смешано $150 \text{ см}^3$ 0,01М водного раствора хлорида кальция и $250 \text{ см}^3$ 0,002М водного раствора сульфата натрия.
Вариант 4,	1. Вычислить pH 0,2 М водного раствора муравьиной кислоты ( $HCOOH$ ). 2. Рассчитать pH раствора, полученного смешением $35 \text{ см}^3$ 0,3М раствора HCl,

21	20 см <sup>3</sup> 0,5М раствора NaOH и 10 см <sup>3</sup> воды.
Вариант 5, 22	1. Определить произведение растворимости Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , если его растворимость в воде при 25 <sup>0</sup> С равна 1,62·10 <sup>-2</sup> моль/л. 2. Вычислить pH 0,01М водного раствора HCOOH, содержащего, кроме того, 0,02 моль/л HCOONa.
Вариант 6, 23	1. Вычислить pH следующих водных растворов: а) 0,02М HI; б) 0,05М NaOH. 2. Определить, образуется ли осадок, если смешано 100 см <sup>3</sup> 0,01М водного раствора хлорида бария и 300 см <sup>3</sup> 0,02М водного раствора сульфата натрия.
Вариант 7, 24	1. Вычислить pH 0,01 М водного раствора бромноватистой кислоты (HOBr). 2. Рассчитать pH раствора, полученного смешением 15 см <sup>3</sup> 0,15М раствора HCl, 25 см <sup>3</sup> 0,1М раствора NaOH и 25 см <sup>3</sup> воды.
Вариант 8, 25	1. Определить произведение растворимости SrF <sub>2</sub> , если его растворимость в воде при 25 <sup>0</sup> С равна 0,85·10 <sup>-3</sup> моль/л. 2. Вычислить pH 0,1М раствора CH <sub>3</sub> COOH, содержащего, кроме того, 0,02моль/л CH <sub>3</sub> COONa.
Вариант 9, 26	1. Вычислить pH следующих водных растворов: а) 0,05М HClO <sub>4</sub> ; б) 0,03М RbOH. 2. Определить, образуется ли осадок, если смешано 200 см <sup>3</sup> 0,01М водного раствора нитрата свинца и 300 см <sup>3</sup> 0,02М водного раствора сульфата натрия.
Вариант 10, 27	1. Вычислить pH 0,1М раствора азотистой кислоты (HNO <sub>2</sub> ). 2. Рассчитать pH раствора, полученного смешением 15 см <sup>3</sup> 0,3М раствора HCl, 25 см <sup>3</sup> 0,2М раствора NaOH и 20 см <sup>3</sup> воды.
Вариант 11, 28	1. Определить произведение растворимости CaF <sub>2</sub> , если его растворимость в воде при 25 <sup>0</sup> С равна 2,05·10 <sup>-4</sup> моль/л. 2. Вычислить pH 0,2М раствора HCN, содержащего кроме того 0,01 моль/л KCN.
Вариант 12, 29	1. Вычислить pH следующих водных растворов: а) 0,04М HCl; б) 0,05М KOH. 2. Определить образуется ли осадок, если смешано 300 см <sup>3</sup> 0,001М водного раствора хлорида кальция и 400 см <sup>3</sup> 0,02М водного раствора сульфата натрия.
Вариант 13, 30	1. Вычислить pH 0,2М раствора фтороводородной кислоты (HF). 2. Рассчитать pH раствора, полученного смешением 30 см <sup>3</sup> 0,3М раствора HCl, 35 см <sup>3</sup> 0,2М раствора NaOH и 20 см <sup>3</sup> воды.
Вариант 14, 31	1. Определить произведение растворимости PbI <sub>2</sub> , если его растворимость в воде при 25 <sup>0</sup> С равна 1,26·10 <sup>-3</sup> моль/л. 2. Вычислить pH 0,02М раствора HF, содержащего кроме того 0,01 моль/л NaF.
Вариант 15, 32	1. Вычислить pH следующих водных растворов: а) 0,05М HBr; б) 0,03М KOH. 2. Определить, образуется ли осадок, если смешано 200 см <sup>3</sup> 0,001М водного раствора хлорида кальция и 400 см <sup>3</sup> 0,02М водного раствора карбонат натрия.
Вариант 16,	1. Вычислить pH 0,02 М водного раствора хлорноватистой кислоты (HOCl). 2. Рассчитать pH раствора, полученного смешением 20 см <sup>3</sup> 0,1М раствора HCl,

33	15 см <sup>3</sup> 0,3М раствора NaOH и 25 см <sup>3</sup> воды.
Вариант 17,  34	1. Вычислить pH 0,1 М водного раствора уксусной кислоты (CH <sub>3</sub> COOH). 2. Рассчитать pH раствора, полученного смешением 15 см <sup>3</sup> 0,15М раствора HCl, 25 см <sup>3</sup> 0,1М раствора NaOH и 25 см <sup>3</sup> воды.

#### 4.6. Домашнее задание по теме: «Гальванические элементы. Коррозия металлов»

Вариант 1,  18	1. Алюминиевый электрод погружен в $1 \cdot 10^{-3}$ М раствор нитрата алюминия. Вычислить значение потенциала алюминиевого электрода. 2. Составить схему ГЭ, в котором протекает химическая реакция $2Ag^0 + Hg^{2+} = 2Ag^+ + Hg^0$ . Написать уравнения электродных процессов. На основании стандартных значений энергий Гиббса образования ионов $\Delta G_{f,298}^0 (Me^{n+})$ рассчитать стандартное напряжение ГЭ и константу равновесия реакции при 298К. $\Delta G_{f,298}^0 (Ag^+) = 77,11$ кДж/моль; $\Delta G_{f,298}^0 (Hg^{2+}) = 164,77$ кДж/моль
Вариант 2,  19	1. 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. 2. Составить схему коррозионного ГЭ, возникающего при контакте кадмиевой пластины площадью 25 см <sup>2</sup> с никелевой в растворе серной кислоты (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ). Написать уравнения электродных процессов и суммарной реакции процесса коррозии. Вычислить объемный и весовой показатели коррозии, если за 40 мин в процесс коррозии выделяется 3 см <sup>3</sup> водорода (н.у).
Вариант 3,  20	1. Составить схему коррозионного гальванического элемента, возникающего при контакте меди с оловом в растворе хлороводородной кислоты (HCl). Написать уравнения электродных процессов и суммарной реакции процесса коррозии. 2. Составить схему гальванического элемента (ГЭ), образованного железным электродом, погруженным в 1 М раствор нитрата железа (II), и кадмиевым электродом, погруженным в $1 \cdot 10^{-3}$ М раствор нитрата кадмия. Рассчитать напряжение ГЭ, написать уравнения электродных процессов и суммарной токообразующей реакции.
Вариант 4,  21	1. Потенциал медного электрода, погруженного в раствор сульфата меди (II) равен (+0,35В). Вычислить концентрацию ионов меди в растворе. 2. Составить схему ГЭ, в котором протекает химическая реакция $Fe^0 + Cd^{2+} = Fe^{2+} + Cd^0$ . Написать уравнения электродных процессов. На основании стандартных значений энергий Гиббса образования ионов $\Delta G_{f,298}^0 (Me^{n+})$ рассчитать стандартное напряжение ГЭ и константу равновесия реакции при 298К. $\Delta G_{f,298}^0 (Cd^{2+}) = -77,7$ кДж/моль; $\Delta G_{f,298}^0 (Fe^{2+}) = -84,94$ кДж/моль
Вариант 5,  22	1. 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. 2. Составить схему коррозионного ГЭ, возникающего при контакте кобальтовой пластины площадью 30 см <sup>2</sup> со свинцовой в растворе хлороводородной кислоты (HCl). Написать уравнения электродных процессов и суммарной реакции процесса коррозии. Вычислить весовой и глубинный показатели коррозии, если за 45 мин.

	<p>потеря массы корродируемого металла составляет 0,004г. Плотность кобальта равна 8,84 г/см<sup>3</sup>.</p>
<p>Вариант 6, 23</p>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Составить схему коррозионного гальванического элемента, возникающего в атмосферных условиях (H<sub>2</sub>O + O<sub>2</sub>) при контакте магния с железом. Написать уравнения электродных процессов и суммарной реакции процесса коррозии.</li> <li>2. Составить схему гальванического элемента (ГЭ), образованного кобальтовым электродом, погруженным в 1 М раствор хлорида кобальта (II), и никелевым электродом, погруженным в 1·10<sup>-2</sup> М раствор хлорида никеля (II). Рассчитать напряжение ГЭ, написать уравнения электродных процессов и суммарной токообразующей реакции.</li> </ol>
<p>Вариант 7, 24</p>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Цинковый электрод погружен в 1·10<sup>-2</sup>М раствор хлорида цинка. Вычислить значение потенциала цинкового электрода.</li> <li>2. Составить схему ГЭ, в котором протекает химическая реакция Fe<sup>0</sup> + Co<sup>2+</sup> = Fe<sup>2+</sup> + Co<sup>0</sup>. Написать уравнения электродных процессов. На основании стандартных значений энергий Гиббса образования ионов ΔG<sub>f,298</sub><sup>0</sup> (Me<sup>n+</sup>) рассчитать стандартное напряжение ГЭ и константу равновесия реакции при 298К. ΔG<sub>f,298</sub><sup>0</sup> (Co<sup>2+</sup>) = -51,5 кДж/моль; ΔG<sub>f,298</sub><sup>0</sup> (Fe<sup>2+</sup>) = -84,94 кДж/моль</li> </ol>
<p>Вариант 8, 25</p>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 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.</li> <li>2. Составить схему коррозионного ГЭ, возникающего при контакте магниевой пластины площадью 20 см<sup>2</sup> с никелевой в растворе серной кислоты (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Написать уравнения электродных процессов и суммарной реакции процесса коррозии. Вычислить объемный и весовой показатели коррозии, если за 40 мин. в процессе коррозии выделяется 4 см<sup>3</sup> водорода (н.у.)</li> </ol>
<p>Вариант 9, 26</p>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Составить схему коррозионного гальванического элемента, возникающего при контакте серебра с цинком в растворе разбавленной серной кислоты с кислородом (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + O<sub>2</sub>). Написать уравнения электродных процессов и суммарной реакции процесса коррозии.</li> <li>2. Составить схему гальванического элемента (ГЭ), образованного оловянным электродом, погруженным в 1 М раствор хлорида олова (II) и свинцовым электродом, погруженным в 1·10<sup>-3</sup> М раствор хлорида свинца (II). Рассчитать напряжение ГЭ, написать уравнения электродных процессов и суммарной токообразующей реакции.</li> </ol>
<p>Вариант 10, 27</p>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Потенциал свинцового электрода, погруженного в раствор нитрата свинца (II) равен (-0,12В). Вычислить концентрацию ионов свинца в растворе.</li> <li>2. Составить схему ГЭ, в котором протекает химическая реакция Cd<sup>0</sup> + Ni<sup>2+</sup> = Cd<sup>2+</sup> + Ni<sup>0</sup>. Написать уравнения электродных процессов. На основании стандартных значений энергий Гиббса образования ионов ΔG<sub>f,298</sub><sup>0</sup> (Me<sup>n+</sup>) рассчитать стандартное напряжение ГЭ и константу равновесия реакции при 298К. ΔG<sub>f,298</sub><sup>0</sup> (Cd<sup>2+</sup>) = - 77,74 кДж/моль; ΔG<sub>f,298</sub><sup>0</sup> (Ni<sup>2+</sup>) = -64,4 кДж/моль</li> </ol>
<p>Вариант 11, 28</p>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 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.</li> <li>2. Составить схему коррозионного ГЭ, возникающего при контакте железной пластины с цинковой площадью 40 см<sup>2</sup> в растворе хлороводородной кислоты (HCl). Написать уравнения электродных процессов и суммарной реакции процесса коррозии. Вычислить весовой и глубинный показатели коррозии, если за 90 мин. потеря массы корродируемого металла составляет 0,05г. Плотность цинка равна 7,1 г/см<sup>3</sup>.</li> </ol>

Вариант 12, 29	<p>1. Составить схему коррозионного гальванического элемента, возникающего при контакте железа с кадмием в растворе разбавленной серной кислоты (<math>H_2SO_4</math>). Написать уравнения электродных процессов и суммарной реакции.</p> <p>2. Составить схему гальванического элемента (ГЭ), образованного висмутовым электродом, погруженным в <math>1 \cdot 10^{-2}</math> М раствор нитрата висмута (III), и электродом, изготовленным из сурьмы, погруженным в 1 М раствор нитрата сурьмы (III). Рассчитать напряжение ГЭ, написать уравнения электродных процессов и суммарной токообразующей реакции.</p>
Вариант 13, 30	<p>1. Хромовый электрод погружен в 0,05 М раствор сульфата хрома (III). Вычислить значение потенциала хромового электрода.</p> <p>2. Составить схему ГЭ, в котором протекает химическая реакция <math>Cd^0 + Co^{2+} = Cd^{2+} + Co^0</math>. Написать уравнения электродных процессов. На основании стандартных значений энергий Гиббса образования ионов <math>\Delta G_{f,298}^0 (Me^{n+})</math> рассчитать стандартное напряжение ГЭ и константу равновесия реакции при 298К. <math>\Delta G_{f,298}^0 (Cd^{2+}) = -77,74</math> кДж/моль; <math>\Delta G_{f,298}^0 (Co^{2+}) = -51,5</math> кДж/моль</p>
Вариант 14, 31	<p>1. Составить две схемы гальванических элементов (ГЭ), в одной из которых свинец служил бы катодом, а в другой – анодом. Для одной из них написать уравнения электродных процессов и суммарной токообразующей реакции. Вычислить значение стандартного напряжения ГЭ.</p> <p>2. Составить схему коррозионного ГЭ, возникающего при контакте никелевой пластины площадью <math>50 \text{ см}^2</math> с медной в растворе серной кислоты (<math>H_2SO_4</math>). Написать уравнения электродных процессов и суммарной реакции процесса коррозии. Вычислить объемный и весовой показатели коррозии, если за 40 мин. в процессе коррозии выделяется <math>6 \text{ см}^3</math> водорода (н.у.)</p>
Вариант 15, 32	<p>1. Составить схему коррозионного гальванического элемента, возникающего в атмосферных условиях (<math>H_2O + O_2</math>) при контакте кобальта с цинком. Написать уравнения электродных процессов и суммарной реакции процесса коррозии.</p> <p>2. Составить схему гальванического элемента (ГЭ), образованного цинковым электродом, погруженным в 1 М раствор сульфата цинка, и хромовым электродом, погруженным в <math>5 \cdot 10^{-4}</math> М раствор сульфата хрома (III). Рассчитать напряжение ГЭ, написать уравнения электродных процессов и суммарной токообразующей реакции.</p>
Вариант 16, 33	<p>1. Магниевый электрод погружен в <math>1 \cdot 10^{-3}</math> М раствор сульфата магния. Вычислить значение потенциала магниевое электрода.</p> <p>2. Составить схему коррозионного ГЭ, возникающего при контакте цинковой пластины площадью <math>20 \text{ см}^2</math> с кобальтовой в растворе хлороводородной кислоты (HCl). Написать уравнения электродных процессов и суммарной реакции процесса коррозии. Вычислить объемный и весовой показатели коррозии, если за 90 мин в процессе коррозии выделилось <math>4 \text{ см}^3</math> водорода (н.у).</p>
Вариант 17, 34	<p>1. Алюминиевый электрод погружен в <math>1 \cdot 10^{-3}</math> М раствор нитрата алюминия. Вычислить значение потенциала алюминиевого электрода.</p> <p>2. Составить схему ГЭ, в котором протекает химическая реакция <math>Fe^0 + Co^{2+} = Fe^{2+} + Co^0</math>. Написать уравнения электродных процессов. На основании стандартных значений энергий Гиббса образования ионов <math>\Delta G_{f,298}^0 (Me^{n+})</math> рассчитать стандартное напряжение ГЭ и константу равновесия реакции при 298К. <math>\Delta G_{f,298}^0 (Co^{2+}) = -51,5</math> кДж/моль; <math>\Delta G_{f,298}^0 (Fe^{2+}) = -84,94</math> кДж/моль</p>

## 5.ВАРИАНТЫ ЗАДАЧ ПРЕДЛАБОРАТОРНОГО КОНТРОЛЯ

### 5.1. Классы неорганических соединений

#### 1

А) 1. Назвать следующие химические соединения и определить степень окисления всех элементов соединений:

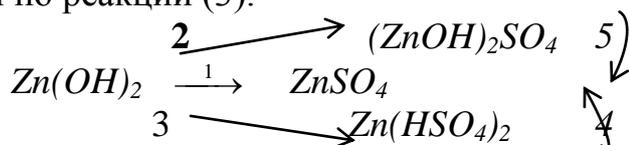


2. Написать формулы следующих химических соединений:  
оксид хлора (VII), гидроксид железа (II), хлорид аммония, сульфат гидроксомеди (II).

1. В) Определить состав смеси (% масс.), содержащий карбонат кальция (26 г) и оксид кальция, если после прокаливании этой смеси полученный продукт вступил в реакцию с ортофосфорной кислотой и образовалось 110 г ортофосфата кальция. Составить уравнения реакций.

#### 2

А) Составить реакции (1-5), расставить коэффициенты. Назвать соли, полученные по реакциям (1,2,3) и определить молярную массу соли, полученной по реакции (3).



2. В) Определить количество моль воды в формуле кристаллогидрата  $\text{MgSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , если в результате прокаливании его масса изменилась от 0,74 до 0,36г. Определить объем ( $\text{см}^3$ ) выделившейся парообразной воды при  $180^\circ\text{C}$  и давлении 98,5 кПа.

#### 3

А) 1. Назвать следующие химические соединения и определить степень окисления всех элементов соединений:



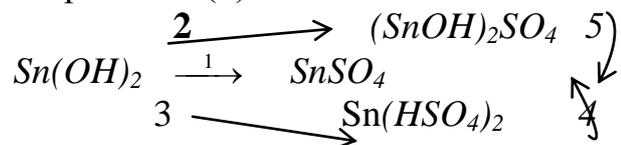
2. Написать формулы следующих химических соединений:

оксид кальция, гидроксид аммония, азотистая кислота, гидрокарбонат магния.

3. В) При взаимодействии 1,4 г технического карбоната натрия с  $\text{HCl}$  выделилось  $300\text{см}^3$   $\text{CO}_2$ , собранного над водным раствором  $\text{NaHCO}_3$  и измеренного при температуре 293К и давлении 747 мм рт.ст. Давление паров воды при 293К равно 17,54мм рт.ст. Определить содержание  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в техническом карбонате натрия в процентах.

#### 4

А) Составить реакции (1-5), расставить коэффициенты. Назвать соли, полученные по реакциям (1,2,3) и определить молярную массу соли, полученной по реакции (2).



4. В) Определить состав смеси (% масс.), содержащий карбонат стронция (66 г) и оксид стронция, если после прокаливания этой смеси полученный продукт вступил в реакцию с ортофосфорной кислотой и образовалось 300 г ортофосфата стронция. Составить уравнения реакций.

#### 5

А) 1. Назвать следующие химические соединения и определить степень окисления всех элементов соединений:

$\text{CO}_2$ ,  $\text{Ba(OH)}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{K}_2\text{S}$ ,  $\text{Mg(HSO}_3)_2$ ,  $\text{FeOHNO}_3$

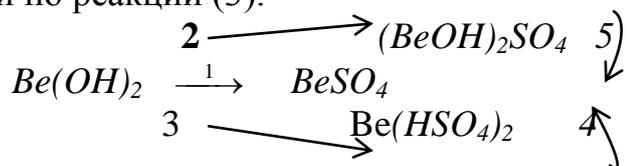
2. Написать формулы следующих химических соединений:

оксид кальция, гидроксид кобальта (II), ортофосфат никеля (II), гидрокарбонат стронция.

5. В) Определить количество моль воды в формуле кристаллогидрата  $\text{CuSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , если в результате прокаливания его масса изменилась от 1,4 до 0,9г. Определить объем ( $\text{см}^3$ ) выделившейся парообразной воды при  $200^\circ\text{C}$  и давлении 95,6 кПа.

#### 6

А) Составить реакции (1-5), расставить коэффициенты. Назвать соли, полученные по реакциям (1,2,3) и определить молярную массу соли, полученной по реакции (3).



6. В) При взаимодействии 1,3 г технического карбоната магния с  $\text{HCl}$  выделилось  $350\text{см}^3 \text{CO}_2$ , собранного надводным раствором  $\text{NaHCO}_3$  и измеренного при температуре 298 К и давлении 763,76 мм рт.ст. Давление паров воды при 298К равно 23,76 мм рт.ст. Определить содержание  $\text{MgCO}_3$  в техническом карбонате магния в процентах.

#### 7

А) 1. Назвать следующие химические соединения и определить степень окисления всех элементов соединений:

$\text{N}_2\text{O}_5$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{Ba(HCO}_3)_2$ ,  $\text{FeOHCl}$

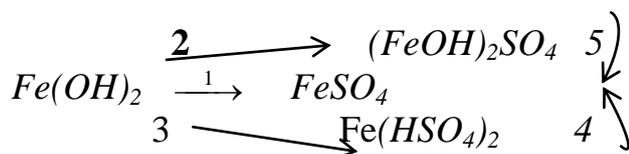
2. Написать формулы следующих химических соединений:

оксид марганца (VII), гидроксид стронция, азотистая кислота, сульфат кобальта (II).

7. В) Определить состав смеси (% масс.), содержащий карбонат цинка (40 г) и оксид цинка, если после прокаливания этой смеси полученный продукт вступил в реакцию с ортофосфорной кислотой и образовалось 200 г ортофосфата цинка. Составить уравнения реакций.

### 8

А. Составить реакции (1-5), расставить коэффициенты. Назвать соли, полученные по реакциям (1,2,3) и определить молярную массу соли, полученной по реакции (2).



8. В) Определить количество моль воды в формуле кристаллогидрата  $CaSO_4 \cdot nH_2O$ , если в результате прокаливания его масса изменилась от 0,76 до 0,6 г. Определить объем ( $cm^3$ ) выделившейся парообразной воды при  $180^\circ C$  и давлении 99,2 кПа.

### 9

А) 1. Назвать следующие химические соединения и определить степень окисления всех элементов соединений:

$CrO_3$ ,  $Fe(OH)_2$ ,  $HPO_3$ ,  $MnCl_2$ ,  $Ca(HCO_3)_2$ ,  $Al(OH)_2NO_3$

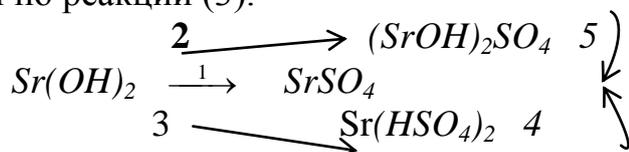
2. Написать формулы следующих химических соединений:

оксид марганца (II), метасиликат натрия, сульфид хрома (III), гидросульфат бария.

9. В) При взаимодействии 3,5 г технического карбоната бария с HCl выделилось  $400\text{ cm}^3$   $CO_2$ , собранного над водным раствором  $NaHCO_3$  и измеренного при температуре 283K и давлении 759,21 мм рт.ст. Давление паров воды при 283 K равно 9,21 мм рт.ст. Определить содержание  $BaCO_3$  в техническом карбонате бария в процентах.

### 10

А) Составить реакции (1-5), расставить коэффициенты. Назвать соли, полученные по реакциям (1,2,3) и определить молярную массу соли, полученной по реакции (3).



**10. В)** Определить состав смеси (% масс.), содержащий карбонат кадмия (12 г) и оксид кадмия, если после прокаливания этой смеси полученный продукт вступил в реакцию с ортофосфорной кислотой и образовалось 41 г ортофосфата кадмия. Составить уравнения реакций.

### 11

А) 1) Назвать следующие химические соединения и определить степень окисления всех элементов соединений:



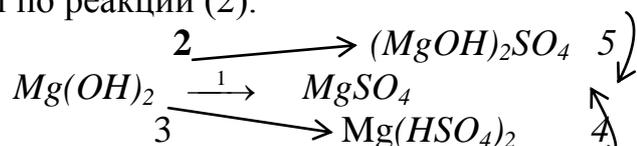
2) Написать формулы следующих химических соединений:

оксид азота (V), гидроксид никеля (II), гидроортофосфат стронция, нитрат дигидроксоалюминия.

**11. В)** Определить количество моль воды в формуле кристаллогидрата  $\text{FeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , если в результате прокаливания его масса изменилась от 1,62 г до 0,88 г. Определить объем ( $\text{см}^3$ ) выделившейся парообразной воды при  $165^\circ\text{C}$  и давлении 96,5 кПа.

### 12

А) Составить реакции (1-5), расставить коэффициенты. Назвать соли, полученные по реакциям (1,2,3) и определить молярную массу соли, полученной по реакции (2).



**12. В)** При взаимодействии 2,8 г технического карбоната стронция с  $\text{HCl}$  выделилось  $450 \text{ см}^3 \text{ CO}_2$ , собранного над водным раствором  $\text{NaHCO}_3$  и измеренного при температуре 291К и давлении 745,48 мм рт.ст. Давление паров воды при 291 К равно 15,48 мм рт.ст. Определить содержание  $\text{SrCO}_3$  в техническом карбонате стронция в процентах.

