

Яглов В.Н., Меженцев А.А., Бурак Г.А., Зык Н.В., Слепнева Л.М.,
Горбунова В.А., Глушонок Г.К.,
Кречко Н.А., Шагойко Ю.В.

Химия

Электронный учебно-методический комплекс для студентов энергетического профиля

Для специальностей: 1-43 01 01 "Электрические станции",
1-43 01 02 "Электроэнергетические системы и сети", 1-43 01
03 "Электроснабжение", 1-43 01 04 "Тепловые
электрические станции", 1-43 01 05 "Промышленная
теплоэнергетика", 1-43 01 08 "Паротурбинные установки
автономных электростанций", 1-43 01 09 "Релейная защита
и автоматика", 1-53 01 04 "Автоматизация и управление
теплоэнергетическими процессами", 1-27.01 01-10
"Экономика и организация производства (энергетика)"

Авторы: Яглов В.Н., Меженцев А.А., Бурак Г.А., Зык Н.В., Слепнева Л.М., Горбунова В.А., Глушонок Г.К., Кречко Н.А., Шагойко Ю.В.

Предложенный комплекс разработан в целях формирования у студентов познаний в области общей химии и направлен на повышение уровня профессиональной подготовки специалистов энергетического профиля.

Учебно-методический комплекс по химии для студентов, обучающихся на специальностях энергетического профиля, содержит подробное описание процесса выполнения лабораторных работ, материалы курса лекций, содержание основных вопросов по курсу лекций, справочные таблицы, структуру билетов предлабораторного и рубежного контролей.

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

© БНТУ, 2019
© Яглов В.Н., Меженцев А.А.,
Бурак Г.А., Н.В. Зык,
Л.М. Слепнева, В.А. Горбу-
нова, Г.К. Глушонок, Н.А. Кречко,
Ю.В. Шагойко

Оглавление

1. ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ ДИСЦИПЛИНЫ, ЕЕ МЕСТО В УЧЕБНОМ ПРОЦЕССЕ	4
2. ОПОРНЫЙ КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ	5
2.1. ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.....	5
2.2. Способы выражения состава раствора.....	17
2.3. Энергетика химических реакций.	21
2.4. Скорость химических реакций	39
2.5. Химическое равновесие	51
2.6. Физические и химические свойства воды. Диаграмма состояния. Жесткость воды.....	59
2.7. Теория электролитической диссоциации. Степень и константа диссоциации.....	70
2.8. Ионное произведение воды. рН растворов. Произведение растворимости.....	81
2.9. Физико-химические свойства растворов неэлектролитов.....	88
2.10. Гидролиз солей.....	96
2.11. Окислительно-восстановительные реакции.	104
2.12. Гальванические элементы. Коррозия металлов.....	115
2.13. Электролиз растворов и расплавов.....	145
2.14. Получение и свойства металлов.....	155
3. ОСНОВНЫЕ ВОПРОСЫ КУРСА	174
4. ВАРИАНТЫ ЗАДАЧ ПРЕДЛАБОРАТОРНОГО КОНТРОЛЯ	175
4.1. Классы неорганических соединений.....	175
4.2. Способы выражения состава раствора.....	180
4.3. Энергетика.....	183
4.4. Коллигативные свойства растворов.	188
4.5. Растворы сильных и слабых электролитов.....	191
4.6. Гальванические элементы. Коррозия металлов.	193
5. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ.....	198
5.1. Определение содержания карбоната кальция в техническом меле.....	198
5.2. Способы выражения состава растворов.....	201
5.3. Энергетика химических процессов	205
5.4. Приготовление антифриза и определение его температуры замерзания.....	210
5.5. Изучение процесса диссоциации уксусной кислоты	213
5.6. Коррозия металлов	217
6. ВАРИАНТЫ ЗАДАНИЙ РУБЕЖНОГО КОНТРОЛЯ	222
6.1. Первый рубежный контроль (РК-1)	222
6.2. Второй рубежный контроль (РК-2)	229
6.3. Третий рубежный контроль (РК-3).....	237
7. СПРАВОЧНЫЕ ТАБЛИЦЫ	246
8. УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКАЯ ЛИТЕРАТУРА.....	255

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 студентов ЭФ 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 системы, информационные технологии, методики активного обучения.