### 13

А) 1) Назвать следующие химические соединения и определить степень окисления всех элементов соединений:



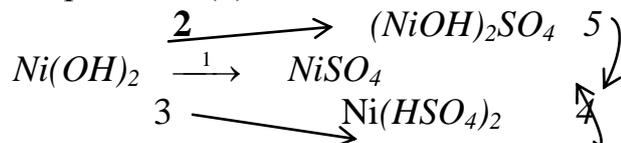
2) Написать формулы следующих химических соединений:

оксид калия, гидроксид марганца (II), хлорид гидроксобария, гидрокарбонат стронция.

**13. В)** Определить состав смеси (% масс.), содержащий карбонат свинца (13 г) и оксид свинца, если после прокаливания этой смеси полученный продукт вступил в реакцию с ортофосфорной кислотой и образовалось 50 г ортофосфата свинца. Составить уравнения реакций.

### 14

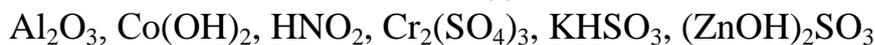
А) Составить реакции (1-5), расставить коэффициенты. Назвать соли, полученные по реакциям (1,2,3) и определить молярную массу соли, полученной по реакции (3).



14. В) Определить количество моль воды в формуле кристаллогидрата  $BeCl_2 \cdot nH_2O$ , если в результате прокаливании его масса изменилась от 0,63 г до 0,43 г. Определить объем ( $см^3$ ) выделившейся паробразной воды при  $150^{\circ}C$  и давлении 98 кПа.

### 15

А) 1) Назвать следующие химические соединения и определить степень окисления всех элементов соединений:



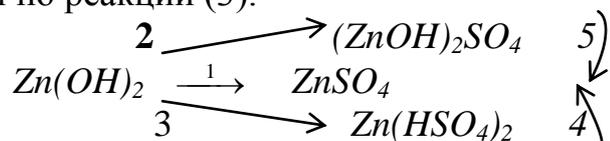
2) Написать формулы следующих химических соединений:

оксид хлора (III), сероводородная кислота, нитрат железа (III), гидрокарбонат бария.

15. В) При взаимодействии 2,2 г технического карбоната калия с HCl выделилось  $340 см^3 CO_2$ , собранного над водным раствором  $NaHCO_3$  и измеренного при температуре 293К и давлении 740 мм рт.ст. Давление паров воды при 293К равно 17,54 мм рт.ст. Определить содержание  $K_2CO_3$  в техническом карбонате калия в процентах.

### 16

А) Составить реакции (1-5), расставить коэффициенты. Назвать соли, полученные по реакциям (1,2,3) и определить молярную массу соли, полученной по реакции (3).



16. В) Определить состав смеси (% масс.), содержащий карбонат бария (7 г) и оксид бария, если после прокаливании этой смеси полученный продукт вступил в реакцию с ортофосфорной кислотой и образовалось 25 г ортофосфата бария. Составить уравнения реакций.

### 17

А) 1) Назвать следующие химические соединения и определить степень окисления всех элементов соединений:



2) Написать формулы следующих химических соединений:  
оксид марганца (IV), гидроксид марганца (II), карбонат калия, гидросульфат натрия.

17. В) При взаимодействии 3,5 г технического карбоната бария с HCl выделилось  $400 \text{ см}^3 \text{ CO}_2$ , собранного над водным раствором  $\text{NaHCO}_3$  и измеренного при температуре 283K и давлении 759,21 мм рт.ст. Давление паров воды при 283 K равно 9,21 мм рт.ст. Определить содержание  $\text{BaCO}_3$  в техническом карбонате бария в процентах.

### 5.2. Способы выражения состава раствора.

#### 1

А) Определить массу хлорида хрома (III), содержащуюся в  $500 \text{ см}^3$  0,1 н раствора хлорида хрома (III), если реакция с участием  $\text{CrCl}_3$  протекает по уравнению:  $\text{CrCl}_3 + 2\text{NaOH} = \text{Cr(OH)}_2\text{Cl} + 2\text{NaCl}$ .

1. В) Найти массы воды и кристаллогидрата  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , необходимые для приготовления 5 литров раствора, содержащего 10% (масс.) безводной соли. Плотность 10%-го раствора  $\text{CuSO}_4$  равна  $1,107 \text{ г/см}^3$ .

#### 2

А) Определить моляльность вещества в водном растворе, если в 150 г раствора содержится 14 г гидроксида натрия.

2. В) Определить объем 30%-го раствора азотной кислоты плотностью  $1,180 \text{ г/см}^3$ , необходимого для приготовления 2 л 0,1 М раствора данного вещества. Пояснить процесс приготовления раствора.

#### 3

А) Определить титр раствора вещества, если в  $70 \text{ см}^3$  раствора содержится 0,1 моль сульфида калия.

3. В) Плотность 10%-го раствора хлорида алюминия равна  $1,09 \text{ г/см}^3$ . Рассчитать: а) молярную концентрацию, б) моляльность, в) молярную долю соли в растворе.

#### 4

А) Определить молярную долю растворенного вещества в 4,5%-ном водном растворе сульфата натрия.

4. В) Найти массы воды и кристаллогидрата  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , необходимые для приготовления 1,5 литра раствора, содержащего 6% (масс.) безводной соли. Плотность 6%-го раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  равна  $1,060 \text{ г/см}^3$ .

#### 5

А) Определить массу гидроксида калия, содержащуюся в 513 г 0,55 М водного раствора гидроксида калия плотностью 1,0257 г/см<sup>3</sup>.

5. В) Определить объем 38%-го раствора хлороводородной кислоты плотностью 1,189 г/см<sup>3</sup>, необходимого для приготовления 1,3 л 2 М раствора данного вещества. Пояснить процесс приготовления раствора.

## 6

А) Сколько граммов нитрата натрия потребуется для приготовления 300 см<sup>3</sup> 6% -ного раствора плотностью 1,05 г/см<sup>3</sup>?

6. В) Плотность 10%-го водного раствора хлорида магния равна 1,084 г/см<sup>3</sup>. Рассчитать: а) молярную концентрацию, б) моляльность, в) молярную долю соли в растворе.

А) Определить массу хлорида хрома(III), содержащуюся в 800 см<sup>3</sup> 0,2 н раствора хлорида хрома(III), если реакция с участием CrCl<sub>3</sub> протекает по уравнению:  $\text{CrCl}_3 + 3\text{KOH} = \text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{KCl}$

7. В) Найти массы воды и кристаллогидрата Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O, необходимые для приготовления 1 литра раствора, содержащего 10% (масс.) безводной соли. Плотность 10%-го раствора Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> равна 1,082 г/см<sup>3</sup>.

## 8

А) Определить моляльность вещества в растворе, если в 150 г водного раствора содержится 15,2 г нитрата кальция.

8. В) Определить объем 20%-го раствора сульфита натрия плотностью 1,10 г/см<sup>3</sup>, необходимого для приготовления 0,5 л 0,1 М раствора данного вещества. Пояснить процесс приготовления раствора.

## 9

А) Определить титр раствора вещества, если в 150 см<sup>3</sup> раствора содержится 0,02 моль гидроксида натрия

9. В) Плотность 20%-го раствора серной кислоты равна 1,139 г/см<sup>3</sup>. Рассчитать: а) молярную концентрацию, б) моляльность, в) молярную долю кислоты в растворе.

## 10

А) Определить молярную долю растворенного вещества в 10%-ном водном растворе бромида калия.

**10. В)** Найти массы воды и кристаллогидрата  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , необходимые для приготовления 2 литров раствора, содержащего 4% (масс.) безводной соли. Плотность 4%-го раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  равна  $1,035 \text{ г/см}^3$ .

### 11

**А)** Определить массу серной кислоты, содержащуюся в 520 г 0,64 М водного раствора серной кислоты плотностью  $1,0385 \text{ г/см}^3$ .

**11. В)** Определить объем 20%-го раствора хлорида железа (III) плотностью  $1,182 \text{ г/см}^3$ , необходимого для приготовления 1,5 л 0,2 М раствора данного вещества. Пояснить процесс приготовления раствора.

### 12

**А)** Определить молярность вещества в растворе, если в 200 г водного раствора содержится 14,8 г нитрата магния.

**12. В)** Плотность 15%-го водного раствора сульфита натрия равна  $1,14 \text{ г/см}^3$ . Рассчитать: а) молярную концентрацию, б) молярность, в) молярную долю соли в растворе

### 13

**А)** Определить массу хлорида железа (III), содержащуюся в  $600 \text{ см}^3$  0,1 н раствора хлорида железа (III), если реакция с участием  $\text{FeCl}_3$  протекает по уравнению:  $\text{FeCl}_3 + 2\text{NaOH} = \text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl} + 2\text{NaCl}$ .

**13. В)** Найти массы воды и кристаллогидрата  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , необходимые для приготовления 3 литров раствора, содержащего 8% (масс.) безводной соли. Плотность 8%-го раствора  $\text{SnCl}_2$  равна  $1,073 \text{ г/см}^3$ .

### 14

**А)** Определить молярность вещества в растворе, если в 250 г водного раствора содержится 15,2 г нитрата кальция.

**14. В)** Определить объем 20%-го раствора серной кислоты плотностью  $1,139 \text{ г/см}^3$ , необходимого для приготовления 2 л 0,5 М раствора данного вещества. Пояснить процесс приготовления раствора.

### 15

**А)** Определить титр раствора вещества, если в  $100 \text{ см}^3$  раствора содержится 0,01 моль хлороводородной кислоты.

**15. В)** Плотность 22%-го водного раствора серной кислоты  $1,155 \text{ г/см}^3$ . Рассчитать: а) молярную концентрацию, б) молярность, в) молярную долю кислоты в растворе.

## 16

А) Определить молярную долю растворенного вещества в 15 %- ном водном растворе нитрита натрия.

**16. В)** Найти массы воды и кристаллогидрата  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , необходимые для приготовления 3 литров раствора, содержащего 10% (масс.) безводной соли. Плотность 10%-го раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  равна  $1,082 \text{ г/см}^3$ .

### 5.3. Энергетика

#### 1

А. Рассчитать значения стандартных энтальпии и энтропии химической реакции:  $2\text{Al}_2\text{O}_3(\text{к}) + 6\text{SO}_2(\text{г}) + 3\text{O}_2(\text{г}) = 2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{к})$

**1В.** При растворении в воде 6,3 г безводного  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  выделилось 628,5 Дж теплоты, а при растворении в воде 25,2 г кристаллогидрата  $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  поглотилось 4686 Дж. Определить изменение стандартной энтальпии реакции получения кристаллогидрата из безводной соли и воды.

#### 2

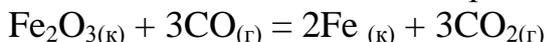
А. Стандартная энтальпия реакции сгорания этилового спирта ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) равна (-1367) кДж/моль. Написать термохимическое уравнения сгорания этилового спирта и вычислить стандартную энтальпию его образования.

#### 2

**2В.** Используя значение изменений стандартных энтальпий следующих реакций:



Вычислить изменение стандартной энтальпии реакции:



#### 3

А. Можно ли восстановить водородом оксид кальция и оксид железа (III) до металлов при стандартных условиях? Ответ подтвердить расчетом  $\Delta G_{\text{г},298}^\circ$  по значениям  $\Delta G_{\text{ф},298}^\circ$  (В).

**3В.** Найти массу этана ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ), при полном сгорании которого до  $\text{CO}_2(\text{г})$  и  $\text{H}_2\text{O}(\text{г})$  в тепловом агрегате выделяется теплота, достаточная для нагревания 5 л воды от 25 до 100°C. Мольная теплоемкость воды равна 75,3 Дж/моль·К. КПД теплового агрегата составляет 45%.

#### 4

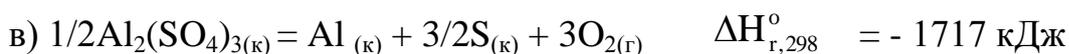
А. Рассчитать значения стандартных энтальпии и энтропии химической реакции:  $2\text{CuO}_{(к)} + 4\text{NO}_{2(г)} + \text{O}_{2(г)} = 2\text{Cu}(\text{NO}_3)_{2(к)}$

4В. При растворении в воде 13,6 г безводного  $\text{BaCl}_2$  выделилось 685 Дж теплоты, а при растворении в воде 12 г кристаллогидрата  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  поглотилось 990 Дж. Определить изменение стандартной энтальпии реакции получения кристаллогидрата из безводной соли и воды.

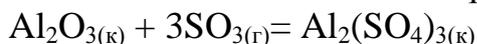
#### 5

А. Стандартная энтальпия реакции сгорания глицерина ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ ) равна (-1661 кДж/моль). Написать термохимическое уравнение сгорания глицерина и вычислить стандартную энтальпию его образования.

5В. Используя значение изменений стандартных энтальпий следующих реакций:



Вычислить изменение стандартной энтальпии реакции:



#### 6

А. Можно ли восстановить алюминием оксид ванадия (V) и оксид хрома (III) до металлов при стандартных условиях? Ответ подтвердить расчетом  $\Delta G_{г,298}^{\circ}$  по значениям  $\Delta G_{ф,298}^{\circ}$  (В).

6В. Найти массу ацетилена ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ), при полном сгорании которого до  $\text{CO}_{2(г)}$  и  $\text{H}_2\text{O}_{(г)}$  в тепловом агрегате выделяется теплота, достаточная для нагревания 10 л воды от температуры 20 до 50°C. Мольную теплоемкость воды принять равной 75,3 Дж/моль·К. КПД теплового агрегата составляет 40%.

#### 7

А. Рассчитать значения стандартных энтальпии и энтропии химической реакции:  $4\text{NO}_{2(г)} + \text{O}_{2(г)} + 6\text{H}_2\text{O}_{(ж)} = 4\text{HNO}_{3(ж)}$

7В. При растворении в воде 10 г безводного  $\text{CuSO}_4$  выделилось 4171 Дж теплоты, а при растворении в воде 5 г кристаллогидрата ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) поглотилось 234,8 Дж. Определить изменение стандартной энтальпии реакции получения кристаллогидрата из безводной соли и воды.

## 8

**А.** Стандартная энтальпия реакции сгорания ацетона ( $C_3H_6O$ ) равна (-1830 кДж/моль). Написать термохимическое уравнение сгорания ацетона и вычислить стандартную энтальпию его образования.

**8В.** Используя значение изменений стандартных энтальпий следующих реакций:



Вычислить изменение стандартной энтальпии образования  $Ca(OH)_2$  из простых веществ.

## 9

**А.** Можно ли восстановить оксидом углерода (II) оксид магния и оксид титана (IV) до металлов при стандартных условиях? Ответ подтвердить расчетом  $\Delta G_{г,298}^{\circ}$  по значениям  $\Delta G_{ф,298}^{\circ}$  (В).

**9В.** Найти массу этилена ( $C_2H_4$ ), при полном сгорании которого до  $CO_{2(г)}$  и  $H_2O_{(г)}$  в тепловом агрегате выделяется теплота, достаточная для нагревания 50 л воды от температуры 20 до 80°C. Мольная теплоемкость воды равна 75,3 Дж/моль·К. КПД теплового агрегата составляет 47%.

## 10

**А.** Рассчитать значения стандартных энтальпии и энтропии химической реакции:  $2PbO_{(к)} + O_{2(г)} + 4NO_{2(г)} = 2Pb(NO_3)_{2(к)}$

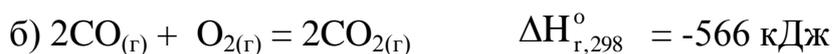
**10В.** При растворении в воде 10,1 г безводного  $Na_2HPO_4$  выделилось 1681 Дж теплоты, а при растворении 10,3 г кристаллогидрата ( $Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$ ) поглотилось 1867 Дж. Определить изменение стандартной энтальпии реакции получения кристаллогидрата из безводной соли и воды.

## 11

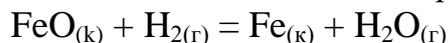
**А.** Стандартная энтальпия реакции сгорания метилового спирта ( $CH_3OH$ ) равна (-720 кДж/моль). Написать термохимическое уравнение сгорания метилового спирта и вычислить стандартную энтальпию его образования.

**11В.** Используя значение изменений стандартных энтальпий следующих реакций:





Вычислить изменение стандартной энтальпии реакции:



## 12

**А.** Можно ли восстановить магнием хлорид титана (IV) и хлорид алюминия до металлов при стандартных условиях? Ответ подтвердить расчетом  $\Delta G_{г,298}^{\circ}$  по значениям  $\Delta G_{ф,298}^{\circ}$  (В).

**12В.** Найти массу метана ( $\text{CH}_4$ ), при полном сгорании которого выделяется теплота, достаточная для нагревания 100 л воды от 15 до 100°C. Мольная теплоемкость воды равна 75,3 Дж/моль·К. КПД теплового агрегата составляет 42%.

## 13

**А.** Рассчитать значения стандартных энтальпии и энтропии химической реакции:  $2\text{Mg}(\text{NO}_3)_{2(к)} = 2\text{MgO}_{(к)} + 4\text{NO}_{2(г)} + \text{O}_{2(г)}$

**13В.** При растворении в воде 5 г безводного  $\text{ZnSO}_4$ , выделилось 2400 Дж теплоты, а при растворении в воде 10 г кристаллогидрата ( $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) поглотилось 147 Дж. Определить изменение стандартной энтальпии реакции получения кристаллогидрата из безводной соли и воды.

## 14

**А.** Стандартная энтальпия реакции сгорания глюкозы ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) равна (-2817 кДж/моль). Написать термохимическое уравнение сгорания глюкозы и вычислить стандартную энтальпию ее образования.

**14В.** Используя значение изменений стандартных энтальпий следующих реакций:



Вычислить изменение стандартной энтальпии образования  $\text{CaCO}_{3(к)}$  из простых веществ.

## 15

**А.** Можно ли восстановить водородом оксид цинка и оксид свинца (II) до металлов при стандартных условиях? Ответ подтвердить расчетом  $\Delta G_{г,298}^{\circ}$  по значениям  $\Delta G_{ф,298}^{\circ}$  (В).

**15B.** Найти массу этана ( $C_2H_6$ ), при полной сгорании которого до  $CO_{2(g)}$  и  $H_2O_{(g)}$  в тепловом агрегате выделяется теплота, достаточная для нагревания 15 л воды от 20 до  $100^\circ C$ . Мольная теплоемкость воды равна  $75,3 \text{ Дж/моль}\cdot K$ . КПД теплового агрегата составляет 45%.

## 16

**A.** Рассчитать значения стандартных энтальпии и энтропии химической реакции:  $2PbS_{(к)} + 3O_{2(г)} = 2PbO_{(к)} + 2SO_{2(г)}$

**16B.** При растворении в воде 6,3 г безводного  $Na_2SO_3$  выделилось 628,5 Дж теплоты, а при растворении в воде 25,2 г кристаллогидрата  $Na_2SO_3\cdot 7H_2O$  поглотилось 4686 Дж. Определить изменение стандартной энтальпии реакции получения кристаллогидрата из безводной соли и воды.

### 5.4. Коллигативные свойства растворов.

#### 1

**A.** Вычислить температуру кипения водного раствора, содержащего 0,2 моль глюкозы ( $C_6H_{12}O_6$ ) в 800 г раствора.

$$\Delta T^{H_2O} = 0,52 \text{ кг}\cdot K/\text{моль}$$

**1. B.** Определить осмотическое давление 1%-ного раствора хлорида алюминия при  $18^\circ C$ . Плотность раствора равна  $1,010 \text{ г/см}^3$ . Кажущаяся степень диссоциации хлорида алюминия равна 0,9.

#### 2

**A.** В 90 г воды содержится 3,5 г неэлектролита. Раствор обладает при  $25^\circ C$  осмотическим давлением, равным 633,7 кПа. Определить молярную массу неэлектролита. Плотность раствора равна  $1,031 \text{ г/см}^3$ .

**2. B.** Определить давление насыщенного пара над 0,07M раствором сульфата железа (II) ( $\rho_{p-ра} = 1,008 \text{ г/см}^3$ ) при 291K, если давление насыщенного пара над водой при этой температуре равно 1,705 кПа. Кажущаяся степень диссоциации сульфата железа (II) равна 0,7.

#### 3

**A.** Определить давление насыщенного пара над 2,0%-ным водным раствором карбамида  $CO(NH_2)_2$  при 373K, если давление насыщенного пара над водой при этой же температуре равно 101,325 кПа.

**3. B.** Определить кажущуюся степень диссоциации соли, если водный раствор карбоната натрия с массовой долей 0,26% кристаллизуется (замерзает) при температуре ( $-0,10^\circ C$ ).  $K_T^{H_2O} = 1,86 \text{ кг}\cdot K/\text{моль}$ .

#### 4

А. Вычислить температуру замерзания водного раствора, содержащего 0,05 моль глюкозы ( $C_6H_{12}O_6$ ) в 400 г раствора.  $K_T^{H_2O} = 1,86 \text{ кг}\cdot\text{К/моль}$ .

4. В. Определить осмотическое давление 2%-ного водного раствора хлорида натрия при  $32^\circ\text{C}$ . Плотность раствора равна  $1,015 \text{ г/см}^3$ . Кажущаяся степень диссоциации хлорида натрия равна 0,85.

#### 5

А. В 300 г воды содержится 8,2 г неэлектролита. Раствор обладает при  $27^\circ\text{C}$  осмотическим давлением равным 223,0 кПа. Определить молярную массу неэлектролита. Плотность раствора равна  $1,015 \text{ г/см}^3$ .

5. В. Определить давление насыщенного пара над 0,08М раствором хлорида никеля (II) ( $\rho_{p-ра} = 1,008 \text{ г/см}^3$ ) при 291К, если давление насыщенного пара над водой при этой температуре равно 2,064 кПа. Кажущаяся степень диссоциации хлорида никеля равна 0,8.

#### 6

А. Определить давление насыщенного пара над 5,0%-ным водным раствором глицерина ( $C_3H_8O_3$ ) при 373К, если давление насыщенного пара над водой при этой же температуре равно 101,325 кПа.

6. В. Определить кажущуюся степень диссоциации соли, если водный раствор хлорида кальция с массовой долей 1,2 % кристаллизуется (замерзает) при температуре ( $-0,57^\circ\text{C}$ ).  $K_T^{H_2O} = 1,86 \text{ кг}\cdot\text{К/моль}$

#### 7

А. Вычислить температуру кипения водного раствора, содержащего 0,1 моль глюкозы ( $C_6H_{12}O_6$ ) в 700 г раствора.  $\Delta_T^{H_2O} = 0,52 \text{ кг}\cdot\text{К/моль}$

7. В. Определить осмотическое давление 2,0%-ного раствора нитрата калия при  $25^\circ\text{C}$ . Плотность раствора равна  $1,009 \text{ г/см}^3$ . Кажущаяся степень диссоциации нитрата калия равна 0,9.

#### 8

А. В 500 г воды содержится 2 г неэлектролита. Раствор обладает при  $0^\circ\text{C}$  осмотическим давлением, равным 51 кПа. Определить молярную массу неэлектролита. Плотность раствора равна  $1,015 \text{ г/см}^3$ .

8. В. Определить давление насыщенного пара над 0,09М раствором нитрата алюминия ( $\rho_{p-ра} = 1,014 \text{ г/см}^3$ ) при 291К, если давление насыщенного пара над

водой при этой температуре равно 2,062 кПа. Кажущаяся степень диссоциации нитрата алюминия равна 0,75.

### 9

А. Определить давление насыщенного пара над 6,0%-ным водным раствором глюкозы ( $C_6H_{12}O_6$ ) при 373К, если давление насыщенного пара над водой при этой же температуре равно 101,325 кПа.

9. В. Определить кажущуюся степень диссоциации соли, если водный раствор иодида калия с массовой долей 1,5 % кристаллизуется (замерзает) при температуре (-0,32<sup>0</sup>С).

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

### 10

А. Вычислить температуру замерзания водного раствора, содержащего 0,2 моль глицерина ( $C_3H_8O_3$ ) в 500г раствора.  $K_T^{H_2O} = 1,86 \text{ кг}\cdot\text{К/моль}$

10. В. Определить осмотическое давление 2,0%-ного раствора хлорида калия при 298К. Плотность раствора равна 1,009 г/см<sup>3</sup>. Кажущаяся степень диссоциации хлорида калия равна 0,9.

### 11

А. В 500 г воды содержится 6 г неэлектролита. Раствор обладает при 5<sup>0</sup>С осмотическим давлением, равным 195,2 кПа. Определить молярную массу неэлектролита. Плотность раствора равна 1,015 г/см<sup>3</sup>.

11. В. Определить давление насыщенного пара над 0,06М раствором сульфата меди (II) ( $\rho_{p-ра} = 1,009 \text{ г/см}^3$ ) при 293К, если давление насыщенного пара над водой при этой температуре равно 2,337 кПа. Кажущаяся степень диссоциации сульфата меди равна 0,7.

### 12

А. Определить давление насыщенного пара над 10,0%-ным водным раствором сахарозы ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ ) при 373К, если давление насыщенного пара над водой при этой же температуре равно 101,325 кПа.

12. В. Определить кажущуюся степень диссоциации соли, если водный раствор карбоната натрия с массовой долей 0,52 % кристаллизуется (замерзает) при температуре (-0,26<sup>0</sup>С).

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

### 13

А. Вычислить температуру кипения водного раствора, содержащего 0,03 моль сахарозы ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ ) в 800 г раствора.  $\Delta_T^{H_2O} = 0,52 \text{ кг}\cdot\text{К/моль}$ .

**13. В.** Определить осмотическое давление 1%-ного раствора хлорида алюминия при 15<sup>0</sup>С. Плотность раствора равна 1,010 г/см<sup>3</sup>. Кажущаяся степень диссоциации хлорида алюминия равна 0,9.

#### 14

**А.** В 450 г воды содержится 5 г неэлектролита. Раствор обладает при 20<sup>0</sup>С осмотическим давлением, равным 228,7 кПа. Определить молярную массу неэлектролита. Плотность раствора равна 1,012 г/см<sup>3</sup>.

**14. В.** Определить давление насыщенного пара над 0,08М раствором хлорида алюминия ( $\rho_{\text{р-ра}} = 1,007 \text{ г/см}^3$ ) при 288К, если давление насыщенного пара над водой при этой температуре равно 1,705 кПа. Кажущаяся степень диссоциации хлорида алюминия равна 0,8.

#### 15

**А.** Определить давление насыщенного пара над 4,0%-ным водным раствором карбамида CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> при 373К, если давление насыщенного пара над водой при этой же температуре равно 101,325 кПа.

**15. В.** Определить кажущуюся степень диссоциации соли, если водный раствор бромида меди (II) с массовой долей 1,5 % кристаллизуется (замерзает) при температуре (-0,318<sup>0</sup>С).

$$K_T^{\text{H}_2\text{O}} = 1,86 \text{ кг}\cdot\text{К/моль}$$

#### 16

**А.** Вычислить температуру замерзания водного раствора, содержащего 0,5 моль бутанола (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>ОН) в 900 г раствора.  $K_T^{\text{H}_2\text{O}} = 1,86 \text{ кг}\cdot\text{К/моль}$ .

**16. В.** Определить осмотическое давление 2,0%-ного раствора хлорида кальция при 293К. Плотность раствора равна 1,015 г/см<sup>3</sup>. Кажущаяся степень диссоциации хлорида кальция равна 0,75.

### 5.5. Растворы сильных и слабых электролитов

#### 1

**А.** Вычислить рН 0,1 М водного раствора уксусной кислоты (CH<sub>3</sub>COOH).

**1. В.** Рассчитать рН раствора, полученного смешением 20 см<sup>3</sup> 0,1М раствора HCl, 15 см<sup>3</sup> 0,3М раствора NaOH и 20 см<sup>3</sup> воды.

#### 2

**А.** Определить произведение растворимости PbBr<sub>2</sub>, если его растворимость в воде при 25<sup>0</sup>С равна 1,32·10<sup>-2</sup> моль/л.

**2. В.** Вычислить pH 0,01M водного раствора HF, содержащего, кроме того, 0,002 моль/л NaF.

**3**

**А.** Вычислить pH следующих водных растворов: а) 0,04M HNO<sub>3</sub>; б) 0,5M LiOH.

**3. В.** Определить, образуется ли осадок, если смешано 150 см<sup>3</sup> 0,01M водного раствора хлорида кальция и 250 см<sup>3</sup> 0,002M водного раствора сульфата натрия.

**4**

**А.** Вычислить pH 0,2 M водного раствора муравьиной кислоты (НСООН).

**4. В.** Рассчитать pH раствора, полученного смешением 35 см<sup>3</sup> 0,3M раствора HCl, 20 см<sup>3</sup> 0,5M раствора NaOH и 10 см<sup>3</sup> воды.

**5**

**А.** Определить произведение растворимости Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, если его растворимость в воде при 25<sup>0</sup>C равна 1,62·10<sup>-2</sup> моль/л.

**5. В.** Вычислить pH 0,01M водного раствора НСООН, содержащего, кроме того, 0,02 моль/л НСООНa.

**6**

**А.** Вычислить pH следующих водных растворов: а) 0,02M HI; б) 0,05M NaOH.

**6. В.** Определить, образуется ли осадок, если смешано 100 см<sup>3</sup> 0,01M водного раствора хлорида бария и 300 см<sup>3</sup> 0,02M водного раствора сульфата натрия.

**7**

**А.** Вычислить pH 0,01 M водного раствора бромноватистой кислоты (НОBr).

**7. В.** Рассчитать pH раствора, полученного смешением 15 см<sup>3</sup> 0,15M раствора HCl, 25 см<sup>3</sup> 0,1M раствора NaOH и 25 см<sup>3</sup> воды.

**8**

**А.** Определить произведение растворимости SrF<sub>2</sub>, если его растворимость в воде при 25<sup>0</sup>C равна 0,85·10<sup>-3</sup> моль/л.

**8. В.** Вычислить pH 0,1M раствора CH<sub>3</sub>COOH, содержащего, кроме того, 0,02 моль/л CH<sub>3</sub>COONa.

**9**

**А.** Вычислить pH следующих водных растворов: а) 0,05M HClO<sub>4</sub>; б) 0,03M RbOH.

**9. В.** Определить, образуется ли осадок, если смешано 200 см<sup>3</sup> 0,01М водного раствора нитрата свинца и 300 см<sup>3</sup> 0,02М водного раствора сульфата натрия.

**10**

А. Вычислить рН 0,1М раствора азотистой кислоты (HNO<sub>2</sub>).

**10. В.** Рассчитать рН раствора, полученного смешением 15 см<sup>3</sup> 0,3М раствора HCl, 25 см<sup>3</sup> 0,2М раствора NaOH и 20 см<sup>3</sup> воды.

**11**

А. Определить произведение растворимости CaF<sub>2</sub>, если его растворимость в воде при 25<sup>0</sup>С равна 2,05·10<sup>-4</sup>моль/л.

**11. В.** Вычислить рН 0,2М раствора HCN, содержащего кроме того 0,01 моль/л KCN.

**12**

А. Вычислить рН следующих водных растворов: а) 0,04М HCl; б) 0,05М КОН.

**12. В.** Определить образуется ли осадок, если смешано 300 см<sup>3</sup> 0,001М водного раствора хлорида кальция и 400 см<sup>3</sup> 0,02М водного раствора сульфата натрия.

**13**

А. Вычислить рН 0,2М раствора фтороводородной кислоты (HF).

**13. В.** Рассчитать рН раствора, полученного смешением 30 см<sup>3</sup> 0,3М раствора HCl, 35 см<sup>3</sup> 0,2М раствора NaOH и 20 см<sup>3</sup> воды.

**14**

А. Определить произведение растворимости PbI<sub>2</sub>, если его растворимость в воде при 25<sup>0</sup>С равна 1,26·10<sup>-3</sup>моль/л.

14.В. Вычислить рН 0,02М раствора HF, содержащего кроме того 0,01 моль/л NaF.

**15**

А. Вычислить рН следующих водных растворов: а) 0,05М HBr; б) 0,03М КОН.

**15. В.** Определить, образуется ли осадок, если смешано 200 см<sup>3</sup> 0,001М водного раствора хлорида кальция и 400 см<sup>3</sup> 0,02М водного раствора карбонат натрия.

**16**

А. Вычислить рН 0,02 М водного раствора хлорноватистой кислоты (HOCl).

**16. В.** Рассчитать pH раствора, полученного смешением  $20 \text{ см}^3$   $0,1 \text{ М}$  раствора  $\text{HCl}$ ,  $15 \text{ см}^3$   $0,3 \text{ М}$  раствора  $\text{NaOH}$  и  $25 \text{ см}^3$  воды.

### 5.6. Гальванические элементы. Коррозия металлов.

#### 1

А. Алюминиевый электрод погружен в  $1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$  раствор нитрата алюминия.

Вычислить значение потенциала алюминиевого электрода.

**1. В.** Составить схему ГЭ, в котором протекает химическая реакция  $2\text{Ag}^0 + \text{Hg}^{2+} = 2\text{Ag}^+ + \text{Hg}^0$ . Написать уравнения электродных процессов. На основании стандартных значений энергий Гиббса образования ионов  $\Delta G_{\text{f},298}^{\circ} (\text{Me}^{n+})$  рассчитать стандартное напряжение ГЭ и константу равновесия реакции при  $298 \text{ К}$ .

$$\Delta G_{\text{f},298}^{\circ} (\text{Ag}^+) = 77,11 \text{ кДж/моль}; \quad \Delta G_{\text{f},298}^{\circ} (\text{Hg}^{2+}) = 164,77 \text{ кДж/моль}$$

#### 2

А. 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.

**2. В.** Составить схему коррозионного ГЭ, возникающего при контакте кадмиевой пластины площадью  $25 \text{ см}^2$  с никелевой в растворе серной кислоты ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Написать уравнения электродных процессов и суммарной реакции процесса коррозии. Вычислить объемный и весовой показатели коррозии, если за  $40 \text{ мин}$  в процесс коррозии выделяется  $3 \text{ см}^3$  водорода (н.у).

#### 3

А. Составить схему коррозионного гальванического элемента, возникающего при контакте меди с оловом в растворе хлороводородной кислоты ( $\text{HCl}$ ). Написать уравнения электродных процессов и суммарной реакции процесса коррозии.

**3. В.** Составить схему гальванического элемента (ГЭ), образованного железным электродом, погруженным в  $1 \text{ М}$  раствор нитрата железа (II), и кадмиевым электродом, погруженным в  $1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$  раствор нитрата кадмия. Рассчитать напряжение ГЭ, написать уравнения электродных процессов и суммарной токообразующей реакции.

#### 4

А. Потенциал медного электрода, погруженного в раствор сульфата меди (II) равен  $(+0,35 \text{ В})$ . Вычислить концентрацию ионов меди в растворе.

4. В. Составить схему ГЭ, в котором протекает химическая реакция  $\text{Fe}^0 + \text{Cd}^{2+} = \text{Fe}^{2+} + \text{Cd}^0$ . Написать уравнения электродных процессов. На основании стандартных значений энергий Гиббса образования ионов  $\Delta G_{f,298}^{\circ} (\text{Me}^{n+})$  рассчитать стандартное напряжение ГЭ и константу равновесия реакции при 298К.

$$\Delta G_{f,298}^{\circ} (\text{Cd}^{2+}) = -77,7 \text{ кДж/моль}; \quad \Delta G_{f,298}^{\circ} (\text{Fe}^{2+}) = -84,94 \text{ кДж/моль}$$

## 5

- А. 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.
5. В. Составить схему коррозионного ГЭ, возникающего при контакте кобальтовой пластины площадью  $30 \text{ см}^2$  со свинцовой в растворе хлороводородной кислоты (HCl). Написать уравнения электродных процессов и суммарной реакции процесса коррозии. Вычислить весовой и глубинный показатели коррозии, если за 45 мин. потеря массы корродируемого металла составляет  $0,004 \text{ г}$ . Плотность кобальта равна  $8,84 \text{ г/см}^3$ .

## 6

- А. Составить схему коррозионного гальванического элемента, возникающего в атмосферных условиях ( $\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ ) при контакте магния с железом. Написать уравнения электродных процессов и суммарной реакции процесса коррозии.
6. В. Составить схему гальванического элемента (ГЭ), образованного кобальтовым электродом, погруженным в  $1 \text{ М}$  раствор хлорида кобальта (II), и никелевым электродом, погруженным в  $1 \cdot 10^{-2} \text{ М}$  раствор хлорида никеля (II). Рассчитать напряжение ГЭ, написать уравнения электродных процессов и суммарной токообразующей реакции.

## 7

- А. Цинковый электрод погружен в  $1 \cdot 10^{-2} \text{ М}$  раствор хлорида цинка. Вычислить значение потенциала цинкового электрода.
7. В. Составить схему ГЭ, в котором протекает химическая реакция  $\text{Fe}^0 + \text{Co}^{2+} = \text{Fe}^{2+} + \text{Co}^0$ . Написать уравнения электродных процессов. На основании стандартных значений энергий Гиббса образования ионов  $\Delta G_{f,298}^{\circ} (\text{Me}^{n+})$  рассчитать стандартное напряжение ГЭ и константу равновесия реакции при 298К.
- $$\Delta G_{f,298}^{\circ} (\text{Co}^{2+}) = -51,5 \text{ кДж/моль}; \quad \Delta G_{f,298}^{\circ} (\text{Fe}^{2+}) = -84,94 \text{ кДж/моль}$$

## 8

А. 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.

8. В. Составить схему коррозионного ГЭ, возникающего при контакте магниевой пластины площадью  $20 \text{ см}^2$  с никелевой в растворе серной кислоты ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Написать уравнения электродных процессов и суммарной реакции процесса коррозии. Вычислить объемный и весовой показатели коррозии, если за 40 мин. в процессе коррозии выделяется  $4 \text{ см}^3$  водорода (н.у.)

## 9

А. Составить схему коррозионного гальванического элемента, возникающего при контакте серебра с цинком в растворе разбавленной серной кислоты с кислородом ( $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{O}_2$ ). Написать уравнения электродных процессов и суммарной реакции процесса коррозии.

9. В. Составить схему гальванического элемента (ГЭ), образованного оловянным электродом, погруженным в  $1 \text{ М}$  раствор хлорида олова (II) и свинцовым электродом, погруженным в  $1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$  раствор хлорида свинца (II). Рассчитать напряжение ГЭ, написать уравнения электродных процессов и суммарной токообразующей реакции.

## 10

А. Потенциал свинцового электрода, погруженного в раствор нитрата свинца (II) равен  $(-0,12\text{В})$ . Вычислить концентрацию ионов свинца в растворе.

10. В. Составить схему ГЭ, в котором протекает химическая реакция  $\text{Cd}^0 + \text{Ni}^{2+} = \text{Cd}^{2+} + \text{Ni}^0$ . Написать уравнения электродных процессов. На основании стандартных значений энергий Гиббса образования ионов  $\Delta G_{f,298}^{\circ} (\text{Me}^{n+})$  рассчитать стандартное напряжение ГЭ и константу равновесия реакции при  $298\text{К}$ .

$$\Delta G_{f,298}^{\circ} (\text{Cd}^{2+}) = -77,74 \text{ кДж/моль}; \Delta G_{f,298}^{\circ} (\text{Ni}^{2+}) = -64,4 \text{ кДж/моль}$$

## 11

А. 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.

11. В. Составить схему коррозионного ГЭ, возникающего при контакте железной пластины с цинковой площадью  $40 \text{ см}^2$  в растворе

хлороводородной кислоты (HCl). Написать уравнения электродных процессов и суммарной реакции процесса коррозии. Вычислить весовой и глубинный показатели коррозии, если за 90 мин. потеря массы корродируемого металла составляет 0,05г. Плотность цинка равна 7,1 г/см<sup>3</sup>.

## 12

А. Составить схему коррозионного гальванического элемента, возникающего при контакте железа с кадмием в растворе разбавленной серной кислоты (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Написать уравнения электродных процессов и суммарной реакции.

12. В. Составить схему гальванического элемента (ГЭ), образованного висмутовым электродом, погруженным в 1·10<sup>-2</sup> М раствор нитрата висмута (III), и электродом, изготовленным из сурьмы, погруженным в 1 М раствор нитрата сурьмы (III). Рассчитать напряжение ГЭ, написать уравнения электродных процессов и суммарной токообразующей реакции.

## 13

А. Хромовый электрод погружен в 0,05 М раствор сульфата хрома (III). Вычислить значение потенциала хромового электрода.

13. В. Составить схему ГЭ, в котором протекает химическая реакция  $\text{Cd}^0 + \text{Co}^{2+} = \text{Cd}^{2+} + \text{Co}^0$ . Написать уравнения электродных процессов. На основании стандартных значений энергий Гиббса образования ионов  $\Delta G_{f,298}^{\circ} (\text{Me}^{n+})$  рассчитать стандартное напряжение ГЭ и константу равновесия реакции при 298К.

$$\Delta G_{f,298}^{\circ} (\text{Cd}^{2+}) = -77,74 \text{ кДж/моль}; \Delta G_{f,298}^{\circ} (\text{Co}^{2+}) = -51,5 \text{ кДж/моль}$$

## 14

А. Составить две схемы гальванических элементов (ГЭ), в одной из которых свинец служил бы катодом, а в другой – анодом. Для одной из них написать уравнения электродных процессов и суммарной токообразующей реакции. Вычислить значение стандартного напряжения ГЭ.

14. В. Составить схему коррозионного ГЭ, возникающего при контакте никелевой пластины площадью 50 см<sup>2</sup> с медной в растворе серной кислоты (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Написать уравнения электродных процессов и суммарной реакции процесса коррозии. Вычислить объемный и весовой показатели коррозии, если за 40 мин. в процессе коррозии выделяется 6 см<sup>3</sup> водорода (н.у.)

## 15

А. Составить схему коррозионного гальванического элемента, возникающего в атмосферных условиях (H<sub>2</sub>O + O<sub>2</sub>) при контакте кобальта с цинком. Написать уравнения электродных процессов и суммарной реакции процесса коррозии.

15. В. Составить схему гальванического элемента (ГЭ), образованного цинковым электродом, погруженным в 1 М раствор сульфата цинка, и хромовым электродом, погруженным в  $5 \cdot 10^{-4}$  М раствор сульфата хрома (III). Рассчитать напряжение ГЭ, написать уравнения электродных процессов и суммарной токообразующей реакции.

## 16

А. Магний электрод погружен в  $1 \cdot 10^{-3}$  М раствор сульфата магния. Вычислить значение потенциала магниевого электрода.

16. В. Составить схему коррозионного ГЭ, возникающего при контакте цинковой пластины площадью  $20 \text{ см}^2$  с кобальтовой в растворе хлороводородной кислоты (HCl). Написать уравнения электродных процессов и суммарной реакции процесса коррозии. Вычислить объемный и весовой показатели коррозии, если за 90 мин в процессе коррозии выделилось  $4 \text{ см}^3$  водорода (н.у).

## 6.ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

### 6.1.Определение содержания карбоната кальция в техническом меле

Технические продукты в отличие от химически чистых веществ содержат некоторое количество примесей. Эти примеси могут быть инертными по отношению к различным кислотам и при взаимодействии с ними не оказывают влияние на ход реакции. Для многих технологических процессов необходимо определять содержание химически чистого вещества, что осуществляется расчетом на основании стехиометрических законов по уравнению химической реакции.

**Стехиометрические законы** – это законы о количественном составе веществ и о количественных соотношениях между реагирующими веществами. Первое количественное соотношение установлено Ломоносовым и Лавуазье и называется **законом сохранения массы**. По этому закону масса веществ, вступающих в реакцию, равна массе веществ, образующихся в результате реакции. Согласно **закону постоянства состава**, химическое соединение имеет постоянный состав независимо от способа его получения. **Закон кратных отношений** Дальтона устанавливает следующее: если два элемента образуют между собой несколько соединений, то массы одного элемента, соединяющиеся с одной и той же массой другого элемента, относятся между собой как небольшие целые числа. На основании **закона объемных отношений** Гей-Люссака объемы реагирующих газов относятся друг к другу и к объемам газообразных продуктов реакции как небольшие целые числа. Согласно **закону Авогадро** в равных объемах различных газов при одинаковой температуре и давлении содержится одинаковое число молекул. Число молекул,

содержащихся в одном моле вещества, равно  $6,02 \cdot 10^{23}$  и называется **числом Авогадро**. Объем, занимаемый таким числом молекул в виде при нормальных условиях температура 273 К и давление 760 мм.рт.ст. (101,325 кПа) составляет 22,4 л.

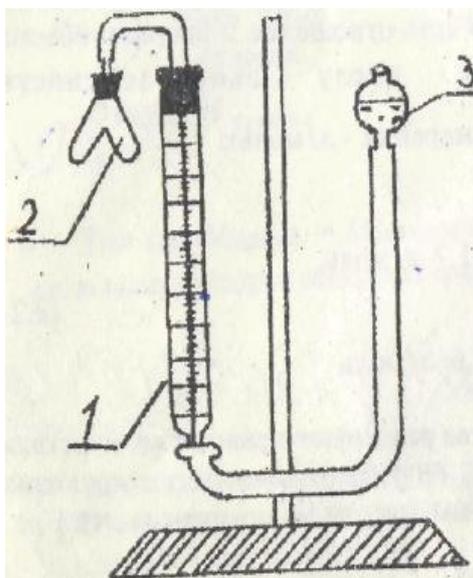
**Цель работы:** Определить содержание карбоната кальция в выданной навеске технического продукта.

**Ход работы:**

Карбонат кальция взаимодействует с хлороводородной кислотой по реакции:



Прибор для определения объема выделившегося газа представлен на рис.1.1. Прибор состоит из бюретки (1) и уравнильной склянки (3), наполовину заполненной насыщенным раствором гидрокарбоната натрия для предотвращения растворения оксида углерода (IV), выделяющегося в процессе реакции. Раствор в обоих коленах прибора должен находиться на одном уровне и приближаться к нулевому делению. Прибор необходимо проверить на герметичность. Для этого закрепить на пробке пустую двухколенную пробирку (2) и поднять уравнильную склянку на 15-20 см выше края бюретки (1). Если уровень раствора в бюретке не меняется – прибор герметичен.



Снять двухколенную пробирку (2) и в одно колено поместить полученную у лаборанта навеску карбоната кальция. В другое колено налить 2-3 см<sup>3</sup> 10%-ного раствора хлороводородной кислоты. Закрепить двухколенную пробирку на пробке и проверить еще раз прибор на герметичность. Если прибор герметичен то, установить на одном уровне раствор в бюретке (1) и уравнильной склянке (3) и по нижнему мениску определить уровень жидкости в бюретке ( $V_1$ ).

Рис. 1.1 Прибор для определения объема выделившегося газа.

Осторожно наклонить двухколенную пробирку и мелкими порциями прилить хлороводородную кислоту к техническому карбонату кальция.

В результате протекания реакции уровень раствора в бюретке (1) понизится. После окончания реакции дать пробирке (2) остыть, снова привести к одному уровню раствор в бюретке (1) и в уравнильной склянке (3), затем определить положение уровня жидкости в бюретке ( $V_2$ ).

**Экспериментальные данные:**

$m_{\text{CaCO}_3(\text{техн})}$  - масса технического карбоната кальция, г;

$t, ^\circ\text{C}$  - температура опыта (по термометру);

$P$  - атмосферное давление (по барометру), мм. рт. ст.;

$P_{\text{H}_2\text{O}}$  - давление насыщенного пара воды (табл.1.1), мм. рт. ст.;

$V_1$  и  $V_2$  - показания уровня жидкости в бюретке,  $\text{см}^3$ .

Таблица 1.1. - Зависимость давления насыщенного водяного пара от температуры

Температура, $^\circ\text{C}$	Давление, мм.рт.ст						
15	12,79	19	16,48	23	21,07	27	26,74
16	13,63	20	17,54	24	22,38	28	28,35
17	14,53	21	18,65	25	23,76	29	30,04
18	15,48	22	19,83	26	25,21	30	31,82

Определить объем выделившегося в процессе реакции оксида углерода (IV):

$$V_{\text{CO}_2} = V_2 - V_1, \text{ см}^3 \quad (1.2)$$

Привести объем газа к нормальным условиям по формуле:

$$\frac{P_{\text{CO}_2} V_{\text{CO}_2}}{T} = \frac{P_0 V_{o(\text{CO}_2)}}{T_0} \quad (1.3)$$

Отсюда находим  $V_{o(\text{CO}_2)} = \frac{V_{\text{CO}_2} (P - P_{\text{H}_2\text{O}}) \cdot 273}{(273 + t) \cdot 760}, \text{ см}^3 \quad (1.4)$

$$P_{(\text{CO}_2)} = P - P_{\text{H}_2\text{O}} \quad (1.5)$$

Согласно реакции (1.1), один моль карбоната кальция при взаимодействии с хлороводородной кислотой образует один моль оксида углерода (IV), который занимает 22,4 л (н.у). Для определения массы карбоната кальция, вступившего в реакцию, составить следующую пропорцию:

$$\frac{m_{\text{CaCO}_3}}{M_{\text{CaCO}_3}} = \frac{V_{o(\text{CO}_2)}}{22400} \quad (1.6)$$

где 22400  $\text{см}^3$  – объем одного моль  $\text{CO}_2$  при н.у.

Вычислить молярную массу  $\text{CaCO}_3$ :

$$M_{\text{CaCO}_3} = 40 + 12 + 3 \cdot 16 = 100 \text{ г/моль.}$$

Масса чистого карбоната кальция составит:

$$m_{\text{CaCO}_3} = \frac{V_o \cdot 100}{22400}, \text{ г} \quad (1.7)$$

Для определения содержания чистого карбоната кальция в техническом меле, необходимо отнести массу чистого карбоната кальция к массе выданного лаборантом технического мела:

$$\omega = \frac{m_{\text{CaCO}_3}}{m_{\text{CaCO}_3(\text{техн})}} \cdot 100, \% \quad (1.8)$$

## 6.2. Способы выражения состава растворов

Растворами называются однофазные (гомогенные) системы, состоящие из двух или более компонентов, относительные количества которых могут изменяться в определенных пределах без нарушения однородности системы.

Одной из важнейших характеристик состава растворов является его концентрация. *Концентрацией раствора* называется отношение количества или массы вещества, содержащегося в растворе, к объему или массе того же раствора или массе растворителя.

Основные способы выражения состава растворов

**1) Массовая доля растворенного вещества** (символ  $\omega_B$ , единица измерения – доля от единицы или процент) определяется отношением массы растворенного вещества ( $m_B$ ) к массе раствора ( $m_{\text{р-ра}}$ ):

$$\omega_B = \frac{m_B}{m_{\text{р-ра}}}, \quad (2.1)$$

или

$$\omega_B = \frac{m_B}{m_{\text{р-ра}}} \cdot 100, \% \quad (2.2)$$

Например,  $\omega_{\text{NaCl}} = 15\%$ .