2. ОПОРНЫЙ КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ

2.1. ОСНОВНЫЕ КЛАССЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

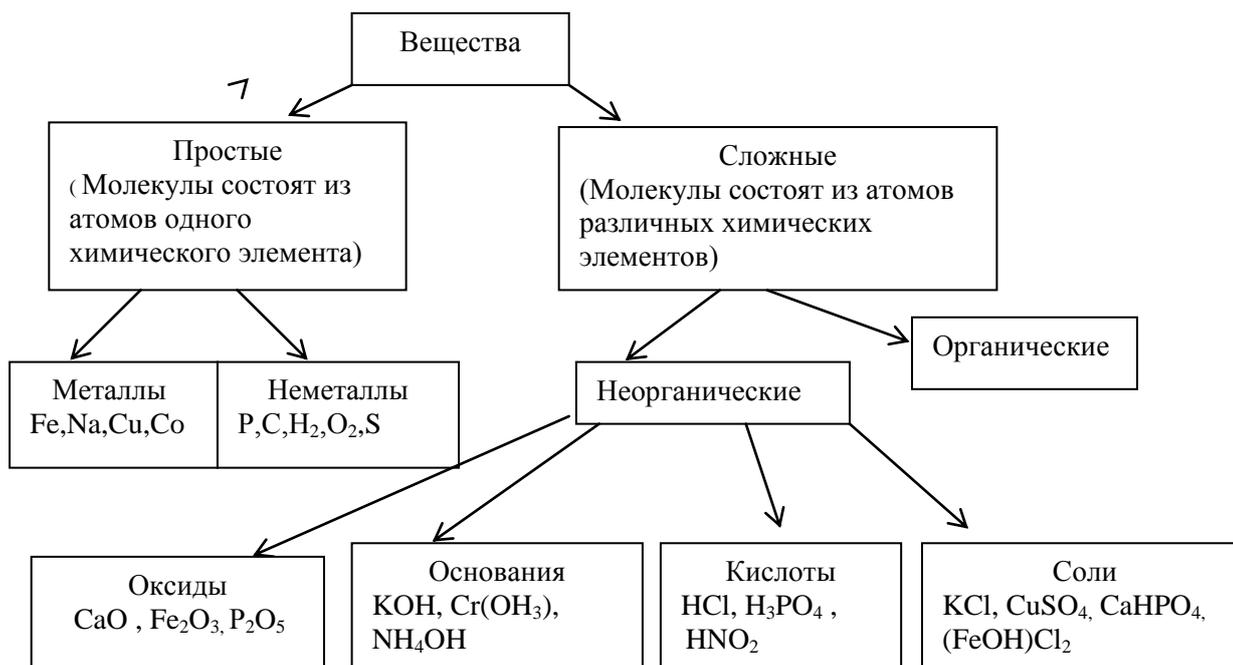
Оксиды. Классификация. Свойства. Номенклатура.

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 (С.О._{max}) равна номеру группы, а низшая степень окисления равна разности (С.О._{min} = С.О._{max} - 8).

Например, для S, находящейся в VI группе ПС С.О._{max} = 6, а С.О._{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 , B^0 и др.
2. Атомы кислорода в основных классах неорганических соединений проявляют степень окисления (-2).
Например: $\text{Ca}^{+2}\text{O}^{-2}$, $\text{S}^{+4}\text{O}_2^{-2}$ и т.д.
Исключения: фторид кислорода $\text{O}^{+2}\text{F}_2^{-1}$ - степень окисления кислорода (+2), пероксиды - степень окисления кислорода (-1), $\text{H}_2^{+1}\text{O}_2^{-1}$.
3. Атом водорода в основных классах неорганических соединений проявляет степень окисления (+1).
Например: $\text{H}_2^{+1}\text{S}^{-2}$, $\text{N}^{+3}\text{H}_3^{+1}$, $\text{H}_2^{+1}\text{O}^{-2}$, $\text{K}^{+1}\text{O}^{-2}\text{H}^{+1}$, $\text{Na}^{+1}\text{H}^{+1}\text{C}^{+4}\text{O}_3^{-2}$.
Исключения: гидриды металлов типа $\text{Ca}^{+2}\text{H}_2^{-1}$; $\text{Na}^{+1}\text{H}^{-1}$; 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: $\text{Na}_2^{+1}\text{O}^{-2}$; $\text{Sr}^{+2}\text{O}^{-2}$; $\text{Al}_2^{+3}\text{O}_3^{-2}$, $\text{Na}^{+1}\text{O}^{-2}\text{H}^{+1}$.