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  $\rho$  – плотность раствора, г/см<sup>3</sup>.

**2) Молярная доля растворенного вещества** (символ  $\chi_B$  безразмерная величина) определяется как отношение числа моль растворенного вещества ( $n_B$ ) к сумме числа моль растворенного вещества ( $n_B$ ) и числа моль растворителя ( $n_{\text{р-тель}}$ ) (например, воды):

$$\chi_B = \frac{n_B}{n_B + n_{\text{р-тель}}} = \frac{m_B / M_B}{m_B / M_B + m_{\text{р-тель}} / M_{\text{р-тель}}}, \quad (2.3)$$

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

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

Например,  $\chi_{\text{KNO}_3} = 0,02$ .

**3) Молярная концентрация вещества** или молярность (символ  $C_B$ , единица измерения - моль/л, сокращенное обозначение - м) выражается числом моль растворенного вещества в 1 литре раствора:

$$C_B = \frac{n_B}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{m_B}{M_B \cdot V_{\text{р-ра}}}, \quad (2.4)$$

где  $m_B$  – масса растворенного вещества, г;

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

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

Например,  $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,12$  моль/л или  $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,12$  м.

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

$$C_{\text{эк}}(B) = \frac{n_{\text{эк}}(B)}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{m_B}{M_{\text{эк}}(B) \cdot V_{\text{р-ра}}}, \quad (2.5)$$

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 для кислот:

$Z_B$  – основность кислоты,

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

для оснований:

$Z_B$  - кислотность оснований,

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

для солей:

$$Z_B = n \cdot B,$$

$n$ -число атомов металла в молекуле соли;

$B$  - валентность металла.

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

Например,  $C_{\text{эк}}(\text{CaCl}_2) = 0.15$  моль/л или  $C_{\text{эк}}(\text{CaCl}_2) = 0.15$  н.

Если два вещества ( $B_1$  и  $B_2$ ) реагируют в растворе, то молярные концентрации эквивалентов веществ ( $B_1$  и  $B_2$ ) и их объемы связаны соотношением:

$$n_{\text{эк}}(B_1) = n_{\text{эк}}(B_2), \quad (2.6)$$

$$C_{\text{эк}}(B_1) \cdot V_{B_1} = C_{\text{эк}}(B_2) \cdot V_{B_2}. \quad (2.7)$$

**5) Моляльность вещества в растворе** или моляльность раствора (символ  $C_m(B)$ , единица измерения – моль/кг) выражается числом моль растворенного вещества в 1 кг растворителя (например, воды)

$$C_m(B) = \frac{m_B \cdot 1000}{M_B \cdot m_{\text{р-тель}}}, \quad (2.8)$$

где  $m_B$  и  $m_{\text{р-тель}}$  – масса соответственно растворенного вещества и растворителя, г.;

$M_B$  – молярная масса растворенного вещества, г/моль.

Например,  $C_m(\text{HNO}_3) = 0,2$  моль/кг.

**6) Титр раствора вещества** (символ  $T_B$ , единица измерения – г/см<sup>3</sup>) – это концентрация стандартного раствора, равная массе растворенного вещества ( $m_B$ ), содержащейся в 1 см<sup>3</sup> раствора:

$$T_B = \frac{m_B}{V_{\text{р-ра}}}, \quad (2.9)$$

где  $V_{\text{р-ра}}$  – объем раствора, см<sup>3</sup>;

$m_B$  – масса растворенного вещества, г.

Например,  $T_{\text{KOH}} = 0,01$  г/см<sup>3</sup>.

### **Опыт 1 Приготовление водного раствора щелочи (NaOH)**

**Цель работы:** приготовить раствор щелочи (NaOH) и вычислить его концентрации ( $\omega_{\text{NaOH}}$ ,  $C_{\text{NaOH}}$ ,  $C_{\text{эк}}(\text{NaOH})$ ,  $T_{\text{NaOH}}$ ).

**Ход работы.** Взять пинцетом одну гранулу кристаллической щелочи (NaOH) и взвесить на торсионных весах, после чего быстро перенести гранулу в мерную колбу емкостью 100 см<sup>3</sup>. В колбу налить приблизительно половину требуемого объема дистиллированной воды (около 50 см<sup>3</sup>) и растворить в ней навеску щелочи, перемешивая содержимое колбы встряхиванием.

Довести объем колбы до метки, осторожно приливая воду небольшими порциями из склянки с дистиллированной водой. Когда до метки на шейке колбы останется 1 – 2 см, воду добавлять по каплям. Уровень жидкости отсчитывают по нижнему мениску, колбу при этом берут со стола за нижнюю часть и подносят на уровень глаз. Затем плотно закрыть ее пробкой (стеклянной притертой или резиновой) и несколько раз перевернуть вверх дном для полного перемешивания, придерживая пробку рукой. Зная навеску щелочи и объем раствора, рассчитать массовую долю, молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалента и титр раствора щелочи. Принять плотность раствора  $\rho = 1$  г/см<sup>3</sup>.

### **Опыт 2 Определение молярной концентрации эквивалента и титра раствора NaOH, полученного в опыте 1**

Чистую бюретку ополоснуть раствором соляной кислоты ( $C_{\text{эк}}(\text{HCl}) = 0,1$  н), закрепить вертикально в штативе и заполнить ее этим раствором выше нулевого деления. Каучуковую трубку со стеклянным наконечником отогнуть вверх и, выливая раствор, заполнить им наконечник – носик бюретки, чтобы в

нем не осталось пузырьков воздуха. Затем опустить уровень кислоты в бюретке до установления нижнего мениска ее на нулевом делении. При отсчете глаза наблюдающего должны быть на одном уровне с нижним краем мениска.

В три чистые колбы отмерить мерным цилиндром по 10 см<sup>3</sup> приготовленного в опыте 1 раствора NaOH. Мерный цилиндр следует предварительно ополоснуть этим раствором. К раствору NaOH в колбах прибавить по 2-3 капли метилоранжа. Колбу поставить на покрытое белой бумагой основание штатива под наконечник бюретки. Приступить к титрованию, прибавляя к раствору щелочи в колбе раствор соляной кислоты небольшими порциями, постоянно перемешивая раствор в колбе круговыми плавными движениями, не убирая колбу из-под носика бюретки. Область раствора, в которую попадает кислота, окрашивается в розовый цвет, переходящий при перемешивании в желтый. Добавлять раствор кислоты до тех пор, пока от одной капли кислоты раствор в колбе не примет исчезающую розовую окраску. На этом титрование заканчивается.

По числу делений бюретки определить объем с точностью до 0,1 см<sup>3</sup> раствора кислоты, израсходованной на нейтрализацию щелочи.

Повторить титрование еще два раза, начиная каждый раз отсчет от нулевого деления бюретки. При правильно проведенном титровании объемы раствора, пошедшего на титрование, не должны отличаться больше, чем на 0,2 см<sup>3</sup>. В случае плохой сходимости результатов титрование следует провести еще раз. Из трех объемов кислоты найти среднюю величину и использовать ее для расчета молярной концентрации эквивалента щелочи по формуле:

$$C_{\text{эк}}(\text{NaOH}) \cdot V_{\text{NaOH}} = C_{\text{эк}}(\text{HCl}) \cdot V_{\text{HCl}} \quad (2.10)$$

Затем вычислить титр раствора щелочи по формуле:

$$T_{\text{NaOH}} = \frac{C_{\text{эк}}(\text{NaOH}) \cdot M_{\text{эк}}(\text{NaOH})}{1000}, \text{ г/см}^3. \quad (2.11)$$

Сравнить рассчитанные в опыте 1 молярную концентрацию эквивалента NaOH и титр с полученными в опыте 2. Вычислить абсолютную и относительную ошибки.

Абсолютная ошибка равна

$$\Delta = \left| C_{\text{эк}}(\text{NaOH})_{\text{эксп.}} - C_{\text{эк}}(\text{NaOH})_{\text{теор.}} \right| \quad (2.12)$$

Относительная ошибка равна

$$\varepsilon = \frac{\Delta}{C_{\text{эк}}(\text{NaOH})_{\text{теор.}}} \cdot 100\%, \quad (2.13)$$

где  $C_{\text{эк}}(\text{NaOH})_{\text{теор.}}$  - значение  $C_{\text{эк}}(\text{NaOH})$ , полученное в опыте 1,

$C_{\text{эк}}(\text{NaOH})_{\text{эксп.}}$  - значение  $C_{\text{эк}}(\text{NaOH})$ , полученное в опыте 2.

Аналогично рассчитывается  $\Delta$  и  $\varepsilon$  для  $T_{\text{NaOH}}$ .

### 6.3. Энергетика химических процессов

При химических превращениях происходят глубокие качественные и количественные изменения в системе, которые сопровождаются поглощением или выделением энергии в различных формах. В большинстве случаев этой энергией является теплота. **Тепловым эффектом (изменение энтальпии) химической реакции** называется количество энергии, которое выделяется или поглощается при протекании данной химической реакции. Тепловой эффект относится к тому количеству вещества, которое указано в уравнении реакции. Если реакция протекает с выделением теплоты, то такая реакция называется **экзотермической**. Если реакция протекает с поглощением теплоты, то реакция называется **эндотермической**. Уравнение химических реакций, в которых приведены величины тепловых эффектов и указаны агрегатные состояния веществ, называются **термохимическими**.

Величина теплового эффекта реакции зависит от вида процесса, агрегатного состояния вещества, температуры и давления.

Например:



Тепловой эффект химической реакции (изменение энтальпии -  $\Delta_r H^0(298\text{K})$ ) может быть рассчитан по уравнению реакции как разность между суммой стандартных энтальпий образования ( $\Delta_f H^0(298\text{K})$ ) продуктов реакции и суммой стандартных энтальпий образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов этих веществ в уравнении реакции. Так, для реакции



$$\Delta_r H^0(298\text{K}) = \sum n_i \Delta_f H^0(298\text{K})_{\text{прод.}} - \sum n_g \Delta_f H^0(298\text{K})_{\text{исход.}} = \\ = [c \Delta_f H^0(298\text{K}, C) + d \Delta_f H^0(298\text{K}, D)] - [a \Delta_f H^0(298\text{K}, A) + b \Delta_f H^0(298\text{K}, B)]. \quad (3.3)$$

#### Опыт 1. Определение стандартной энтальпии растворения соли.

Растворение кристаллических солей представляет собой сложный процесс, зависящий от природы растворяемого вещества, растворителя и температуры раствора.

При растворении соли в воде протекают два основных процесса: эндотермический – связанный с физическим разрушением кристаллической решетки соли молекулами воды, и экзотермический – обусловленный химическим взаимодействием ионов растворенного вещества с молекулами воды и образованием гидратированных ионов. В зависимости от того, энергетический эффект какого процесса преобладает по абсолютной величине при растворении соли в воде, раствор будет охлаждаться или разогреваться.

Количественно процесс растворения солей оценивается стандартной энтальпией растворения ( $\Delta_{\text{раст.}} H^0(298\text{K})$  – изменение энтальпии растворения одного моля соли в большом количестве растворителя при стандартных условиях).

**Цель работы:** определить стандартную энтальпию растворения соли. Работу выполняют два студента.

**Ход работы.** Получить соль, записать в отчет массу соли ( $m_{\text{соли}}$ ) и массу стеклянных частей прибора ( $m_{\text{ст.}}$  - указана на штативе калориметра).

Работа проводится на приборе – калориметре, схема которого изображена на рис.4.1

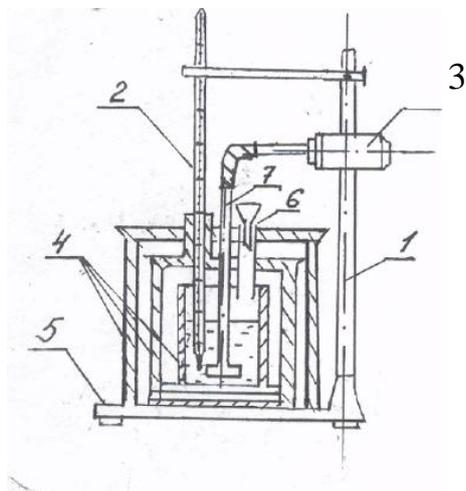


Рис.4.1. Схема калориметра.

Основными частями калориметра являются три емкости (4) – стаканы, вставленные один в другой. Внутренний стакан предназначен для растворения соли, два других – для термоизоляции. В крышке калориметра имеются три отверстия: для термометра (2), воронки (6) и мешалки (7).

На металлическом основании (5) калориметра установлена стойка (1) с кронштейнами для крепления термометра и электродвигателя мешалки (3).

Отмерить цилиндром и налить через воронку во внутренний стакан калориметра  $200 \text{ см}^3$  дистиллированной воды, после чего воронку вынуть и заменить ее на воронку для сыпучих материалов.

Включить прибор в сеть. Тумблером «вкл» включить мешалку и произвести с интервалом 0,5 мин 5-6 измерений температуры воды до установления ее постоянного значения. Продолжая измерение температуры через каждые полминуты, всыпать через воронку в воду подготовленную навеску соли и произвести 10-12 измерений температуры.

Результаты измерений температуры во времени занести в таблицу:

$\tau$ , мин									
$t$ , $^{\circ}\text{C}$									

По полученным данным построить график  $t = f(\tau)$ , откладывая на оси абсцисс время  $\tau$ (мин), а на оси ординат – температуру  $t$ ,  $^{\circ}\text{C}$  (рис.4.2).

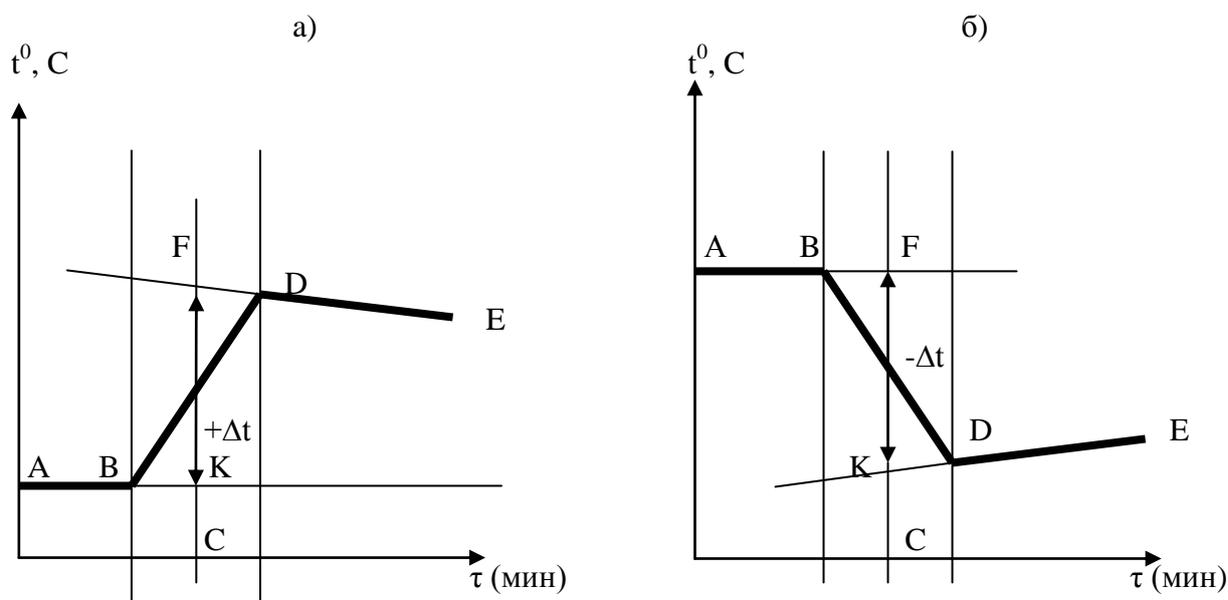


Рис. 4.2 Графический метод определения изменения температуры

во время calorиметрического опыта:

а) экзотермическое растворение;

б) эндотермическое растворение.

Весь calorиметрический процесс делится на три периода:

- 1) Предварительный (АВ);
- 2) главный – процесс растворения соли (ВД);
- 3) заключительный (ДЕ).

После внесения всех опытных данных при экзотермическом растворении получается кривая АВДЕ, (рис.4.2 вариант а), а при эндотермическом растворении получится кривая АВДЕ (рис.4.2 вариант б). Время главного периода необходимо разделить пополам (точка С). Из точки С восстановить перпендикуляр и произвести экстраполяцию прямолинейных участков АВ и ДЕ на этот перпендикуляр. Отрезок между точками КF, выраженный в градусах, есть изменение температуры ( $\Delta t$ ), вызванное процессом растворения.

На основании полученных данных по  $\Delta t$  рассчитать количество теплоты ( $Q_p$ ), выделившейся или поглощенной в calorиметре в процессе растворения соли, по формуле

$$Q_p = [C_{cm} \cdot m_{cm} + C_{p-ра} \cdot (m_{H_2O} + m_{соли})] \cdot (\pm \Delta t), \quad (4.4)$$

где  $m_{cm}$  – масса стеклянных частей прибора, г;

$C_{cm}$  – удельная теплоемкость стекла, равная 0,753 Дж/г·К;

$m_{H_2O}$  – масса воды, г;

$m_{соли}$  – масса соли, г;

$C_{p-ра}$  – удельная теплоемкость раствора, равная 4,18 Дж/г·К;

$+\Delta t$  – изменение температуры при растворении соли ( $t_{кон.} - t_{нач.}$ ), вариант а);

$-\Delta t$  – изменение температуры при растворении соли ( $t_{кон.} - t_{нач.}$ ), вариант в).

Рассчитать стандартную энтальпию растворения соли  $\Delta_{раст.}H^0(298K)$  по формуле

$$\Delta_{\text{раст.}}H^0(298\text{K}) = - \frac{Q_p \cdot M_{\text{соли}}}{m_{\text{соли}} \cdot 1000} \text{ (кДж/моль)} \quad (3.5)$$

где  $M_{\text{соли}}$  - молярная масса соли, г/моль.

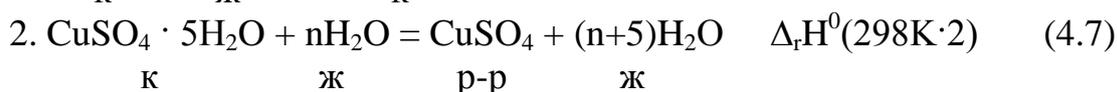
Полученный результат сравнить с теоретическим значением  $\Delta_{\text{раст.}}H^0(298\text{K})$  соли (спросить у преподавателя) и рассчитать абсолютную и относительную ошибки опыта.

### **Опыт 2. Определение изменения энтальпии гидратообразования сульфата меди.**

Изменением энтальпии гидратообразования называется количество тепла, которое выделяется при образовании одного моль твердого кристаллогидрата из одного моль твердой безводной соли и соответствующего количества воды.

Изменение энтальпии образования кристаллогидрата опытным путем определить невозможно. Ее находят расчетным путем, основываясь на законе Гесса и калориметрических данных по теплотам растворения безводной соли и кристаллогидрата в больших количествах воды.

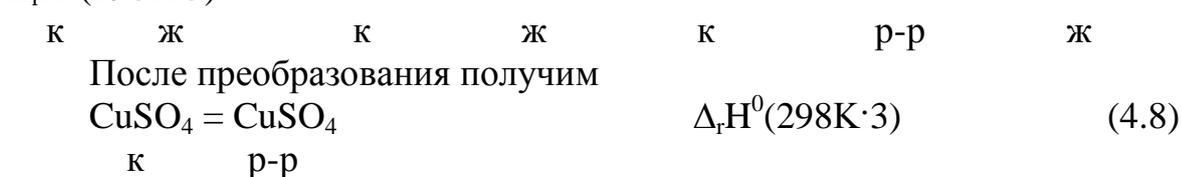
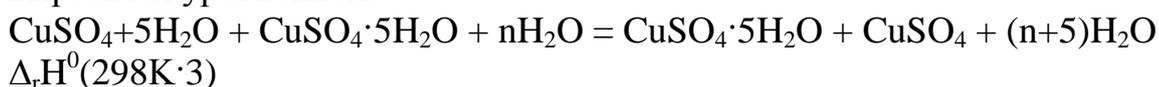
Процесс растворения безводной соли ( $\text{CuSO}_4$ ) можно представить протекающим в две стадии:



где  $\Delta_r H^0(298\text{K} \cdot 1)$  – энтальпия образования кристаллогидрата из безводной соли и воды;

$\Delta_r H^0(298\text{K} \cdot 2)$  – энтальпия растворения кристаллогидрата

Суммарный процесс полученный путем сложению реакций 1 и 2 выразится уравнением.



Это уравнение описывает процесс растворения безводной соли

Согласно закону Гесса  $\Delta_r H^0(298\text{K} \cdot 3) = \Delta_r H^0(298\text{K} \cdot 1) + \Delta_r H^0(298\text{K} \cdot 2)$

откуда  $\Delta_r H^0(298\text{K} \cdot 1) = \Delta_r H^0(298\text{K} \cdot 3) - \Delta_r H^0(298\text{K} \cdot 2)$

т.е. измерив опытным путем энтальпии растворения безводной соли ( $\Delta_r H^0(298\text{K} \cdot 3)$ ) и кристаллогидрата ( $\Delta_r H^0(298\text{K} \cdot 2)$ ), можно рассчитать энтальпию образования кристаллогидрата из безводной соли и воды ( $\Delta_r H^0(298\text{K} \cdot 1)$ ).

**Цель работы:** определить изменение энтальпии гидратообразования сульфата меди. Работу выполняют два студента.

**Ход работы.** Для проведения опыта получить две навески: первую – 7,5 г.  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , вторую – 4,5 г. безводной соли  $\text{CuSO}_4$ . Отмерить цилиндром 300 мл воды для растворения  $\text{CuSO}_4$ , и 297 мл воды для растворения навески

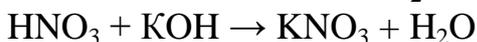
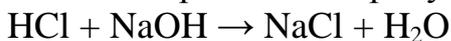
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Разница в 3 г соответствует количеству воды, которое содержится в 7,5 г кристаллогидрата.

Методика работы и расчета энтальпий растворения безводной соли и кристаллогидрата аналогична рассмотренный в опыте 1. Используя табличные данные рассчитать теоретическое значение  $\Delta_r H^0(298\text{K} \cdot 1)$  и сравнить её с опытным. Определить относительную ошибку опыта.

### Опыт 3. Определение изменения энтальпии реакции нейтрализации

**Цель работы:** определить изменение энтальпии реакции нейтрализации гидроксида натрия хлороводородной кислоты или гидроксида калия азотной кислоты.

Изменение энтальпии реакции нейтрализации есть количества тепла, которое выделяется при взаимодействии одного моль сильной кислоты с одним моль сильного основания. Продуктами реакции нейтрализации являются средние соли и вода. Равновесие практически полностью смещено в направлении образования продуктов реакции. Например,

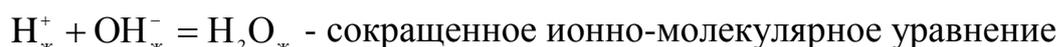


или, в ионной форме,

$\text{H}^+ + \text{Cl}^- + \text{Na}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$  – полное ионно-молекулярное уравнение

$\text{H}^+ + \text{NO}_3^- + \text{K}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{K}^+ + \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$  - полное ионно-молекулярное уравнение

Так как анионы сильных кислот и катионы сильных оснований не претерпевают изменений, реакция нейтрализации любой сильной кислоты сильным основанием сводится к одному и тому же процессу – образованию одного моля жидкой воды из гидратированных ионов водорода и гидроксид – ионов:



По первому следствию из закона Гесса теплота нейтрализации может быть рассчитана из соотношения

$$\Delta_{\text{нейт.}} H^0(298\text{K})_{\text{теор.}} = \Delta_f H^0(298\text{K}, \text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}) - [\Delta_f H^0(298\text{K}, \text{H}_{\text{ж}}^+) + \Delta_f H^0(298\text{K}, \text{OH}_{\text{ж}}^-)],$$

где

$\Delta_f H^0(298\text{K}, \text{H}_{\text{ж}}^+)$  и  $\Delta_f H^0(298\text{K}, \text{OH}_{\text{ж}}^-)$  – теплоты образования гидратированных ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  в растворе.

Так, как из таблиц  $\Delta_f H^0(298\text{K}, \text{H}_{\text{ж}}^+) = 0$ ,  $\Delta_f H^0(298\text{K}, \text{OH}_{\text{ж}}^-) = -228,9$  кДж/моль, а  $\Delta_f H^0(298\text{K}, \text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}) = 285,8$  кДж/моль, получаем  $\Delta_{\text{нейт.}} H^0(298\text{K})_{\text{теор.}} = \Delta_f H^0(298\text{K}, \text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}) - \Delta_f H^0(298\text{K}, \text{OH}_{\text{ж}}^-) = -285,8 + 228,9 = -56,9$  кДж.

**Ход работы.** Во внутренний стакан калориметра (см. рис.4.1) отмерить цилиндром  $150 \text{ см}^3$  1н раствора соляной или азотной кислоты и в отдельный стакан –  $150 \text{ см}^3$  1н раствора щелочи. Выдержать растворы 5 минут для выравнивания температур. Затем подключить калориметр к сети, включить мешалку и измерять температуру растворов кислоты и щелочи через каждые 0,5 минуты в течение 5-и минут. Затем быстро через воронку влить в раствор

кислоты раствор щелочи и произвести 10-15 измерений температуры с интервалом 0,5 минуты. Полученные данные занести в таблицу:

$\tau$ , мин							
$t$ , °C							

Для определения  $\Delta t$  построить график  $t = f(\tau)$  (см.рис.4.2а). Зная  $\Delta t$ , рассчитать количество теплоты, выделившейся в результате реакции, по формуле

$$Q_p = [C_{cm} \cdot m_{cm} + C_{p-ра} \cdot m_{p-ра}] \cdot \Delta t, \quad (4.9)$$

где  $m_{cm}$  – масса стеклянных частей прибора, г;

$C_{cm}$  – удельная теплоемкость стекла, равная 0,753 Дж/г·К;

$m_{p-ра}$  – масса раствора кислоты, г;

$C_{p-ра}$  – удельная теплоемкость раствора, равная 4,18 Дж/г·К.

Рассчитать теплоту нейтрализации:

$$\Delta_{\text{нейт.}} H^0(298K)_{\text{оп.}} = -Q_p \cdot M_{\text{эк}}(\text{HCl}) / m_{\text{HCl}} \cdot 1000 \text{ (кДж/моль)} \quad (4.10)$$

где  $m_{\text{HCl}}$  – масса HCl г., участвующая в реакции нейтрализации;

В 1000 см<sup>3</sup> 1н раствора HCl содержится – 36,5 г. HCl

В 150 см<sup>3</sup> 1н раствора HCl содержится –  $m_{\text{HCl}}$ , г.

$$m_{\text{HCl}} = \frac{M_{\text{эк}}(\text{HCl}) \cdot 150}{1000} = \frac{36.5 \cdot 150}{1000} = 5,475 \text{ г} \quad (4.11)$$

Сравнить полученное значение  $\Delta_{\text{нейт.}} H^0(298K)_{\text{оп.}}$  с теоретической величиной  $\Delta_{\text{нейт.}} H^0(298K)_{\text{теор}}$  и рассчитать абсолютную и относительную ошибки опыта.

#### 6.4. Приготовление антифриза и определение его температуры замерзания

Антифризы (жидкости, замерзающие при отрицательных температурах) применяются в системах охлаждения автомобильных, авиационных и тракторных двигателей при температуре окружающего воздуха от - 75 до 0°C. Антифризы получают путем растворения в воде некоторых органических веществ (например, этиленгликоля, глицерина и др.) и антикоррозийных добавок (декстрина, гидрофосфата или молибдата натрия). Маркировка антифризов определяется температурой их замерзания. Для зон с умеренным климатом рекомендуется антифриз А-40, замерзающий при температуре (- 40°C), для северных районов - антифриз А-65 и др.

Наиболее распространенным антифризом в настоящее время является водный раствор этиленгликоля (СН<sub>2</sub>ОН – СН<sub>2</sub>ОН) с соответствующими добавками. Этиленгликоль - бесцветная вязкая жидкость с температурой кипения 198°C и температурой замерзания (-12°C).

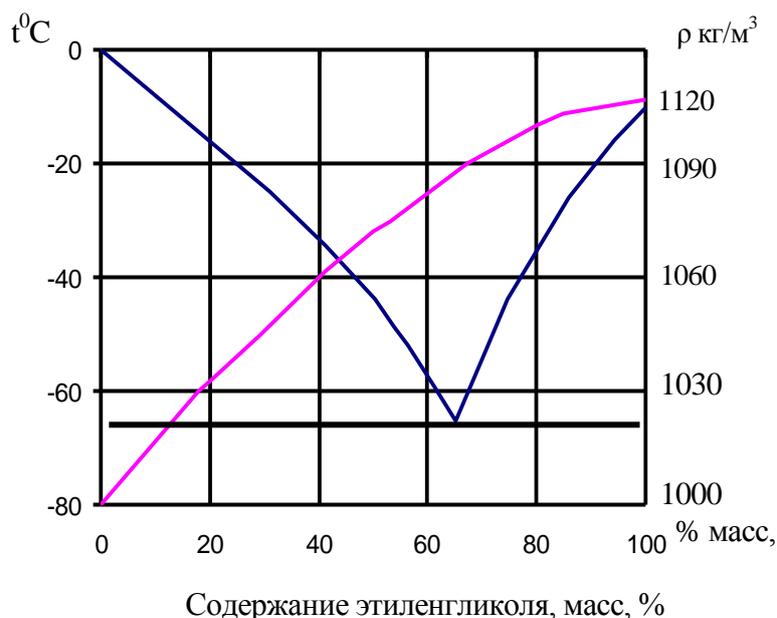


Рис.4.1 Диаграмма состояния водных растворов этиленгликоля:  
 1 – кривая плотности растворов;  
 2 – кривая температуры замерзания растворов.

Действие антифризов основано на криоскопическом законе Рауля, согласно которому понижение температуры замерзания (кристаллизации) раствора пропорционально моляльности растворенного вещества  $C_m(B)$  моль/кг.

$$\Delta t = t_0 - t_{\text{зам.р-ра}} = K_T^{\text{H}_2\text{O}} C_m(B) = K_T^{\text{H}_2\text{O}} \frac{m_B \cdot 1000}{M_B \cdot m_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (4.1)$$

где  $t_0$  - температура замерзания чистого растворителя (воды);

$t_{\text{зам.р-ра}}$  - температура замерзания раствора;

$C_m(B)$  - моляльность растворенного вещества, моль/кг;

$m_B$  - масса растворенного вещества, г;

$M_B$  - молярная масса растворенного вещества, г/моль;

$m_{\text{H}_2\text{O}}$  - масса растворителя (воды), г;

$K_T^{\text{H}_2\text{O}}$  - криоскопическая константа воды равное 1,86 К·кг/моль

На рис. 4.1 приведена диаграмма состояния водного раствора этиленгликоля. Из диаграммы следует, что наиболее низкую температуру замерзания ( $-75^\circ\text{C}$ ) имеет раствор с массовой долей этиленгликоля 67% массы.

**Цель работы:** приготовить раствор антифриза заданной концентрации и определить температуру его замерзания. Работу выполняют два студента.

**Ход работы.** Рассчитать необходимые объемные соотношения этиленгликоля и воды для приготовления 20 г одного из предложенных преподавателем растворов антифриза с массовой долей этиленгликоля в %: 1, 2, 3, 5, 7. Плотность исходного этиленгликоля составляет  $1,114 \text{ г/см}^3$ .

$$m_{\text{эт}} = \frac{m_{\text{р-ра}} \cdot \omega_{\text{эт}}}{100}, \text{ Г;} \quad (4.2)$$

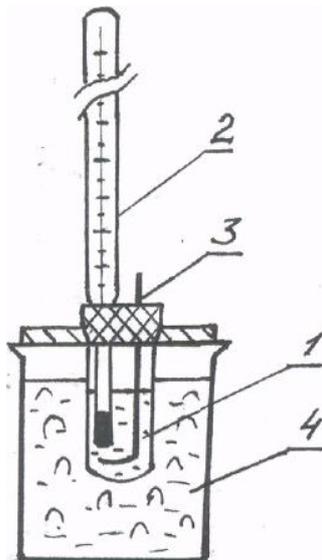
$$m_{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{р-ра}} - m_{\text{эт}}, \text{ Г;} \quad (4.3)$$

$$V_{\text{эт}} = \frac{m_{\text{эт}}}{\rho_{\text{эт}}}, \text{ см}^3; \quad (4.4)$$

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}}, \text{ см}^3 \quad (4.5)$$

Расчет представить преподавателю для проверки.

Для определения температуры замерзания применяют прибор, называемый криоскопом. Схема прибора приведена на рис. 4.2.



Прибор состоит из реакционной пробирки (1), куда помещается исследуемый раствор. Пробирка закрывается пробкой, в которую вставляются термометр (2) с ценой деления  $0,1^\circ\text{C}$  и мешалка (3).

Реакционная пробирка с термометром и мешалкой помещается в стакан (4) с охлаждающей смесью. Для проведения эксперимента в реакционную пробирку (1) отмерить с помощью бюретки рассчитанный объем этиленгликоля.

Рис. 7.2. Криоскоп

Затем из другой бюретки добавить рассчитанный объем воды, тщательно перемешать раствор. Закрывать пробирку пробкой с термометром и мешалкой.

Опустить пробирку с раствором в охлаждающую смесь и, непрерывно помешивая мешалкой раствор, наблюдать за изменением его температуры. Начиная примерно с  $+1^\circ\text{C}$  отмечать показания термометра через каждые 10 секунд. Полученные данные занести в таблицу 4.1.

Таблица 4.1.

#### Экспериментальные данные

$\tau$ , сек	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
$t^\circ, \text{C}$										

Построить график зависимости изменения температуры раствора от времени - кривую охлаждения (рис. 4.3 а,б). Полученный график может иметь вид а) или б).

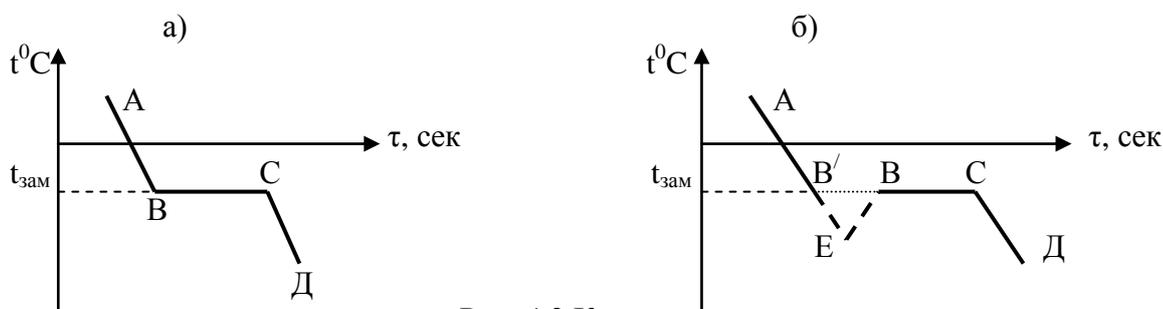


Рис. 4.3 Кривые охлаждения

а) – линия АВ – охлаждения жидкости, линия ВС – процесс кристаллизации, линия СД – охлаждение кристаллической фазы.

б) – линия АВ' - охлаждения жидкости, линия В'ЕВ – переохлаждения жидкости, линия ВС – процесс кристаллизации, линия СД - охлаждение кристаллической фазы.

Определить по графику температуру замерзания раствора  $t_{\text{зам.р-ра}}$ .

Используя закон Рауля, рассчитать теоретическую температуру замерзания раствора антифриза по уравнению

$$t_{\text{зам.р-ра(теор)}} = 0 - \Delta t_{\text{зам.}} = - K_T^{\text{H}_2\text{O}} \cdot \frac{m_{\text{э}} \cdot 1000}{M_{\text{э}} \cdot m_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (47.6)$$

Найти абсолютную и относительную погрешности эксперимента.

Приготовленный раствор антифриза сдать лаборанту.

### 6.5. Изучение процесса диссоциации уксусной кислоты

При растворении в воде электролиты подвергаются электролитической диссоциации, т.е. сильные электролиты распадаются на ионы - катионы и анионы полностью. Электролиты, диссоциирующие в растворах не полностью, называются слабыми. В таких растворах устанавливается равновесие между недиссоциированными молекулами электролита и ионами, образовавшимися в результате диссоциации. Например, в водном растворе уксусной кислоты устанавливается равновесие



$$K_C = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad (5.2)$$

Степень диссоциации электролита ( $\alpha$ ) есть отношение числа молекул распавшихся на ионы к числу молекул электролита, введенных в раствор. Константа и степень диссоциации связаны соотношением

$$K_C = \alpha^2 C_B / (1 - \alpha) \quad (\text{закон разбавления Оствальда}). \quad (5.3)$$

Если  $\alpha$  мало, то  $(1 - \alpha) \approx 1$ . Тогда  $K_C = \alpha^2 C_B$  откуда

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_C}{C_B}} \quad (5.4)$$

где  $C_B$  – молярная концентрация электролита, моль/л.

Растворы и расплавы электролитов относятся к проводникам второго рода. Электрический ток в этом случае является следствием движения ионов в электрическом поле.

Электрическая проводимость  $q$  есть величина, обратная сопротивлению ( $R$ ), она выражается формулой

$$q = \frac{1}{R}, \text{ Ом}^{-1} \quad (5.5)$$

Удельное электрическое сопротивление  $\rho$  можно определить из уравнения

$$R = \rho \frac{l}{S} \quad (5.6)$$

где  $l$  - длина, см;

$S$  - поперечное сечение любого проводника, в том числе и электролита,  $\text{см}^2$ .

Удельная электрическая проводимость ( $\sigma$ ) - физическая величина, обратная удельному электрическому сопротивлению ( $\rho$ ):

$$\sigma = \frac{1}{\rho}, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} \quad (5.7)$$

Молярная электрическая проводимость ( $\lambda_m$ ) раствора, содержащего электролит, равна отношению удельной электрической проводимости ( $\sigma$ ) к молярной концентрации вещества  $C_B$ ;

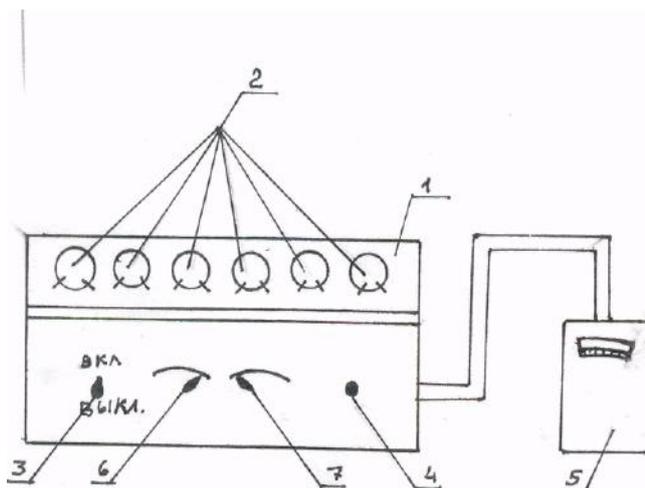
$$\lambda_m = \frac{\sigma \cdot 1000}{C_B}, \text{ см}^2 \cdot \text{Ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \quad (5.8)$$

Молярная электрическая проводимость раствора повышается с его разбавлением, так как при одинаковой массе электролита между электродами увеличивается число ионов за счет повышения степени диссоциации. При бесконечном разбавлении молярная электрическая проводимость стремится к предельному значению  $\lambda_\infty$ , так как степень разбавления стремится к единице.

Определив молярную электрическую проводимость раствора при данной концентрации и при бесконечном разбавлении, можно вычислить степень диссоциации по формуле

$$\alpha = \frac{\lambda_m}{\lambda_\infty} \quad (5.9)$$

**Цель работы:** определить степень, константу диссоциации и рН раствора уксусной кислоты.



**Рис. 5.1.** Прибор для определения электропроводности растворов

**Ход работы:** Собрать прибор рис. 8.1. Прибор для определения электропроводности растворов, состоит из деревянного штатива (1), на котором размещено 6 стаканов (2). В каждый стакан погружены угольные электроды, соединенные с электрическим блоком. Блок состоит из двух трансформаторов, выпрямителей и балластных сопротивлений. Прибор работает следующим образом. При включении тумблера "Сеть" (3) напряжение подается на силовой трансформатор, вторичная обмотка которого обеспечивает необходимое напряжение на электродах, погруженных в раствор. Ток с электродов поступает на согласующий трансформатор тока, напряжение со вторичной обмоткой подается на выпрямитель и через кнопку, "Измерение" (4) поступает на зажимы гальванометра (5), который непосредственно измеряет величину электропроводности. Изменение напряжения на электродах осуществляется переключателем "Электропроводность" (6). Подключение исследуемых растворов к схеме осуществляется переключателем "Растворы" (7).

Каждой паре студентов налить в один из шести стаканов до метки раствор уксусной кислоты заданной концентрации. Установить стаканы в штатив, опустить в раствор каждого стакана электроды и подключить их к прибору. Поставить переключатель "Электропроводность" (6) в положение  $10^{-3}$  –  $10^{-2}$ . Переключатель "Растворы" (7) установить в положение, соответствующее номеру стакана с раствором, электрическая проводимость

которого измеряется. Нажать кнопку "Измерение" (4) и отметить на гальванометре (5) число делений (n), на которое отклоняется стрелка гальванометра. После снятия показаний гальванометра отпустить кнопку (4). Аналогично провести измерение электропроводности растворов в остальных стаканах. После завершения измерений во всех стаканах выключить прибор тумблером "Сеть" (3).

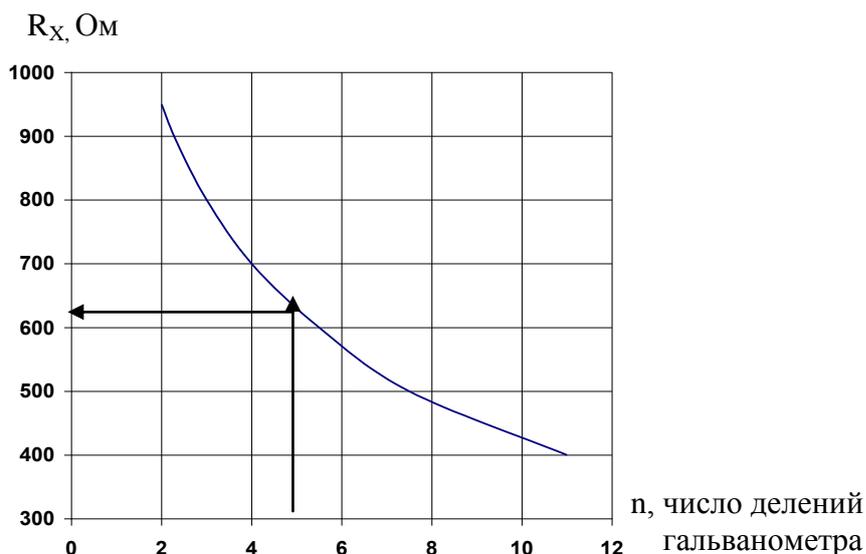


Рис. 5.2. Градуировочный график

По градуировочному графику (рис.8.2) определить сопротивление раствора  $R_x$  и рассчитать следующие величины:

1) удельную электрическую проводимость

$$\sigma = \frac{K}{R_x} (\text{Ом}^{-1} \text{см}^{-1}) \quad (5.10)$$

где  $K$  - постоянная сосуда ( $K = 0,271$ );

2) молярную электрическую проводимость  $\lambda_m$  по формуле (8.8);

3) степень диссоциации уксусной кислоты  $\alpha$  по формуле (8.9)

(молярную электрическую проводимость уксусной кислоты при бесконечном разбавлении ( $\lambda_{\infty}$ ) принять равной  $390,7 \text{ см}^2 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ );

4) константу диссоциации уксусной кислоты  $K_c$  по формуле (8.4).

5) pH раствора слабого электролита по формуле (8.11):

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] \quad (5.11)$$

В свою очередь  $[\text{H}^+]$  определить по формуле (8.12):

$$[\text{H}^+] = C_B \cdot \alpha \cdot n_{\text{H}^+} \quad (5.12)$$

Где  $n_{H^+}$  – число ионов  $H^+$ , образующихся при диссоциации одной молекулы уксусной кислоты. Результаты измерений и вычислений занести в табл. 8.1

Таблица 8.1 - Экспериментальные данные, полученные при изучении раствора уксусной кислоты

№ опыта	Концентрация р-ра, моль/л	Сопротивление р-ра, R <sub>x</sub> , Ом	Степень диссоциации кислоты, α %	pH раствора	K <sub>C</sub>
1	1/6				
2	1/8				
3	1/12				
4	1/16				
5	1/24				
6	1/32				
7	1/40				

Сделать вывод о зависимости  $K_C$  от концентрации растворов уксусной кислоты. Сравнить значение  $K_C$  с табличной величиной и рассчитать ошибку опыта.

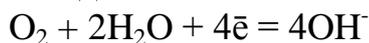
### 6.6. Коррозия металлов

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.

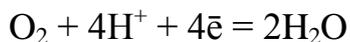
Химическая коррозия представляет собой разрушение металлов вследствие непосредственного взаимодействия их с сухими агрессивными газами  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $SO_2$ ,  $H_2S$ ,  $NH_3$ ,  $H_2O$  (газовая коррозия), или с агрессивными компонентами в жидких неэлектролитах, например в нефтепродуктах (коррозия в неэлектролитах).

При контакте металла с водой, растворами электролитов, влажными газами, наблюдается электрохимическая коррозия – наиболее распространенный вид коррозии металлов.

Процессы, протекающие при электрохимической коррозии:

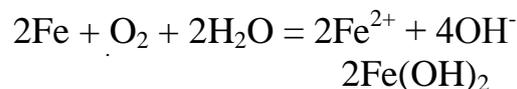
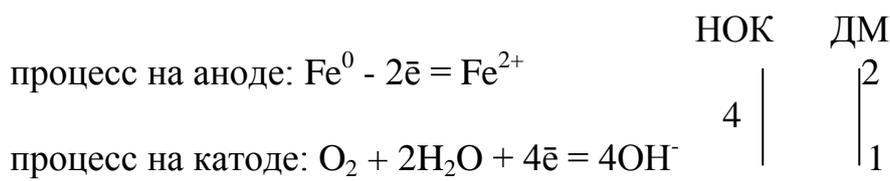


кислородная деполяризация.



Например, схема коррозионного ГЭ, составленного из железа ( $\varphi_{Fe^{2+}/Fe}^0 = -0,44V$ ), частично покрытого оловом ( $\varphi_{Sn^{2+}/Sn}^0 = -0,14V$ ) в атмосферных условиях, имеет вид:





Вторичный процесс:  $4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = 4Fe(OH)_3$  – суммарная реакция процесса коррозии.

Количественно скорость коррозии характеризуется следующими показателями коррозии:

- **весовой показатель**  $K_m = \frac{\Delta m_{Me}}{S \cdot \tau}$ , г/м<sup>2</sup>·ч, (6.1)

где  $\Delta m_{Me}$  – масса металла, превратившегося в продукт коррозии, г;

$S$  – площадь поверхности металла, м<sup>2</sup>;

$\tau$  – продолжительность коррозии, ч.

- **объемный показатель**  $K_v = \frac{V}{S \cdot \tau}$ , см<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>·ч, (6.2)

где  $V$  – объем газа, выделяющегося ( $H_2$ ) или поглощенного ( $O_2$ ) при коррозии, см<sup>3</sup>;

Объемный и весовой показатели связаны уравнением:

$$K_v = \frac{K_m}{M_{эк}(Me)} \cdot V_{M_{эк}(газа)}, \quad (6.3)$$

где  $M_{эк}(Me)$  – молярная масса эквивалента металла, который подвергается коррозии, г/моль;

$V_{M_{эк}(газа)}$  – эквивалентный объем газа, выделяющегося ( $H_2$ ) или поглощенного ( $O_2$ ) при коррозии металла, см<sup>3</sup>/моль.

- **глубинный показатель**  $\Pi = \frac{\delta}{\tau}$ , мм/год, (6.4)

где  $\delta$  – глубина проникновения коррозии в металл, мм;

$\tau$  – продолжительность коррозии, год.

Весовой и глубинный показатели коррозии связаны уравнением:

$$\Pi = \frac{K_m \cdot 8760}{1000 \cdot \rho_{Me}}, \text{ мм/год} \quad (6.5)$$

где  $\rho_{Me}$  – плотность металла, подвергающегося коррозии, г/см<sup>3</sup>;

8760 – среднее число часов в году.

**Цель работы.** Определить скорость коррозии стали в растворе серной кислоты.

**Ход работы.** Образец стали (сплав железа с углеродом) зачистить наждачной бумагой, измерить его площадь ( $S'$ ), поместить в стакан, прилить указанный преподавателем объем 2н серной кислоты и оставить на 10 мин.

Стальная пластинка подвергается электрохимической коррозии, причем анодными участками являются участки железа, а катодными – участки карбида железа ( $Fe_3C$ ).

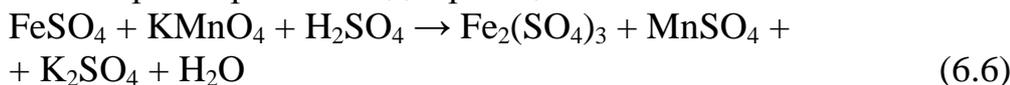
Схема коррозионного гальванического элемента:

A (-) Fe/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/Fe<sub>3</sub>C (+) K.

Написать уравнения электродных процессов и суммарное уравнение процесса коррозии.

По истечении 10 мин стальную пластинку извлечь из стакана. Отобрать в три колбы для титрования по 20 см<sup>3</sup> образовавшегося раствора FeSO<sub>4</sub>. Пробы оттитровать 0,01н раствором KMnO<sub>4</sub> до появления бледно-розовой окраски раствора, которая не исчезает при перемешивании в течение одной минуты. Записать объемы титранта, пошедшие на титрование каждой пробы V<sub>1</sub>, V<sub>2</sub>, V<sub>3</sub>.

При титровании идет реакция



Расставить коэффициенты методом электронного баланса, указать окислитель и восстановитель.

По данным титрования рассчитать массу железа, растворившегося в серной кислоте, следующим образом:

По закону эквивалентов:

$$\frac{m'(\text{Fe}^{2+})}{M_{\text{эк}}(\text{Fe}^{2+})} = C_{\text{эк}}(\text{KMnO}_4) \cdot V_{\text{ср}}(\text{KMnO}_4)$$

где  $m'(\text{Fe}^{2+})$  - масса Fe<sup>2+</sup> в 20 см<sup>3</sup> раствора, г.