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):
 $\text{H}^{+1}\text{N}^x\text{O}_3^{-2}$

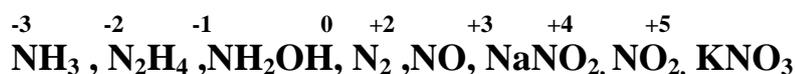
$$(+1) + x + (-2) \cdot 3 = 0; \quad x = +5$$

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

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

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^{+1}					
Li^{+1}	Be^{+2}	B^{+3}			O^{-2}
Na^{+1}	Mg^{+2}	Al^{+3}			

K^{+1}	Ca^{+2} Zn^{+2}	Sc^{+3}			
Rb^{+1} Ag^{+1}	Sr^{+2} Cd^{+2}				
Cs^{+1}	Ba^{+2}				
Fr^{+1}	Ra^{+2}				

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 $Э_xO_y^{-2}$.

Почти все элементы образуют оксиды. Исходя из степени окисления кислорода и положения в ПС Д.И.Менделеева, состав оксидов можно представить простейшими формулами: $Э_2O$, $ЭO$, $Э_2O_3$, $ЭO_2$, $Э_2O_5$, $ЭO_3$, $Э_2O_7$, $ЭO_4$.

К оксидам не относятся соединения, содержащие атомы кислорода, связанные химической связью друг с другом (Na_2O_2 - пероксид натрия : $Na - O^{-1} - O^{-1} - Na$)

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

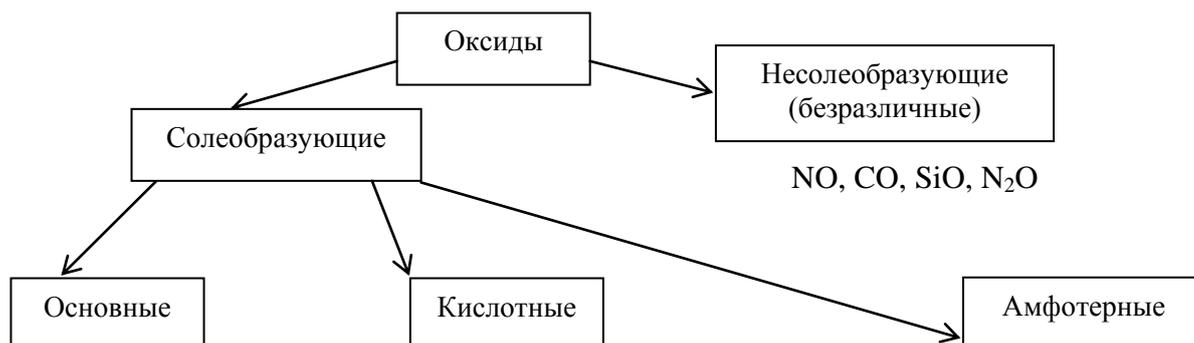
Na_2O – оксид натрия,

CaO – оксид кальция

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

SO_2 - оксид серы (IV),

SO_3 - оксид серы (VI).



Основные:Li₂O - оксид лития;

MgO - оксид магния

MnO - оксид марганца(II).

Кислотные:B₂O₃ - оксид бора;CO₂ - оксид углерода(IV);Mn₂O₇ - оксид марганца(VII)Амфотерные

BeO - оксид бериллия;

Al₂O₃ - оксид алюминия;Cr₂O₃ - 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 (CO₂, SO₃). К неметаллам относятся элементы:

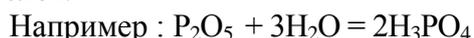
				H	He
B	C	N	O	F	Ne
	Si	P	S	Cl	Ar
		As	Se	Br	Kr
			Te	I	Xe
				At	Rn

O

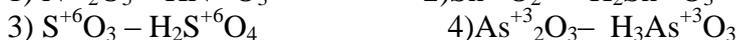
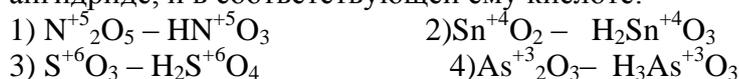
с
т
а
л
ь
н

ые элементы – металлы.

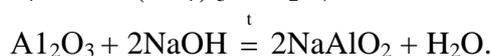
Оксиды переходных металлов в высших степенях окисления проявляют преимущественно также свойства кислотных оксидов (например, CrO₃, Mn₂O₇). Большинство кислот образуется при взаимодействии кислотных оксидов с водой. Поэтому кислотные оксиды называют ангидридами кислот.



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



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.