$M_{\text{эк}}(\text{Fe}^{2+})$  - молярная масса эквивалентов Fe<sup>2+</sup> в процессе (Fe<sup>2+</sup> - 1e = Fe<sup>3+</sup>), равная  $\frac{M(\text{Fe}^{2+})}{1} = \frac{56}{1} = 56$  г/моль.

$C_{\text{эк}}(\text{KMnO}_4)$  - молярная концентрация эквивалентов KMnO<sub>4</sub>, равная 0,01 моль/л;

$$V_{\text{ср}}(\text{KMnO}_4) = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3} \quad \text{- средний объем раствора KMnO}_4,$$

израсходованного на титрование, л.

Отсюда,  $m'(\text{Fe}^{2+}) = C_{\text{эк}}(\text{KMnO}_4) \cdot V_{\text{ср}}(\text{KMnO}_4) \cdot M_{\text{эк}}(\text{Fe}^{2+})$ .

Далее по пропорции находим массу железа  $m(\text{Fe}^{2+})$  образовавшегося в первоначально взятом объеме серной кислоты  $V_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ , см<sup>3</sup>.

$m'(\text{Fe}^{2+})$  - 20 см<sup>3</sup>.

$m(\text{Fe}^{2+})$  -  $V_{\text{H}_2\text{SO}_4}$

$$\text{Отсюда } m(\text{Fe}^{2+}) = \frac{m'(\text{Fe}^{2+}) \cdot V_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{20}, \text{ г}$$

Так как  $m(\text{Fe}^{2+}) = \Delta m_{\text{Fe}}$ , по полученным экспериментальным данным рассчитать весовой показатель по формуле (12.1), объемный показатель по формуле (12.3), глубинный показатель коррозии по формуле (12.5).

**Экспериментальные данные**

$\Delta m_{\text{Fe}}$  - масса растворившегося железа, г;

S – площадь поверхности металла ( $S = 2S'$ ), м<sup>2</sup>;

$\tau$  – время коррозии, ч;

$$M_{\text{эк}}(\text{Fe}^{2+}) = \frac{M(\text{Fe})}{2} = \frac{56}{2} = 28 \text{ г/моль};$$

$V_{M_{\text{эк}}(\text{H}_2)}$  - объем молярной массы эквивалентов водорода, равный 11200 см<sup>3</sup>/моль;

$\rho_{\text{Fe}}$  – плотность стали, равная 7,9г/см<sup>3</sup>.

По величине глубинного показателя коррозии, пользуясь табл. 12.1, определить группу коррозионной стойкости исследуемого образца стали.

Таблица 12.1

Классификация металлов по коррозионной стойкости (ГОСТ-13819-66)

№ п/п	Группа стойкости	Скорость коррозии, мм	Балл
1	Совершенно стойкие	менее 0,001	1
2	Весьма стойкие	от 0,001 до 0,005	2
3	Стойкие	от 0,005 до 0,01	3
		от 0,01 до 0,05	4
		от 0,05 до 0,1	5
4	Понижено стойкие	от 0,1 до 0,5	6
		от 0,5 до 1,0	7
5	Малостойкие	от 1,0 до 5,0	8
		от 5,0 до 10,0	9
6	Нестойкие	свыше 10,0	10

**Цель работы.** Определить скорость коррозии стали в растворе серной кислоты.

**Ход работы.** Образец стали (сплав железа с углеродом) зачистить наждачной бумагой, измерить его площадь ( $S'$ ), поместить в стакан, прилить указанный преподавателем объем 2н серной кислоты и оставить на 10 мин.

Стальная пластинка подвергается электрохимической коррозии, причем анодными участками являются участки железа, а катодными – участки карбида железа ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ).

Схема коррозионного гальванического элемента:

A (–) Fe/ $\text{H}_2\text{SO}_4$ / $\text{Fe}_3\text{C}$  (+) K.

Написать уравнения электродных процессов и суммарное уравнение процесса коррозии.

По истечении 10 мин стальную пластинку извлечь из стакана. Отобрать в три колбы для титрования по 20 см<sup>3</sup> образовавшегося раствора  $\text{FeSO}_4$ . Пробу оттитровать 0,01н раствором  $\text{KMnO}_4$  до появления бледно-розовой окраски раствора, которая не исчезает при перемешивании в течение одной минуты.

Записать объемы раствора  $\text{KMnO}_4$ , пошедшие на титрование каждой пробы ( $V_1$ ,  $V_2$ ,  $V_3$ ).

При титровании идет реакция



Расставить коэффициенты методом электронного баланса, указать окислитель и восстановитель.

По данным титрования и по закону эквивалентов рассчитать массу железа, растворившегося в серной кислоте:

$$n_{\text{эк}}(\text{Fe}) = n_{\text{эк}}(\text{KMnO}_4)$$

$$\frac{m_{\text{Fe}}'}{M_{\text{эк}}(\text{Fe})} = C_{\text{эк}}(\text{KMnO}_4) \cdot V_{\text{cp}}(\text{KMnO}_4).$$

где  $m_{\text{Fe}}'$  - масса Fe в 20  $\text{cm}^3$  раствора, г.

$M_{\text{эк}}(\text{Fe})$  - молярная масса эквивалентов Fe в процессе

$$(\text{Fe}^{2+} - 1e = \text{Fe}^{3+}), \text{ равная } \frac{M(\text{Fe})}{1} = \frac{56}{1} = 56 \text{ г/моль.}$$

$C_{\text{эк}}(\text{KMnO}_4)$  - молярная концентрация эквивалентов  $\text{KMnO}_4$ , равная 0,01 моль/л;

$$V_{\text{cp}}(\text{KMnO}_4) = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3} - \text{средний объем раствора } \text{KMnO}_4,$$

израсходованного на титрование, л.

$$\text{Отсюда, } m_{\text{Fe}}' = C_{\text{эк}}(\text{KMnO}_4) \cdot V_{\text{cp}}(\text{KMnO}_4) \cdot M_{\text{эк}}(\text{Fe}).$$

Далее по пропорции находим массу железа  $m_{\text{Fe}}$ , растворившегося в первоначально взятом объеме серной кислоты  $V_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ ,  $\text{cm}^3$ .

$$m_{\text{Fe}}' \text{ — } 20 \text{ cm}^3.$$

$$m_{\text{Fe}} \text{ — } V_{\text{H}_2\text{SO}_4}$$

$$\text{Отсюда } m_{\text{Fe}} = \frac{m_{\text{Fe}}' \cdot V_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{20}, \text{ г}$$

Так как  $m_{\text{Fe}} = \Delta m_{\text{Fe}}$ , то по полученным экспериментальным данным можно рассчитать весовой (по формуле 12.1), объемный (по формуле 12.2), и глубинный (по формуле 12.3) показатели коррозии.

### Экспериментальные данные

$\Delta m_{\text{Fe}}$  - масса растворившегося железа, г;

$S$  - площадь поверхности металла ( $S = 2S'$ ),  $\text{m}^2$ ;

$\tau$  - время коррозии, ч;

$$M_{\text{эк}}(\text{Fe}) = \frac{M(\text{Fe})}{2} = \frac{56}{2} = 28 \text{ г/моль, так как при растворении Fe в } \text{H}_2\text{SO}_4$$

степень окисления Fe изменяется



$V_{M_{\text{эк}}(\text{H}_2)}$  - объем молярной массы эквивалентов водорода, равный 11200  $\text{cm}^3/\text{моль}$ ;

$\rho_{\text{Fe}}$  - плотность стали, равная 7,9г/ $\text{cm}^3$ .

По величине глубинного показателя коррозии, пользуясь табл. 12.1, определить группу коррозионной стойкости исследуемого образца стали.

## 7.ВАРИАНТЫ ЗАДАНИЙ РУБЕЖНОГО КОНТРОЛЯ

### 7.1.Первый рубежный контроль (РК-1)

#### В-1

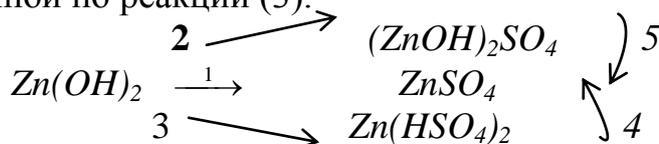
- Способы выражения состава растворов: молярная концентрация; молярная концентрация эквивалентов растворенного вещества, моляльность.
- Определить состав смеси (% масс.), содержащий карбонат кальция (26 г) и оксид кальция, если после прокаливания этой смеси полученный продукт вступил в реакцию с ортофосфорной кислотой и образовалось 110 г ортофосфата кальция. Составить уравнения реакций.
- а) Назвать следующие химические соединения и определить степень окисления всех элементов соединений:  
 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}(\text{OH})_2$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{KHCO}_3$ ,  $(\text{ZnOH})_2\text{SO}_3$   
 б) Написать формулы следующих химических соединений:  
 оксид хлора (III), сероводородная кислота, нитрат железа (III), гидрокарбонат бария.
- Определить массу хлорида хрома (III), содержащуюся в 500 см<sup>3</sup> 0,1 н раствора хлорида хрома (III), если реакция с участием  $\text{CrCl}_3$  протекает по уравнению:  

$$\text{CrCl}_3 + 2\text{NaOH} = \text{Cr}(\text{OH})_2\text{Cl} + 2\text{NaCl}$$
- Рассчитать значения стандартных энтальпии и энтропии химической реакции:  

$$2\text{Al}_2\text{O}_3(\text{к}) + 6\text{SO}_2(\text{г}) + 3\text{O}_2(\text{г}) = 2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{к})$$
- Определить моляльность вещества в водном растворе, если в 150 г раствора содержится 14 г гидроксида натрия.

#### В-2

- Оксиды: классификация, номенклатура, свойства. Соли: классификация, номенклатура, свойства.
- Найти массы воды и кристаллогидрата  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , необходимые для приготовления 5 литров раствора, содержащего 10% (масс.) безводной соли. Плотность 10%-го раствора  $\text{CuSO}_4$  равна 1,107 г/см<sup>3</sup>.
- Составить реакции (1-5), расставить коэффициенты. Назвать соли, полученные по реакциям (1,2,3) и определить молярную массу соли, полученной по реакции (3).



- Определить титр раствора вещества, если в 70 см<sup>3</sup> раствора содержится 0,1 моль сульфида калия..

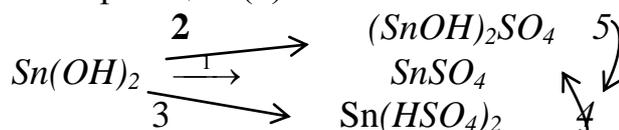
- Стандартная энтальпия реакции сгорания этилового спирта ( $C_2H_5OH$ ) равна (-1367) кДж/моль. Написать термохимическое уравнения сгорания этилового спирта и вычислить стандартную энтальпию его образования.
- Определить молярную долю растворенного вещества в 4,5%-ном водном растворе сульфата натрия.

### В-3

- Кислоты: классификация, номенклатура, свойства. Основания: классификация, номенклатура, свойства.
- При растворении в воде 6,3 г безводного  $Na_2SO_3$  выделилось 628,5 Дж, а при растворении в воде 25,2 г кристаллогидрата  $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$  поглотилось 4686 Дж. Определить стандартную энтальпию реакции получения кристаллогидрата из безводной соли и воды.
- а) Назвать следующие химические соединения и определить степень окисления всех элементов соединений:  
 $N_2O_3$ ,  $Cr(OH)_3$ ,  $H_3BO_3$ ,  $Fe(NO_3)_2$ ,  $NaHCO_3$ ,  $AlOHCl_2$   
 б) Написать формулы следующих химических соединений:  
 оксид цезия, гидроксид железа (II), сульфид калия, бромид дигидроксохрома (III).
- Определить массу гидроксида калия, содержащуюся в 513 г 0,55 М водного раствора гидроксида калия плотностью  $1,0257 \text{ г/см}^3$ .
- Можно ли восстановить водородом оксид кальция и оксид железа (III) до металлов при стандартных условиях? Ответ подтвердить расчетом  $\Delta_r G^\circ(298K)$  по значениям  $\Delta_f G^\circ(298K, B)$ .
- Сколько граммов нитрата натрия потребуется для приготовления  $300 \text{ см}^3$  6% -ного раствора плотностью  $1,05 \text{ г/см}^3$ ?

### В-4

- Массовая и молярная доля растворенного вещества, титр раствора вещества. Плотность раствора.
- Определить количество моль воды в формуле кристаллогидрата  $MgSO_4 \cdot nH_2O$ , если в результате прокаливании его масса изменилась от 0,74 до 0,36г. Определить объем ( $\text{см}^3$ ) выделившейся парообразной воды при  $180^\circ\text{C}$  и давлении 98,5 кПа.
- Составить реакции (1-5), расставить коэффициенты. Назвать соли, полученные по реакциям (1,2,3) и определить молярную массу соли, полученной по реакции (2).





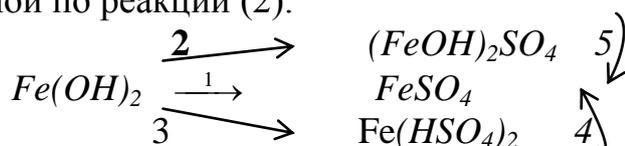
4. Определить массу серной кислоты, содержащуюся в 520 г 0,64 М водного раствора серной кислоты плотностью 1,0385 г/см<sup>3</sup>.
5. Можно ли восстановить алюминием оксид хрома (III) и оксид марганца (II) до металлов при стандартных условиях? Ответ подтвердить расчетом  $\Delta G_{r,298}^{\circ}$  по значениям  $\Delta G_{f,298}^{\circ}$  (В).
6. Определить моляльность вещества в растворе, если в 200 г водного раствора содержится 14,8 г нитрата магния.

### В-7

1. Изобарный тепловой эффект химической реакции. Энтальпия. Стандартные энтальпии образования и сгорания химических веществ.
2. При взаимодействии 1,4 г технического карбоната натрия с HCl выделилось 300 см<sup>3</sup> CO<sub>2</sub>, собранного над водным раствором NaHCO<sub>3</sub> и измеренного при температуре 293К и давлении 747 мм рт.ст. Давление паров воды при 293К равно 17,54 мм рт.ст. Определить содержание Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в техническом карбонате натрия в процентах.
3. а). Назвать следующие химические соединения и определить степень окисления всех элементов соединений:  
CrO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, Zn(OH)<sub>2</sub>, CoOHNO<sub>3</sub>, Fe(HSO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>  
б) Написать формулы следующих химических соединений:  
оксид марганца (II), гидроксид кадмия (II), карбонат калия, гидросульфат натрия.
4. Определить массу хлорида железа (III), содержащуюся в 600 см<sup>3</sup> 0,1 н раствора хлорида железа (III), если реакция с участием FeCl<sub>3</sub> протекает по уравнению:  
FeCl<sub>3</sub> + 2NaOH = Fe(OH)<sub>2</sub>Cl + 2NaCl.
5. Рассчитать значения стандартных энтальпии и энтропии химической реакции:  
4NO<sub>2(г)</sub> + O<sub>2(г)</sub> + 2H<sub>2</sub>O<sub>(ж)</sub> = 4HNO<sub>3(ж)</sub>
6. Определить моляльность вещества в растворе, если в 250 г водного раствора содержится 15,2 г нитрата кальция.

### В-8

1. I и II закон термохимии, I и II следствия из закона Гесса.
2. Плотность 10%-го раствора хлорида алюминия равна 1,09 г/см<sup>3</sup>. Рассчитать:  
а) молярную концентрацию, б) моляльность, в) молярную долю соли в растворе.
3. Составить реакции (1-5), расставить коэффициенты. Назвать соли, полученные по реакциям (1,2,3) и определить молярную массу соли, полученной по реакции (2).



4. Определить титр раствора вещества, если в 100 см<sup>3</sup> раствора содержится 0,01 моль хлороводородной кислоты.
5. Стандартная энтальпия реакции сгорания ацетона (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O) равна

(-1790 кДж/моль). Написать термохимическое уравнение сгорания ацетона и вычислить стандартную энтальпию его образования.

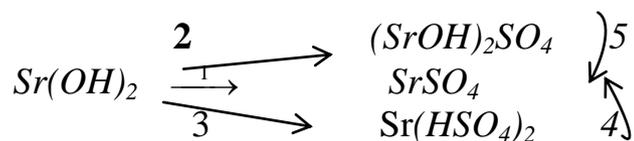
6. Определить молярную долю растворенного вещества в 15 % - ном водном растворе нитрита натрия.

### В-9

1. Кислоты: классификация, номенклатура, свойства. Основания: классификация, номенклатура, свойства.
2. Найти массу этана ( $C_2H_6$ ), при полной сгорании которого до  $CO_{2(g)}$  и  $H_2O_{(r)}$  в тепловом агрегате выделяется теплота, достаточная для нагревания 5 л воды от 25 до 100°C. Молярная теплоемкость воды равна 75,3 Дж/моль·К. КПД теплового агрегата составляет 45%.
3. а) Назвать следующие химические соединения и определить степень окисления всех элементов соединений:  
 $N_2O_5$ , 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).
4. Определить массу хлорида хрома (III), содержащуюся в 500 см<sup>3</sup> 0,1 н раствора хлорида хрома (III), если реакция с участием  $CrCl_3$  протекает по уравнению:  
 $CrCl_3 + 2NaOH = Cr(OH)_2Cl + 2NaCl$ .
5. Можно ли восстановить оксидом углерода (II) оксид магния и оксид ртути (II) до металлов при стандартных условиях? Ответ подтвердить расчетом  $\Delta G_{r,298}^{\circ}$  по значениям  $\Delta G_{f,298}^{\circ}$  (В).
6. Определить молярность вещества в водном растворе, если в 150 г раствора содержится 14 г гидроксида натрия.

### В-10

1. Энтропия. Стандартная энтропия химических соединений. Расчет изменения энтропии химических реакций.
2. Определить состав смеси (% масс.), содержащий карбонат стронция (66 г) и оксид стронция, если после прокаливании этой смеси полученный продукт вступил в реакцию с ортофосфорной кислотой и образовалось 300 г ортофосфата стронция. Составить уравнения реакций.
3. Стандартная энтальпия реакции сгорания ацетилен ( $C_2H_2$ ) равна (-1300 кДж/моль). Написать термохимическое уравнение сгорания ацетилен и вычислить стандартную энтальпию его образования.
4. Определить титр раствора вещества, если в 70 см<sup>3</sup> раствора содержится 0,1 моль сульфида калия.
5. Составить реакции (1-5), расставить коэффициенты. Назвать соли, полученные по реакциям (1,2,3) и определить молярную массу соли, полученной по реакции (3).



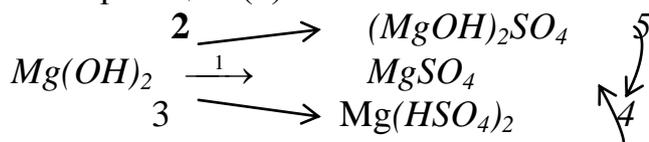
6. Определить молярную долю растворенного вещества в 4,5%-ном водном растворе сульфата натрия.

### В-11

1. Энергия Гиббса. Стандартная энергия Гиббса образования химических соединений. Расчет изменения энергии Гиббса химических реакций.
2. Найти массы воды и кристаллогидрата  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , необходимые для приготовления 1,5 литра раствора, содержащего 6% (масс.) безводной соли. Плотность 6%-го раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  равна  $1,060 \text{ г/см}^3$ .
3. а) Назвать следующие химические соединения и определить степень окисления всех элементов соединений:  
 $\text{CO}_2$ ,  $\text{Ba(OH)}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{K}_2\text{S}$ ,  $\text{Mg(HSO}_3)_2$ ,  $\text{FeOHNO}_3$   
 б) Написать формулы следующих химических соединений:  
 оксид кальция, гидроксид никеля (II), ортофосфат магния, гидрокарбонат стронция.
4. Определить массу гидроксида калия, содержащуюся в 513 г 0,55 М водного раствора гидроксида калия плотностью  $1,0257 \text{ г/см}^3$ .
5. Рассчитать значения стандартных энтальпии и энтропии химической реакции:  
 $2\text{PbO}_{(к)} + \text{O}_{2(г)} + 4\text{NO}_{2(г)} = 2\text{Pb(NO}_3)_2_{(к)}$
6. Сколько граммов нитрата натрия потребуется для приготовления  $300 \text{ см}^3$  6% -ного раствора плотностью  $1,05 \text{ г/см}^3$ ?

### В-12

1. Способы выражения состава растворов: молярная концентрация; молярная концентрация эквивалентов растворенного вещества, моляльность.
2. При растворении в воде 13,6 г безводного  $\text{BaCl}_2$  выделилось 685 Дж, а при растворении в воде 12 г кристаллогидрата  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  поглотилось 990 Дж. Определить стандартную энтальпию реакции получения кристаллогидрата из безводной соли и воды.
3. Составить реакции (1-5), расставить коэффициенты. Назвать соли, полученные по реакциям (1,2,3) и определить молярную массу соли, полученной по реакции (2).



4. Определить массу хлорида хрома(III), содержащуюся в  $800 \text{ см}^3$  0,2 н раствора хлорида хрома(III), если реакция с участием  $\text{CrCl}_3$  протекает по уравнению:  
 $\text{CrCl}_3 + 3\text{KOH} = \text{Cr(OH)}_3 + 3\text{KCl}$

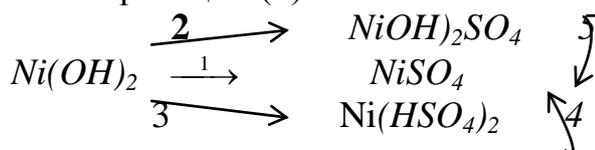
5. Можно ли восстановить магнием хлорид титана (IV) и хлорид алюминия до металлов при стандартных условиях? Ответ подтвердить расчетом  $\Delta_r G^\circ(298\text{K})$  по значениям  $\Delta_f G^\circ(298\text{K}, \text{В})$ .
6. Определить молярность вещества в растворе, если в 150 г водного раствора содержится 15,2 г нитрата кальция.

### В-13

1. Энергия Гиббса и направленность протекания химических реакций.
2. Определить количество моль воды в формуле кристаллогидрата  $\text{CuSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , если в результате прокаливании его масса изменилась от 1,4 до 0,9г. Определить объем ( $\text{см}^3$ ) выделившейся парообразной воды при  $200^\circ\text{C}$  и давлении 95,6 кПа.
3. а) Назвать следующие химические соединения и определить степень окисления всех элементов соединений:  
 $\text{BeO}$ ,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Co}(\text{HSO}_3)_2$ ,  $\text{FeOHCl}_2$   
 б) Написать формулы следующих химических соединений:  
 оксид кальция, гидроксид аммония, азотная кислота, гидрокарбонат магния.
4. Определить титр раствора вещества, если в  $150 \text{ см}^3$  раствора содержится 0,02 моль гидроксида натрия
5. Рассчитать значения стандартных энтальпии и энтропии химической реакции:  $2\text{Mg}(\text{NO}_3)_{2(\text{к})} = 2\text{MgO}_{(\text{к})} + 4\text{NO}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})}$
6. Определить молярную долю растворенного вещества в 10%-ном водном растворе бромида калия.

### В-14

1. Химическая термодинамика. Изохорный тепловой эффект химической реакции. Внутренняя энергия.
2. Определить объем 38%-го раствора хлороводородной кислоты плотностью  $1,189 \text{ г/см}^3$ , необходимого для приготовления 1,3 л 2 М раствора данного вещества. Пояснить процесс приготовления раствора.
3. Определить молярность вещества в растворе, если в 200 г водного раствора содержится 14,8 г нитрата магния.
4. Составить реакции (1-5), расставить коэффициенты. Назвать соли, полученные по реакциям (1,2,3) и определить молярную массу соли, полученной по реакции (3).



5. Определить массу серной кислоты, содержащуюся в 520 г 0,64 М водного раствора серной кислоты плотностью  $1,0385 \text{ г/см}^3$ .

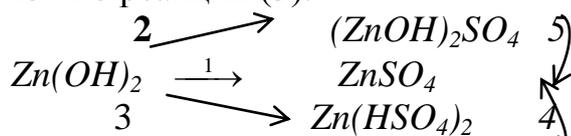
6. Стандартная энтальпия реакции сгорания глюкозы ( $C_6H_{12}O_6$ ) равна (-1789,79 кДж/моль). Написать термохимическое уравнение сгорания глюкозы и вычислить стандартную энтальпию ее образования.

### В-15

1. Массовая и молярная доля растворенного вещества, титр раствора вещества. Плотность раствора.
2. Стандартная энтальпия реакции сгорания бензола ( $C_6H_6$ ) равна (-3275 кДж/моль). Написать термохимическое уравнение сгорания бензола и вычислить стандартную энтальпию его образования.
3. а) Назвать следующие химические соединения и определить степень окисления всех элементов соединений:  
 $FeO$ ,  $CsOH$ ,  $H_2CO_3$ ,  $NiSO_4$ ,  $KHS$ ,  $AlOH(NO_3)_2$   
 б) Написать формулы следующих химических соединений:  
 оксид хлора (VII), гидроксид железа (II), хлорид аммония, сульфат гидроксомеди(II).
4. Можно ли восстановить водородом оксид ванадия (V) и оксид свинца (II) до металлов при стандартных условиях? Ответ подтвердить расчетом  $\Delta_r G^\circ(298K)$  по значениям  $\Delta_f G^\circ(298K, B)$ .
5. Определить массу хлорида железа (III), содержащуюся в  $600\text{ см}^3$  0,1 н раствора хлорида железа (III), если реакция с участием  $FeCl_3$  протекает по уравнению:  
 $FeCl_3 + 2NaOH = Fe(OH)_2Cl + 2NaCl$ .
6. Определить молярность вещества в растворе, если в 250 г водного раствора содержится 15,2 г нитрата кальция.