Кислотно-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 ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl ₂ O ₇
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⁺²O Mn⁺³₂O₃ Mn⁺⁴O₂ Mn⁺⁶O₃ Mn⁺⁷₂O₇
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

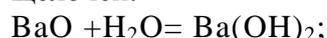
прочно связанные с оксид-ионами O^{2-} , поэтому оксиды типичных металлов обладают высокими температурами плавления и кипения.

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.

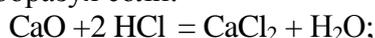
СВОЙСТВА ОКСИДОВ:

Основные:

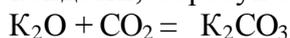
1. Оксиды активных металлов взаимно - действуют с водой с образованием щелочей:



2. Взаимодействуют с кислотами, образуя соли:



3. Взаимодействуют с кислотными оксидами, образуя соли:

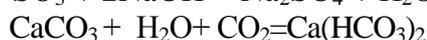
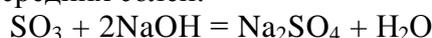


Кислотные:

1. Взаимодействуют с водой с образованием кислот:



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

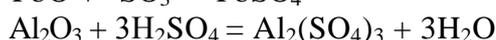
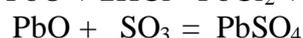
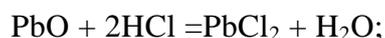


3. Взаимодействуют с основными оксидами, образуя соли:

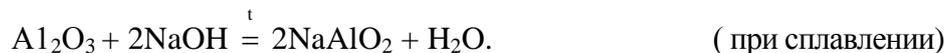
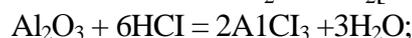
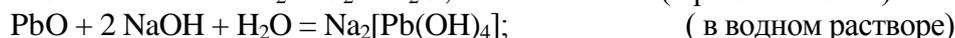
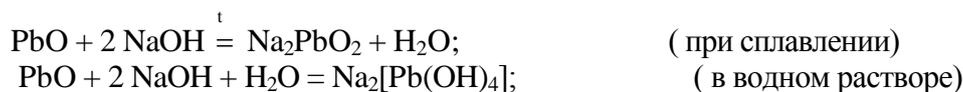


Амфотерные:

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:



Кислоты и основания. Классификация. Свойства. Номенклатура.

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

Например:

NaOH	Mg(OH) ₂	Al(OH) ₃	H ₄ SiO ₄	H ₃ PO ₄	H ₂ SO ₄	HClO ₄
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. A^0	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:

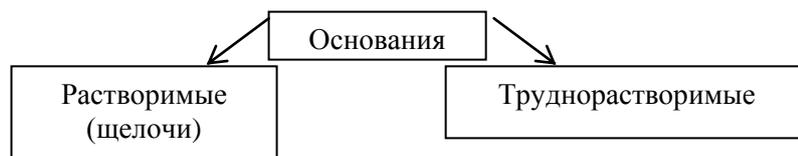
$Be(OH)_2$	$Mg(OH)_2$	$Ca(OH)_2$	$Sr(OH)_2$	$Ba(OH)_2$	$Ra(OH)_2$
амфотерное основание	слабое основание	сильное основание	сильное основание	сильное основание	сильное основание

Основания - химические соединения, которые в растворе диссоциируют с образованием гидроксид ионов (OH^-). Общая формула оснований $Me(OH)_x$.

Основания в воде диссоциируют на ионы металла (аммония - в случае NH_4OH) 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);
$Fe(OH)_2$ - гидроксид железа (II)	(двухкислотные основания);
NH_4OH - гидроксид аммония -	растворимое слабое основание.



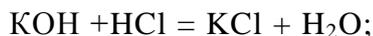
$LiOH$ - гидроксид лития;
 $NaOH$ - гидроксид натрия;
 KOH - гидроксид калия;
 $RbOH$ - гидроксид рубидия;
 $CsOH$ - гидроксид цезия;
 $Ca(OH)_2$ - гидроксид кальция;
 $Sr(OH)_2$ - гидроксид стронция;
 $Ba(OH)_2$ - гидроксид бария;

$Fe(OH)_3$ - гидроксид железа (III);
 $Mg(OH)_2$ - гидроксид магния
 Амфотерные гидроксиды:
 $Zn(OH)_2 = H_2ZnO_2$
 гидроксид цинка цинковая кислота
 $Al(OH)_3 = H_3AlO_3 = HAlO_2 + H_2O$
 гидроксид алюминия ортоалюминиевая кислота метаалюминиевая кислота

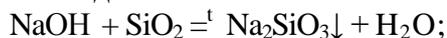
Растворы щелочей мыльные на ощупь. Изменяют окраску индикаторов: красного лакмуса - в синий цвет, бесцветного фенолфталеина - в малиновый цвет.