### В-16

1. Изобарный тепловой эффект химической реакции. Энтальпия. Стандартные энтальпии образования и сгорания химических веществ.
2. При взаимодействии 1,3 г технического карбоната магния с HCl выделилось  $350\text{ см}^3$   $CO_2$ , собранного надводным раствором  $NaHCO_3$  и измеренного при температуре 298 К и давлении 763,76 мм рт.ст. Давление паров воды при 298К равно 23,76 мм рт.ст. Определить содержание  $MgCO_3$  в техническом карбонате магния в процентах.
3. Составить реакции (1-5), расставить коэффициенты. Назвать соли, полученные по реакциям (1,2,3) и определить молярную массу соли, полученной по реакции (3).



4. Определить титр раствора вещества, если в  $100\text{ см}^3$  раствора содержится 0,01 моль хлороводородной кислоты.
5. Рассчитать значения стандартных энтальпии и энтропии химической реакции:  
 $2PbS_{(к)} + 3O_{2(г)} = 2PbO_{(к)} + 2SO_{2(г)}$

6. Определить молярную долю растворенного вещества в 15 % - ном водном растворе нитрита натрия.

## 7.2. Второй рубежный контроль (РК-2)

### В-1

1. Законы Рауля и Вант-Гоффа для растворов неэлектролитов.
2. Составить схему ГЭ, в котором протекает химическая реакция  $2\text{Ag}^0 + \text{Hg}^{2+} = 2\text{Ag}^+ + \text{Hg}^0$ . Написать уравнения электродных процессов. На основании стандартных значений энергий Гиббса образования ионов  $\Delta G_{f,298}^{\circ}(\text{Me}^{n+})$  рассчитать стандартное напряжение ГЭ и константу равновесия реакции при 298К.  
 $\Delta G_{f,298}^{\circ}(\text{Ag}^+) = 77,11 \text{ кДж/моль}; \quad \Delta G_{f,298}^{\circ}(\text{Hg}^{2+}) = 164,77 \text{ кДж/моль}$
3. Вычислить температуру кипения водного раствора, содержащего 0,2 моль глюкозы ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) в 800 г раствора.  
 $\Delta_{\text{T}}^{\text{H}_2\text{O}} = 0,52 \text{ кг}\cdot\text{К/моль}$
4. Вычислить pH 0,1 М водного раствора уксусной кислоты ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ).
5. Алюминиевый электрод погружен в  $1 \cdot 10^{-3}$  М раствор нитрата алюминия.  
Вычислить значение потенциала алюминиевого электрода.
6. Определить произведение растворимости  $\text{PbBr}_2$ , если его растворимость в воде при  $25^{\circ}\text{C}$  равна  $1,32 \cdot 10^{-2}$  моль/л.

### В-2

1. Основы теории электролитической диссоциации. Степень и константа диссоциации. Сильные и слабые электролиты.
2. Составить схему коррозионного ГЭ, возникающего при контакте кадмиевой пластины площадью  $25 \text{ см}^2$  с никелевой в растворе серной кислоты ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Написать уравнения электродных процессов и суммарной реакции процесса коррозии. Вычислить объемный и весовой показатели коррозии, если за 40 мин в процесс коррозии выделяется  $3 \text{ см}^3$  водорода (н.у).
3. В 90 г воды содержится 3,5 г неэлектролита. Раствор обладает при  $25^{\circ}\text{C}$  осмотическим давлением, равным 633,7 кПа. Определить молярную массу неэлектролита. Плотность раствора равна  $1,031 \text{ г/см}^3$ .
4. Определить произведение растворимости  $\text{PbBr}_2$ , если его растворимость в воде при  $25^{\circ}\text{C}$  равна  $1,32 \cdot 10^{-2}$  моль/л.
5. 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.
6. Определить давление насыщенного пара над 2,0%-ным водным раствором карбамида  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  при 373К, если давление насыщенного пара над водой при этой же температуре равно 101,325 кПа.

### В-3

1. Активность ионов. Кажущаяся степень диссоциации. Изотонический коэффициент. Законы Рауля и Вант-Гоффа для растворов электролитов.
2. Составить схему гальванического элемента (ГЭ), образованного железным электродом, погруженным в 1 М раствор нитрата железа (II), и кадмиевым электродом, погруженным в  $1 \cdot 10^{-3}$  М раствор нитрата кадмия. Рассчитать напряжение ГЭ, написать уравнения электродных процессов и суммарной токообразующей реакции.
3. Вычислить рН следующих водных растворов: а) 0,04М  $\text{HNO}_3$ ; б) 0,5М  $\text{LiOH}$ .
4. Определить произведение растворимости  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ , если его растворимость в воде при  $25^\circ\text{C}$  равна  $1,62 \cdot 10^{-2}$  моль/л.
5. Вычислить температуру замерзания водного раствора, содержащего 0,05 моль глюкозы ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) в 400 г раствора.  $K_T^{\text{H}_2\text{O}} = 1,86 \text{ кг}\cdot\text{K}/\text{моль}$ .
6. Потенциал медного электрода, погруженного в раствор сульфата меди (II) равен (+0,35В). Вычислить концентрацию ионов меди в растворе.

### В-4

1. Ионное произведение воды, рН растворов. Произведение растворимости.
2. Определить осмотическое давление 1%-ного раствора хлорида алюминия при  $18^\circ\text{C}$ . Плотность раствора равна  $1,010 \text{ г}/\text{см}^3$ . Кажущаяся степень диссоциации хлорида алюминия равна 0,9.
3. Алюминиевый электрод погружен в  $1 \cdot 10^{-3}$  М раствор нитрата алюминия. Вычислить значение потенциала алюминиевого электрода.
4. Вычислить температуру замерзания водного раствора, содержащего 0,05 моль глюкозы ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) в 400 г раствора.  $K_T^{\text{H}_2\text{O}} = 1,86 \text{ кг}\cdot\text{K}/\text{моль}$ .
5. Определить произведение растворимости  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ , если его растворимость в воде при  $25^\circ\text{C}$  равна  $1,62 \cdot 10^{-2}$  моль/л.
6. 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.

### В-5

1. Электродный потенциал, его измерение, стандартный электродный потенциал.
2. Определить давление насыщенного пара над 0,07М раствором сульфата железа (II) ( $\rho_{\text{р-ра}} = 1,008 \text{ г}/\text{см}^3$ ) при 291К, если давление насыщенного пара над водой при этой температуре равно 1,705 кПа. Кажущаяся степень диссоциации сульфата железа (II) равна 0,7.
3. В 300 г воды содержится 8,2 г неэлектролита. Раствор обладает при  $27^\circ\text{C}$  осмотическим давлением равным 223,0 кПа. Определить молярную массу неэлектролита. Плотность раствора равна  $1,015 \text{ г}/\text{см}^3$ .
4. Определить произведение растворимости  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ , если его растворимость в воде при  $25^\circ\text{C}$  равна  $1,62 \cdot 10^{-2}$  моль/л.

5. Определить давление насыщенного пара над 5,0%-ным водным раствором глицерина ( $C_3H_8O_3$ ) при 373К, если давление насыщенного пара над водой при этой же температуре равно 101,325 кПа.
6. Потенциал медного электрода, погруженного в раствор сульфата меди (II) равен (+0,35В). Вычислить концентрацию ионов меди в растворе.

### В-6

1. Ряд стандартных потенциалов металлических электродов. Зависимость значения электродного потенциала от концентрации и рН электролита.
2. Определить кажущуюся степень диссоциации соли, если водный раствор хлорида кальция с массовой долей 1,2 % кристаллизуется (замерзает) при температуре (-0,57<sup>0</sup>С).  $K_T^{H_2O} = 1,86 \text{ кг}\cdot\text{К/моль}$
3. Определить давление насыщенного пара над 5,0%-ным водным раствором глицерина ( $C_3H_8O_3$ ) при 373К, если давление насыщенного пара над водой при этой же температуре равно 101,325 кПа.
4. Вычислить рН следующих водных растворов: а) 0,02М HI; б) 0,05М NaOH.
5. Определить произведение растворимости  $SrF_2$ , если его растворимость в воде при 25<sup>0</sup>С равна  $0,85 \cdot 10^{-3}$  моль/л.
6. 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.

### В-7

1. Гальванические элементы (ГЭ), напряжение ГЭ. Современные ГЭ.
2. Рассчитать рН раствора, полученного смешением 20 см<sup>3</sup> 0,1М раствора HCl, 15 см<sup>3</sup> 0,3М раствора NaOH и 20 см<sup>3</sup> воды.
3. Вычислить температуру кипения водного раствора, содержащего 0,1 моль глюкозы ( $C_6H_{12}O_6$ ) в 700 г раствора.  $\Delta_T^{H_2O} = 0,52 \text{ кг}\cdot\text{К/моль}$
4. Определить произведение растворимости  $SrF_2$ , если его растворимость в воде при 25<sup>0</sup>С равна  $0,85 \cdot 10^{-3}$  моль/л.
5. Вычислить рН следующих водных растворов: а) 0,05М HClO<sub>4</sub>; б) 0,03М RbOH.
6. Составить схему коррозионного гальванического элемента, возникающего в атмосферных условиях ( $H_2O + O_2$ ) при контакте магния с железом. Написать уравнения электродных процессов и суммарной реакции процесса коррозии.

### В-8

1. Аккумуляторы (щелочные и кислотные). Материалы анода и катода. Процессы, протекающие при зарядке и разрядке аккумуляторов.
2. Вычислить рН 0,01М водного раствора HF, содержащего, кроме того, 0,002 моль/л NaF.

3. В 500 г воды содержится 2 г неэлектролита. Раствор обладает при 0°C осмотическим давлением, равным 51 кПа. Определить молярную массу неэлектролита. Плотность раствора равна 1,015 г/см<sup>3</sup>.
4. Определить давление насыщенного пара над 6,0%-ным водным раствором глюкозы (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>) при 373К, если давление насыщенного пара над водой при этой же температуре равно 101,325 кПа.
5. Вычислить рН 0,1М раствора азотистой кислоты (HNO<sub>2</sub>).
6. Цинковый электрод погружен в 1·10<sup>-2</sup>М раствор хлорида цинка. Вычислить значение потенциала цинкового электрода.

### В-9

1. Коррозия металлов. Химическая коррозия.
2. Определить, образуется ли осадок, если смешано 150 см<sup>3</sup> 0,01М водного раствора хлорида кальция и 250 см<sup>3</sup> 0,002М водного раствора сульфата натрия.
3. Определить произведение растворимости CaF<sub>2</sub>, если его растворимость в воде при 25°C равна 2,05·10<sup>-4</sup> моль/л.
4. Вычислить температуру замерзания водного раствора, содержащего 0,2 моль глицерина (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>) в 500г раствора.  $K_T^{H_2O} = 1,86 \text{ кг}\cdot\text{К}/\text{моль}$
5. В 500 г воды содержится 6 г неэлектролита. Раствор обладает при 5°C осмотическим давлением, равным 195,2 кПа. Определить молярную массу неэлектролита. Плотность раствора равна 1,015 г/см<sup>3</sup>.
6. Цинковый электрод погружен в 1·10<sup>-2</sup>М раствор хлорида цинка. Вычислить значение потенциала цинкового электрода.

### В-10

1. Коррозия металлов. Электрохимическая коррозия.
2. Составить схему ГЭ, в котором протекает химическая реакция  $2\text{Ag}^0 + \text{Hg}^{2+} = 2\text{Ag}^+ + \text{Hg}^0$ . Написать уравнения электродных процессов. На основании стандартных значений энергий Гиббса образования ионов  $\Delta G_{f,298}^0$  (Me<sup>n+</sup>) рассчитать стандартное напряжение ГЭ и константу равновесия реакции при 298К.  
 $\Delta G_{f,298}^0 (\text{Ag}^+) = 77,11 \text{ кДж}/\text{моль}; \quad \Delta G_{f,298}^0 (\text{Hg}^{2+}) = 164,77 \text{ кДж}/\text{моль}$
3. Вычислить рН следующих водных растворов: а) 0,04М HCl; б) 0,05М КОН.
4. Определить давление насыщенного пара над 10,0%-ным водным раствором сахарозы (C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub>) при 373К, если давление насыщенного пара над водой при этой же температуре равно 101,325 кПа.
5. Определить произведение растворимости CaF<sub>2</sub>, если его растворимость в воде при 25°C равна 2,05·10<sup>-4</sup> моль/л.
6. 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.

### В-11

1. Показатели коррозии (вессовой, объемный, глубинный). Методы защиты металлов от коррозии.
2. Составить схему коррозионного ГЭ, возникающего при контакте кадмиевой пластины площадью  $25 \text{ см}^2$  с никелевой в растворе серной кислоты ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Написать уравнения электродных процессов и суммарной реакции процесса коррозии. Вычислить объемный и вессовой показатели коррозии, если за 40 мин в процесс коррозии выделяется  $3 \text{ см}^3$  водорода (н.у).
3. Определить произведение растворимости  $\text{PbI}_2$ , если его растворимость в воде при  $25^\circ\text{C}$  равна  $1,26 \cdot 10^{-3}$  моль/л.
4. Определить давление насыщенного пара над 4,0%-ным водным раствором карбамида  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  при  $373\text{K}$ , если давление насыщенного пара над водой при этой же температуре равно  $101,325 \text{ кПа}$ .
5. Вычислить температуру кипения водного раствора, содержащего 0,03 моль сахарозы ( $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ) в 800 г раствора.  $\Delta_{\text{T}}^{\text{H}_2\text{O}} = 0,52 \text{ кг}\cdot\text{K}/\text{моль}$ .
6. Составить схему коррозионного гальванического элемента, возникающего при контакте серебра с цинком в растворе разбавленной серной кислоты с кислородом ( $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{O}_2$ ). Написать уравнения электродных процессов и суммарной реакции процесса коррозии.

### В-12

1. Законы Рауля и Вант-Гоффа для растворов неэлектролитов.
2. Составить схему гальванического элемента (ГЭ), образованного железным электродом, погруженным в 1 М раствор нитрата железа (II), и кадмиевым электродом, погруженным в  $1 \cdot 10^{-3}$  М раствор нитрата кадмия. Рассчитать напряжение ГЭ, написать уравнения электродных процессов и суммарной токообразующей реакции.
3. В 450 г воды содержится 5 г неэлектролита. Раствор обладает при  $20^\circ\text{C}$  осмотическим давлением, равным  $228,7 \text{ кПа}$ . Определить молярную массу неэлектролита. Плотность раствора равна  $1,012 \text{ г}/\text{см}^3$ .
4. 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.
5. Вычислить рН следующих водных растворов: а)  $0,05\text{M HBr}$ ; б)  $0,03\text{M KOH}$ .
6. Составить схему коррозионного гальванического элемента, возникающего при контакте железа с кадмием в растворе разбавленной серной кислоты ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Написать уравнения электродных процессов и суммарной реакции.

### В-13

1. Основы теории электролитической диссоциации. Степень и константа диссоциации. Сильные и слабые электролиты.

2. Определить осмотическое давление 2%-ного водного раствора хлорида натрия при 32<sup>0</sup>С. Плотность раствора равна 1,015 г/см<sup>3</sup>. Кажущаяся степень диссоциации хлорида натрия равна 0,85.
3. Хромовый электрод погружен в 0,05 М раствор сульфата хрома (III). Вычислить значение потенциала хромового электрода.
4. Составить две схемы гальванических элементов (ГЭ), в одной из которых свинец служил бы катодом, а в другой – анодом. Для одной из них написать уравнения электродных процессов и суммарной токообразующей реакции. Вычислить значение стандартного напряжения ГЭ.
5. Определить давление насыщенного пара над 4,0%-ным водным раствором карбамида CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> при 373К, если давление насыщенного пара над водой при этой же температуре равно 101,325 кПа.
6. Вычислить pH 0,02 М водного раствора хлорноватистой кислоты (HOCl).

#### В-14

1. Активность ионов. Кажущаяся степень диссоциации. Изотонический коэффициент. Законы Рауля и Вант-Гоффа для растворов электролитов.
2. Составить схему ГЭ, в котором протекает химическая реакция  $Fe^0 + Cd^{2+} = Fe^{2+} + Cd^0$ . Написать уравнения электродных процессов. На основании стандартных значений энергий Гиббса образования ионов  $\Delta G_{f,298}^{\circ} (Me^{n+})$  рассчитать стандартное напряжение ГЭ и константу равновесия реакции при 298К.  
 $\Delta G_{f,298}^{\circ} (Cd^{2+}) = -77,7$  кДж/моль;  $\Delta G_{f,298}^{\circ} (Fe^{2+}) = -84,94$  кДж/моль
3. Вычислить температуру замерзания водного раствора, содержащего 0,5 моль бутанола (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH) в 900 г раствора.  $K_T^{H_2O} = 1,86$  кг·К/моль.
4. Вычислить pH 0,1 М водного раствора уксусной кислоты (CH<sub>3</sub>COOH).
5. Составить схему коррозионного гальванического элемента, возникающего при контакте железа с кадмием в растворе разбавленной серной кислоты (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Написать уравнения электродных процессов и суммарной реакции.
6. 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.

#### В-15

1. Ионное произведение воды, pH растворов. Произведение растворимости.
2. Составить схему коррозионного ГЭ, возникающего при контакте кобальтовой пластины площадью 30 см<sup>2</sup> со свинцовой в растворе хлороводородной кислоты (HCl). Написать уравнения электродных процессов и суммарной реакции процесса коррозии. Вычислить весовой и глубинный показатели коррозии, если за 45 мин. потеря массы корродируемого металла составляет 0,004г. Плотность кобальта равна 8,84 г/см<sup>3</sup>.

3. Составить схему коррозионного гальванического элемента, возникающего в атмосферных условиях ( $\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ ) при контакте кобальта с цинком. Написать уравнения электродных процессов и суммарной реакции процесса коррозии.
4. Вычислить температуру кипения водного раствора, содержащего 0,2 моль глюкозы ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) в 800 г раствора.  $\Delta T^{\text{H}_2\text{O}} = 0,52 \text{ кг}\cdot\text{K}/\text{моль}$
5. В 90 г воды содержится 3,5 г неэлектролита. Раствор обладает при  $25^\circ\text{C}$  осмотическим давлением, равным 633,7 кПа. Определить молярную массу неэлектролита. Плотность раствора равна  $1,031 \text{ г}/\text{см}^3$ .
6. Магнийевый электрод погружен в  $1\cdot 10^{-3}\text{M}$  раствор сульфата магния. Вычислить значение потенциала магниевого электрода.

### В-16

1. Электродный потенциал, его измерение, стандартный электродный потенциал.
2. Определить давление насыщенного пара над  $0,08\text{M}$  раствором хлорида никеля (II) ( $\rho_{\text{p-ра}} = 1,008 \text{ г}/\text{см}^3$ ) при  $291\text{K}$ , если давление насыщенного пара над водой при этой температуре равно  $2,064 \text{ кПа}$ . Кажущаяся степень диссоциации хлорида никеля равна  $0,8$ .
3. Определить давление насыщенного пара над  $2,0\%$ -ным водным раствором карбамида  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  при  $373\text{K}$ , если давление насыщенного пара над водой при этой же температуре равно  $101,325 \text{ кПа}$ .
4. Определить произведение растворимости  $\text{PbBr}_2$ , если его растворимость в воде при  $25^\circ\text{C}$  равна  $1,32\cdot 10^{-2}\text{ моль}/\text{л}$ .
5. Вычислить pH следующих водных растворов: а)  $0,04\text{M HNO}_3$ ; б)  $0,5\text{M LiOH}$ .
6. Цинковый электрод погружен в  $1\cdot 10^{-2}\text{M}$  раствор хлорида цинка. Вычислить значение потенциала цинкового электрода.

## 8. СПРАВОЧНЫЕ ТАБЛИЦЫ

Элементы, имеющие постоянную степень окисления  
в большинстве соединений

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

## КИСЛОТЫ И АНИОНЫ

Формула кислоты	Название кислоты	Формула аниона	Название аниона
$\text{H}_3\text{B}\overset{+3}{\text{O}}_3$	ортоборная	$\text{BO}_3^{3-}$	ортоборат
$\text{H}\overset{+3}{\text{B}}\text{O}_2$	метаборная	$\text{BO}_2^-$	метаборат
$\text{H}_2\overset{+4}{\text{C}}\text{O}_3$	угольная	$\text{CO}_3^{2-}$	карбонат
$\text{H}_2\overset{+4}{\text{C}}\text{O}_3$	угольная	$\text{HCO}_3^-$	гидрокарбонат
$\text{H}_2\overset{+4}{\text{Si}}\text{O}_3$	метакремниевая	$\text{SiO}_3^{2-}$	метасиликат
$\text{H}_4\overset{+4}{\text{Si}}\text{O}_4$	ортокремниевая	$\text{SiO}_4^{4-}$	ортосиликат
$\text{H}\overset{+5}{\text{N}}\text{O}_3$	азотная	$\text{NO}_3^-$	нитрат
$\text{H}\overset{+3}{\text{N}}\text{O}_2$	азотистая	$\text{NO}_2^-$	нитрит
$\text{H}_3\overset{+5}{\text{P}}\text{O}_4$	ортофосфорная	$\text{PO}_4^{3-}$	ортофосфат
$\text{H}_3\overset{+5}{\text{P}}\text{O}_4$	ортофосфорная	$\text{HPO}_4^{2-}$	гидроортофосфат
$\text{H}_3\overset{+5}{\text{P}}\text{O}_4$	ортофосфорная	$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	дигидроортофосфат
$\text{H}\overset{+5}{\text{P}}\text{O}_3$	метафосфорная	$\text{PO}_3^-$	метафосфат
$\text{H}_2\overset{+6}{\text{S}}\text{O}_4$	серная	$\text{SO}_4^{2-}$	сульфат
$\text{H}_2\overset{+6}{\text{S}}\text{O}_4$	серная	$\text{HSO}_4^-$	гидросульфат
$\text{H}_2\overset{+4}{\text{S}}\text{O}_3$	сернистая	$\text{SO}_3^{2-}$	сульфит
$\text{H}_2\overset{+4}{\text{S}}\text{O}_3$	сернистая	$\text{HSO}_3^-$	гидросульфит
$\text{HF}$	фтороводородная	$\text{F}^-$	фторид
$\text{HCl}$	хлороводородная	$\text{Cl}^-$	хлорид
$\text{HBr}$	бромоводородная	$\text{Br}^-$	бромид
$\text{HI}$	иодоводородная	$\text{I}^-$	иодид
$\text{H}_2\text{S}$	сероводородная	$\text{S}^{2-}$	сульфид
$\text{H}_2\text{S}$	сероводородная	$\text{HS}^-$	гидросульфид

## ОСНОВАНИЯ И КАТИОНЫ

Формула основания	Название основания	Формула катиона	Название катиона
$\text{Be}(\text{OH})_2$	гидроксид бериллия	$\text{Be}^{2+}$	бериллий
$\text{Be}(\text{OH})_2$	гидроксид бериллия	$\text{BeOH}^+$	гидроксобериллий
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	гидроксид магния	$\text{Mg}^{2+}$	магний
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	гидроксид магния	$\text{MgOH}^+$	гидроксомагний

Fe(OH) <sub>2</sub>	гидроксид железа (II)	Fe <sup>2+</sup>	железо (II)
Fe(OH) <sub>2</sub>	гидроксид железа (II)	FeOH <sup>+</sup>	гидроксожелезо (II)
Fe(OH) <sub>3</sub>	гидроксид железа (III)	Fe <sup>3+</sup>	железо (III)
Fe(OH) <sub>3</sub>	гидроксид железа (III)	Fe(OH) <sup>2+</sup>	гидроксожелезо (III)
Fe(OH) <sub>3</sub>	гидроксид железа (III)	Fe(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	дигидроксожелезо (III)
Al(OH) <sub>3</sub>	гидроксид алюминия	Al <sup>3+</sup>	алюминий
Al(OH) <sub>3</sub>	гидроксид алюминия	AlOH <sup>+</sup>	гидроксоалюминий
Al(OH) <sub>3</sub>	гидроксид алюминия	Al(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	дигидроксоалюминий
Zn(OH) <sub>2</sub>	гидроксид цинка	Zn <sup>2+</sup>	цинк
Zn(OH) <sub>2</sub>	гидроксид цинка	ZnOH <sup>+</sup>	гидроксоцинк
Cr(OH) <sub>3</sub>	гидроксид хрома (III)	Cr <sup>3+</sup>	хром (III)
Cr(OH) <sub>3</sub>	гидроксид хрома (III)	CrOH <sup>2+</sup>	гидроксохром (III)
Cr(OH) <sub>3</sub>	гидроксид хрома (III)	Cr(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	дигидроксохром (III)
Ni(OH) <sub>2</sub>	гидроксид никеля (II)	Ni <sup>2+</sup>	никель (II)
Ni(OH) <sub>2</sub>	гидроксид никеля (II)	NiOH <sup>+</sup>	гидроксоникель (II)
Co(OH) <sub>2</sub>	гидроксид кобальта (II)	Co <sup>2+</sup>	кобальт (II)
Co(OH) <sub>2</sub>	гидроксид кобальта (II)	CoOH <sup>+</sup>	гидроксокобальт (II)
Cu(OH) <sub>2</sub>	гидроксид меди (II)	Cu <sup>2+</sup>	медь (II)
Cu(OH) <sub>2</sub>	гидроксид меди (II)	CuOH <sup>+</sup>	гидроксомедь (II)

**КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ НЕКОТОРЫХ СЛАБЫХ  
ЭЛЕКТРОЛИТОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ 25°C**

**КИСЛОТЫ**

ЭЛЕКТРОЛИТ		КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ		
НАЗВАНИЕ	ФОРМУЛА	K <sub>1</sub>	K <sub>2</sub>	K <sub>3</sub>
Азотистая	HNO <sub>2</sub>	4·10 <sup>-4</sup>		
Борная (орто)	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	5,8·10 <sup>-10</sup>	5,8·10 <sup>-13</sup>	1,6·10 <sup>-14</sup>
Иодноватая	HIO <sub>3</sub>	1,7·10 <sup>-1</sup>		
Кремниевая (орто)	H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	2,0·10 <sup>-10</sup>	2,0·10 <sup>-12</sup>	1,0·10 <sup>-14</sup>
Кремниевая (мета)	H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	2,2·10 <sup>-10</sup>	1,6·10 <sup>-12</sup>	
Мышьяковая (орто)	H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub>	6,0·10 <sup>-3</sup>	1,0·10 <sup>-7</sup>	3,9·10 <sup>-12</sup>
Мышьяковистая (орто)	H <sub>3</sub> AsO <sub>3</sub>	6,0·10 <sup>-10</sup>	1,7·10 <sup>-14</sup>	
Фтороводородная	HF	6,8·10 <sup>-4</sup>		
Селенистая	H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>	3,5·10 <sup>-3</sup>	5,0·10 <sup>-8</sup>	
Сернистая	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	1,6·10 <sup>-2</sup>	6,3·10 <sup>-8</sup>	
Сероводородная	H <sub>2</sub> S	6,0·10 <sup>-8</sup>	1,0·10 <sup>-14</sup>	
Цианистоводородная	HCN	7,9·10 <sup>-10</sup>		
Угольная	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4,5·10 <sup>-7</sup>	4,7·10 <sup>-11</sup>	
Уксусная	CH <sub>3</sub> COOH	1,8·10 <sup>-5</sup>		
Фосфористая	H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	1,6·10 <sup>-3</sup>	6,3·10 <sup>-7</sup>	
Фосфорная (орто)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	7,5·10 <sup>-3</sup>	6,3·10 <sup>-8</sup>	5,0·10 <sup>-13</sup>
Хромовая	H <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	1,0·10 <sup>-1</sup>	3,2·10 <sup>-7</sup>	
Селеноводородная	H <sub>2</sub> Se	1,7·10 <sup>-4</sup>	1,0·10 <sup>-11</sup>	
Муравьиная	HCOOH	1,8·10 <sup>-4</sup>		
Хлорноватистая	HOCl	5,0·10 <sup>-8</sup>		
Бромноватистая	HOBr	2,1·10 <sup>-9</sup>		

**ОСНОВАНИЯ**

ЭЛЕКТРОЛИТ		КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ		
НАЗВАНИЕ	ФОРМУЛА	K <sub>1</sub>	K <sub>2</sub>	K <sub>3</sub>

ГИДРОКСИД АЛЮМИНИЯ	Al(OH) <sub>3</sub>			1,4·10 <sup>-9</sup>
ГИДРОКСИД ЖЕЛЕЗА (II)	Fe(OH) <sub>2</sub>		1,3·10 <sup>-4</sup>	
ГИДРОКСИД ЖЕЛЕЗА (III)	Fe(OH) <sub>3</sub>		1,8·10 <sup>-11</sup>	1,4·10 <sup>-12</sup>
ГИДРОКСИД КАДМИЯ	Cd(OH) <sub>2</sub>		5,0·10 <sup>-3</sup>	
ГИДРОКСИД КОБАЛЬТА	Co(OH) <sub>2</sub>		4,0·10 <sup>-5</sup>	
ГИДРОКСИД МАГНИЯ	Mg(OH) <sub>2</sub>		2,5·10 <sup>-3</sup>	
ГИДРОКСИД МАРГАНЦА	Mn(OH) <sub>2</sub>		5,0·10 <sup>-4</sup>	
ГИДРОКСИД МЕДИ (II)	Cu(OH) <sub>2</sub>		3,4·10 <sup>-7</sup>	
ГИДРОКСИД НИКЕЛЯ	Ni(OH) <sub>2</sub>		2,5·10 <sup>-5</sup>	
ГИДРОКСИД ХРОМА (III)	Cr(OH) <sub>3</sub>			1,02·10 <sup>-10</sup>
ГИДРОКСИД ЦИНКА	Zn(OH) <sub>2</sub>		4,0·10 <sup>-5</sup>	
ГИДРОКСИД СВИНЦА	Pb(OH) <sub>2</sub>	9,6·10 <sup>-4</sup>	3,0·10 <sup>-8</sup>	
ГИДРОКСИД АММОНИЯ	NH <sub>4</sub> OH	1,8·10 <sup>-5</sup>		

**Коэффициент активности ионов f при различных ионных силах раствора**

Ионная сила раствора, I	Заряд иона, z		
	± 1	± 2	± 3
0,01	0,92	0,60	0,37
0,02	0,90	0,53	0,21
0,05	0,84	0,50	0,21
0,10	0,81	0,44	0,16
0,20	0,80	0,41	0,14
0,30	0,81	0,42	0,14

**Ряд напряжений и нормальные (стандартные) электродные потенциалы металлов, В.**

ЭЛЕКТРОД	ПОТЕНЦИАЛ, $\varphi^{\circ}_{Me^{n+}/Me}$
Li <sup>+</sup> / Li	-3,02
Rb <sup>+</sup> / Rb	-2,99
Cs <sup>+</sup> /Cs	-2,92
K <sup>+</sup> / K	-2,92
Ba <sup>2+</sup> / Ba	-2,90
Sr <sup>2+</sup> / Sr	-2,89
Ca <sup>2+</sup> / Ca	-2,87
Na <sup>+</sup> / Na	-2,71
Mg <sup>2+</sup> / Mg	-2,34
Be <sup>2+</sup> /Be	- 1,85
Al <sup>3+</sup> / Al	-1,67

Ti <sup>2+</sup> / Ti	-1,63
Mn <sup>2+</sup> / Mn	-1,18
Zn <sup>2+</sup> / Zn	-0,76
Cr <sup>3+</sup> / Cr	-0,74
Fe <sup>2+</sup> / Fe	-0,44
Cd <sup>2+</sup> / Cd	-0,40
Co <sup>2+</sup> / Co	-0,28
Ni <sup>2+</sup> / Ni	-0,26
Sn <sup>2+</sup> / Sn	-0,14
Pb <sup>2+</sup> / Pb	-0,13
<b>2H<sup>+</sup>/ H<sub>2</sub></b>	<b>0,00</b>
Sb <sup>3+</sup> / Sb	+0,20
Bi <sup>3+</sup> / Bi	+0,21
Cu <sup>2+</sup> / Cu	+0,34
Ag <sup>+</sup> / Ag	+0,80
Hg <sup>2+</sup> / Hg	+0,86
Pd <sup>2+</sup> / Pd	+0,99
Pt <sup>2+</sup> / Pt	+1,20
Au <sup>3+</sup> / Au	+1,45

### СТАНДАРТНЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ ПРОЦЕССОВ

Электродный процесс.	$\varphi^0, \text{В}$
$\text{F}_2 + 2\text{e} = 2\text{F}^-$	<b>2.87</b>
$\text{Cl}_2 + 2\text{e} = 2\text{Cl}^-$	<b>1.36</b>
$\text{Br}_2 + 2\text{e} = 2\text{Br}^-$	<b>1.07</b>
$\text{I}_2 + 2\text{e} = 2\text{I}^-$	<b>0.54</b>
$\text{Fe}^{+3} + \text{e} = \text{Fe}^{+2}$	<b>0.77</b>
$\text{Co}^{+3} + \text{e} = \text{Co}^{+2}$	<b>1.81</b>
$\text{Sn}^{+4} + 2\text{e} = \text{Sn}^{+2}$	<b>0.15</b>
$\text{Pb}^{+4} + 2\text{e} = \text{Pb}^{+2}$	<b>1.69</b>
$\text{Cu}^{+2} + 1\text{e} = \text{Cu}^{+1}$	<b>0.15</b>
$\text{Hg}_2^{+2} + 2\text{e} = 2\text{Hg}$	<b>0.79</b>

Стандартные энтальпии образования  $\Delta_f H^0(298\text{K})$ , энтропии  $S^0(298\text{K})$  и энергии Гиббса образования  $\Delta_f G(298\text{K})$  некоторых веществ, при 298K (25°C).

Вещество	$\Delta_f H^0(298\text{K})$ кДж/моль	$S^0(298\text{K})$ Дж./(моль·К)	$\Delta_f G^0(298\text{K})$ кДж/моль	Вещество	$\Delta_f H^0(298\text{K})$ кДж/моль	$S^0(298\text{K})$ Дж./(моль·К)	$\Delta_f G^0(298\text{K})$ кДж/моль
Ag <sup>+</sup> (р)	105,6	72,8	77,1	KCl (к.)	- 435,9	82,6	- 408,0
Ag (к.)	0	42,7	0	KClO <sub>3</sub> (к.)	- 391,2	143,0	- 289,9
Ag <sub>2</sub> O (к.)	-30,56	121,7	- 11,3	Mg (к.)	0	32,7	0
Al <sup>3+</sup> (р.)	-524,7	-301	- 481,2	MgCl <sub>2</sub> (к.)	- 641,1	89,9	- 591,6
Al (к.)	0	28,35	0	MgCO <sub>3</sub> (к)	- 1113	65,7	-103
AlCl <sub>3</sub> (к.)	- 704,2	109	- 628	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (к)	- 790	164	
Al(OH) <sub>3</sub>	- 1313,64	76,0	- 1145,3	MgO (к.)	- 601,8	26,9	- 569,6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (к.)	- 1676,0	50,9	- 1582,0	Mn (к.)	0	32	
Al <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (к.)	- 722,72	96,14	- 492,5	MnCl <sub>2</sub> (к)	-481,2	118,2	-440,9
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (к)	- 3442,0	239	- 3091,9	MnO (к.)	-384,93	61,5	- 362,82
AlF <sub>3</sub> (к.)	- 1510,0	66,48	- 1432,0	MnO <sub>2</sub> (к.)	- 521,5	53,1	-466,7
Ba <sup>2+</sup> (р)	- 538,4	13	- 560,7	Mo (к.)	0	28,6	0
Ba (к.)	0	9,6	0	MoO <sub>3</sub> (к.)	- 745,2	77,74	-668,1
BaO	- 558,6	70,3	- 528,4	N <sub>2</sub> (г.)	0	200	0
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (к)	- 991	214	- 795	NO (г.)	90,3	210,6	86,6
C	0	5,74	0	NO <sub>2</sub> (г.)	33,5	240,2	51,5

C (алмаз)	1,828	2,36	2,833	N <sub>2</sub> O (г.)	82,0	220,0	104,1
CH <sub>4</sub> (г.)	- 74,9	186,2	- 50,8	N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (г.)	83,3	307,0	140,5
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (г.)	226,8	200,8	209,2	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (ж.)	19,06	209,3	98,4
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (г.)	52,28	219,4	68,1	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (к.)	42,7	178,2	114,1
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (г.)	- 84,7	229,5	- 32,9	NH <sub>3</sub> (г.)	- 46,2	192,6	- 16,7
CO (г.)	- 110,5	197,5	- 137,1	NH <sub>4</sub> Cl (к.)	- 315,4	94,6	- 203,2
CO <sub>2</sub> (г.)	- 393,5	213,7	- 394,4	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (к.)	- 365,4	151,0	- 183,8
Ca <sup>2+</sup> (р)	- 542,9	55,0	-553,0	Na (к.)	0	51,4	
Ca (к.)	0	41,6	0	NaCl (к.)	- 411,1	72,1	- 384
CaCl <sub>2</sub> (к)	- 796,0	114,0	-750	Na <sub>2</sub> O (к.)	- 416	75,3	- 377,1
Ca(OH) <sub>2</sub>	- 986,6	76,1	- 896,8	NaOH (к.)	- 426,6	64,2	- 376,2
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	-4096,4	240,9	-3845,6	Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> (к.)	- 2849,7	214,6	-2551,5
CaCO <sub>3</sub> (к.)	- 1207,0	93,0	- 1127,7	Ni (к.)	0	29,9	0
CaF <sub>2</sub> (к.)	- 1214,6	68,9	- 1161,9	NiO (к.)	- 239,7	38,0	- 211,6
CaO (к.)	- 635,5	43,1	- 598,2	Ni(OH) <sub>2</sub> (к.)	-543,5	81,6	- 458,3
Cl <sup>-</sup> (р)	- 167,5	56,1	- 131,17	O <sub>2</sub> (г.)	0	205,0	0
Cl <sub>2</sub> (г.)	0	222,9	0	P (к.)	0	41,09	0
Cl <sub>2</sub> O (г.)	76,7	266,2	94,2	P <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (к.)	- 1128,6	173,5	-1045,4
Cl <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (ж.)	251,0	-	-	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (к.)	- 1547,0	199,0	- 1348,8
ClO <sub>2</sub> (г.)	105,0	257,0	122,3	Pb (к.)	-	64,9	-
Co (к.)	0	30,04	0	PbO (к.)	- 219,3	66,1	- 189,1
CoO (к.)	- 239,3	43,9	- 213,4	PbO <sub>2</sub> (к.)	- 276,6	74,9	- 218,3
Cr (к.)	0	23,6	0	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	- 451,7	218	- 256,8
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (к.)	- 1140,6	81,2	- 1059	PbS (к.)	- 101	91	- 98,8
CrCl <sub>3</sub> (к.)	- 570,3	124,7	- 500,7	S (к.)	0	31,9	0
Cu(к.)	0	33,2	0	SO <sub>2</sub> (г.)	- 296,9	248,1	- 300,2
CuO (к.)	- 162,0	42,6	- 129,9	SO <sub>3</sub> (г.)	- 395,8	256,7	- 370,2
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	- 305	192	- 117,2	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (р)	- 910,8	20	- 745
F <sup>-</sup> (р)	- 329,1	- 13,8	- 276,48	Si (к.)	0	18,82	0
Fe (к.)	0	27,15	0	SiCl <sub>4</sub> (ж.)	- 687,8	239,7	-597,7
FeO (к.)	- 264,8	60,8	- 244,3	SiF <sub>4</sub> (г.)	- 1614	281,6	- 1572,5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (к.)	- 822,2	87,4	- 740,3	SiH <sub>4</sub> (г.)	34,7	204,6	57,2
Fe(OH) <sub>3</sub>	- 826,6	105	-699,6	SiO <sub>2</sub>	- 910,9	41,8	- 856,7
FeCl <sub>2</sub> (к.)	- 342	118	- 302,3	Sn (к.)		51,55	
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	- 2584	282,8	-2253	SnCl <sub>4</sub> (ж)	- 528,9	300,5	- 457,7
H <sub>2</sub> (г.)	0	130,5	0	SnO (к.)	- 286,0	56,5	- 256,9
HBr (г.)	- 36,3	198,6	- 53,3	SnO <sub>2</sub> (к.)	- 580,8	52,3	- 519,3
HCl (г.)	- 92,3	186,8	- 95,2	Sr (к.)	0	53	
HClO <sub>4</sub> (ж)	- 34,5	188	84,31	SrO (к.)	- 590,4	54,4	- 559,8
HCN (ж.)	- 109,6	113,1	125,5	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (к.)	- 975,9	195,5	- 778,2
HF (г.)	- 270,7	173,7	- 272,8	Ti (к.)	0	30,6	0
HI (г.)	26,6	206,5	1,8	TiCl <sub>4</sub> (ж.)	- 804,2	252,4	-737,4
HNO <sub>3</sub> (ж.)	- 174	156	- 80,8	TiO <sub>2</sub> (к.)	- 943,9	50,3	- 888,6
H <sub>2</sub> O (г.)	- 241,84	188,74	- 228,8	V (к.)	0	29	
H <sub>2</sub> O (ж.)	- 285,8	70,1	- 237,3	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (к.)	-1552	131	-1421,2
H <sub>2</sub> O (к.)	- 291,85	39,33		W (к.)	0	32,7	0
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (р.)	- 1288,0	167,3	- 856,8	WO <sub>3</sub> (к.)	- 842,7	75,9	- 763,9
H <sub>2</sub> S (г.)	- 21,0	205,7	- 33,3	Zn (к.)	0	41,6	0
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (ж.)	- 814,3	156,9	- 689,6	ZnO (к.)	- 350,6	43,6	- 320,7
Hg (ж.)	0	76		Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (к.)	- 514,6	193,7	298,8
HgO (к.)	-90,9	70,3	- 58,4	ZnS (к.)	- 205,4	57,7	- 200,7
K <sub>2</sub> O	- 363	94	- 322				

### Энергетика химических процессов

Соль	$\Delta t$	$\Delta_p H^\circ$ (кДж/моль)	
<b>K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	<b>0,8</b>	<b>+26,75</b>	
<b>KCl</b>	<b>2,48</b>	<b>+17,57</b>	<b>(18,81)</b>
<b>NH<sub>4</sub>Cl</b>	<b>3,3-3,1</b>	<b>+15,19</b>	<b>(16,3)</b>
<b>NaCl</b>	<b>0,8-0,9</b>	<b>+5,07</b>	<b>(5,6)</b>
<b>KBr</b>	<b>0,95</b>	<b>+21,84</b>	<b>(20,33)</b>
<b>NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub></b>	<b>3,6</b>	<b>+26,5</b>	<b>(26,75)</b>
<b>KNO<sub>3</sub></b>	<b>3,6-3,8</b>	<b>+35,9</b>	<b>(35,36)</b>
<b>NaNO<sub>3</sub></b>	<b>2,6</b>	<b>+20,94</b>	
<b>Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub></b>	<b>0,9-1,1</b>	<b>-11,3</b>	
<b>Реакция нейтрализации</b>		<b>-53,2</b>	<b>(57,3)</b>

# К О Н С Т А Н Т Ы

## нестойкости некоторых комплексных ионов

Комплексный ион	$K_{\text{нест}}$	Комплексный ион	$K_{\text{нест}}$
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$9,31 \cdot 10^{-8}$	$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$	$5 \cdot 10^{-28}$
$[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^-$	$1,8 \cdot 10^{-3}$		
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$8 \cdot 10^{22}$	$[\text{CuCe}_4]^{2-}$	$6,3 \cdot 10^{-6}$
$[\text{Ag}(\text{SCN})_4]^{3-}$			
$[\text{AgCl}_2]^-$	$1,76 \cdot 10^{-5}$	$[\text{CuI}_2]^-$	$1,75 \cdot 10^{-9}$
$[\text{AgBr}_2]$	$7,8 \cdot 10^{-8}$	$[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$	$7,6 \cdot 10^{-17}$
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$	$2,5 \cdot 10^{-14}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$1 \cdot 10^{-24}$
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$7,56 \cdot 10^{-8}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$1 \cdot 10^{-31}$
$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$	$1,41 \cdot 10^{-19}$	$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$	$4 \cdot 10^{-42}$
$[\text{CdCe}_4]^{2-}$	$9,3 \cdot 10^{-3}$	$[\text{HgBr}_4]^{2-}$	$1 \cdot 10^{-21}$
$[\text{CdBr}_4]^{2-}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$[\text{HgCr}_4]^{2-}$	$6 \cdot 10^{-17}$
$[\text{CdI}_4]^{2-}$	$8 \cdot 10^{-7}$	$[\text{HgI}_4]^{2-}$	$1,48 \cdot 10^{-30}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$7,75 \cdot 10^{-6}$	$[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$	$5,9 \cdot 10^{-22}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$3,1 \cdot 10^{-33}$	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$1,86 \cdot 10^{-9}$
$[\text{Co}(\text{CN})_3]^{4-}$	$1 \cdot 10^{-19}$	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	$1 \cdot 10^{-16}$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$2,14 \cdot 10^{-13}$	$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$	$1,3 \cdot 10^{-17}$
$[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$	$1 \cdot 10^{-24}$	$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$	$3,6 \cdot 10^{-16}$

**ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ  
малорастворимых веществ**

Вещество	ПР	Вещество	ПР	Вещество	ПР	Вещество	ПР
AgBr	$1,1 \cdot 10^{-12}$	CaCO <sub>3</sub>	$5,0 \cdot 10^{-9}$	Fe(OH) <sub>2</sub>	$1 \cdot 10^{-15}$	PbCl <sub>2</sub>	$2 \cdot 10^{-5}$
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$	CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$2,0 \cdot 10^{-9}$	Fe(OH) <sub>3</sub>	$3,8 \cdot 10^{-38}$	PbCrO <sub>4</sub>	$1,8 \cdot 10^{-14}$
Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	$4,1 \cdot 10^{-12}$	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$1,1 \cdot 10^{-25}$	FeS	$5 \cdot 10^{-18}$	PbI <sub>2</sub>	$9,8 \cdot 10^{-9}$
AgI	$1,1 \cdot 10^{-16}$	CaSO <sub>4</sub>	$2,0 \cdot 10^{-5}$	Hg(OH) <sub>2</sub>	$1 \cdot 10^{-16}$	PbS	$3,6 \cdot 10^{-29}$
Ag <sub>2</sub> S	$5,7 \cdot 10^{-51}$	CaF <sub>2</sub>	$3,4 \cdot 10^{-11}$	HgS	$4,0 \cdot 10^{-53}$	PbSO <sub>4</sub>	$2,0 \cdot 10^{-8}$
Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$2,0 \cdot 10^{-5}$	Cd(OH) <sub>2</sub>	$2,0 \cdot 10^{-15}$	MgF <sub>2</sub>	$6,41 \cdot 10^{-9}$	SrSO <sub>4</sub>	$3,2 \cdot 10^{-7}$
BaCO <sub>3</sub>	$8,1 \cdot 10^{-9}$	CdS	$1,6 \cdot 10^{-28}$	MnS	$3 \cdot 10^{-15}$	Zn(OH) <sub>2</sub>	$1,3 \cdot 10^{-17}$
BaSO <sub>4</sub>	$1,1 \cdot 10^{-10}$	Cu(OH) <sub>2</sub>	$5 \cdot 10^{-19}$	NiS	$2 \cdot 10^{-28}$	ZnS	$1,7 \cdot 10^{-24}$
BaCrO <sub>4</sub>	$1,6 \cdot 10^{-10}$	CuS	$4,0 \cdot 10^{-38}$	PbBr <sub>2</sub>	$9,2 \cdot 10^{-6}$	ZnCO <sub>3</sub>	$6 \cdot 10^{-11}$

## РАСТВОРИМОСТЬ СОЛЕЙ И ОСНОВАНИЙ В ВОДЕ ПРИ 25<sup>0</sup>С

	H <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Sn <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Al <sup>3+</sup>		
OH <sup>-</sup>		P	P	P	-	P	P	M	H	H	H	-	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	OH <sup>-</sup>
Cl <sup>-</sup>	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P	P	P	M	P	P	P	P	P	P	P	P	P	Cl <sup>-</sup>
F <sup>-</sup>	P	P	P	P	P	M	H	H	H	M	M	-	H	H	P	P	P	P	M	M	M	M	F <sup>-</sup>
Br <sup>-</sup>	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P	P	H	M	P	P	P	P	P	P	P	P	P	Br <sup>-</sup>
I <sup>-</sup>	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P	-	H	H	P	M	P	P	P	-	P	P	P	I <sup>-</sup>
NO <sub>3</sub> <sup>1-</sup>	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	-	P	P	P	P	P	P	P	NO <sub>3</sub> <sup>1-</sup>
S <sup>2-</sup>	P	P	P	P	H	P	-	-	-	H	H	H	H	H	H	H	H	H	-	-	-	-	S <sup>2-</sup>
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	P	P	P	P	H	P	H	H	M	H	-	H	H	H	-	H	H	-	-	-	-	-	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	P	P	P	P	M	P	H	M	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P	P	P	P	P	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	P	P	P	P	H	P	H	H	M	H	-	-	H	H	-	H	H	H	-	-	-	-	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	H	-	P	P	-	H	H	H	H	H	H	-	H	H	-	-	-	H	-	-	-	-	SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	P	P	P	P	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	P	P	P	P	M	P	P	P	P	P	P	P	P	P	-	P	P	P	-	P	P	P	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>
	H <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Sn <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Al <sup>3+</sup>		

(P) – растворимые (M) – малорастворимые (H) – практически нерастворимые (PP<10<sup>-6</sup>) (-) – не существуют или разлагаются водой

## 9.УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Задачи предлабораторного контроля по химии : пособие для студентов 1 курса/Г.А. Бурак [и др.] под общ. ред. Яглова В.Н. –2-е изд. – Минск, 2009. – С. 172
2. Глинка, Н.Л. Общая химия / Н.Л.Глинка. –М.:2010. – С. 746
3. Коровин, Н. В. Общая химия/Н.В. Коровин -М.: Высшая школа, 2006. – С. 559.
4. Задачи и упражнения по химии: учебно-методическое пособие / Г.А. Бурак [и др.] под общ. ред. Яглова В.Н. – Минск, 2005.