СВОЙСТВА ОСНОВАНИЙ

Основания реагируют
с кислотами (реакция нейтрализации)



с кислотными оксидами

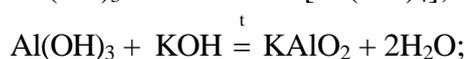
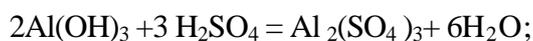


с солями



Амфотерными называются гидроксиды, которые при диссоциации образуют одновременно и катионы H^+ и гидроксид-ионы OH^- . Такими являются $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Be}(\text{OH})_2$, $\text{Ge}(\text{OH})_2$, $\text{Sn}(\text{OH})_4$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 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^+).

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_3 , HCl), двухосновные (H_2SO_4), трехосновные (H_3PO_4) и т.д.

Общая формула бескислородных кислот – H_nX , где X- галоген, неорганический радикал типа CN и др. Общая формула кислородсодержащих кислот $\text{H}_n\text{ЭO}_m$, 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 ₂ SiO ₃	- метакремниевая
H ₂ S	- сероводородная;	HNO ₃	- азотная;
HCN	- циановодородная.	HNO ₂	- азотистая;
		H ₃ PO ₄	- ортофосфорная;
		HPO ₃	- метафосфорная;
		H ₂ SO ₄	- серная;
		H ₂ SO ₃	- сернистая;
		HMnO ₄	- марганцовая;
		HClO ₄	- хлорная;
		CH ₃ COOH	- уксусная;
		HCOOH	- муравьиная

Название бескислородных кислот составляют, добавляя к корню русского названия кислотобразующего элемента (или к названию группы атомов, например CN – циан), суффикс -о- и окончание –водород-: HCl – хлороводород, H₂Se – 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, H₂SO₄ – серная кислота, HClO₄ – хлорная кислота, H₃AsO₄ – мышьяковая кислота. С понижением степени окисленности кислотобразующего элемента окончания изменяются в следующей последовательности: -оватая- (HClO₃ – хлорноватая кислота), -истая- (HClO₂ – 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- (HNO₃ – азотная кислота, HNO₂ – азотистая кислота).

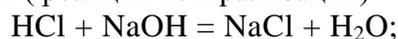
Одному и тому же кислотному оксиду (например, P₂O₅) могут соответствовать несколько кислот, содержащих по одному атому данного элемента в молекуле (например, HPO₃ и H₃PO₄). В подобных случаях к названию кислоты, содержащей наименьшее число атомов кислорода, добавляется приставка -мета-, а к названию кислоты, содержащей наибольшее число атомов кислорода – приставка -орто- (HPO₃ – метафосфорная кислота, H₃PO₄ – ортофосфорная кислота). Если же молекула кислоты содержит несколько атомов кислотобразующего элемента, то название кислоты снабжается соответствующей русской числительной приставкой, H₄P₂O₇ – дифосфорная кислота, H₂V₄O₇ – четырехборная кислота.

Некоторые кислоты содержат в своем составе группировку атомов —О—О—. 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 кислотобразующего элемента в молекуле кислоты; например, H₂SO₅ – пероксосерная кислота, H₂S₂O₈ – пероксодвусерная кислота.

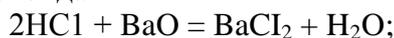
СВОЙСТВА КИСЛОТ:

Кислоты реагируют:

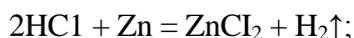
с основаниями (реакция нейтрализации)



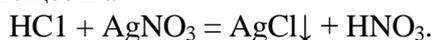
с основными оксидами



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.

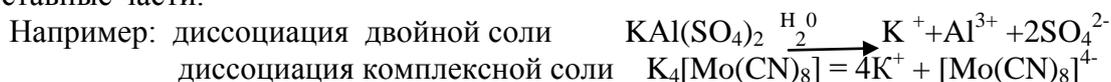
Соли - сложные вещества, которые являются продуктами полного или частичного замещения ионов водорода кислоты ионами металла или гидроксид ионов основания кислотными остатками.

Соли в водных растворах диссоциируют на катионы металлов или другие, более сложные катионы: NH_4^+ , $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]$ и кислотные остатки. Соли подразделяются на следующие типы:

Соли					
средние	кислые	основные	двойные	смешанные	комплексные
Na_2SO_4	KHSO_3	CuOHCl	$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$	CaOCl_2	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_4]$

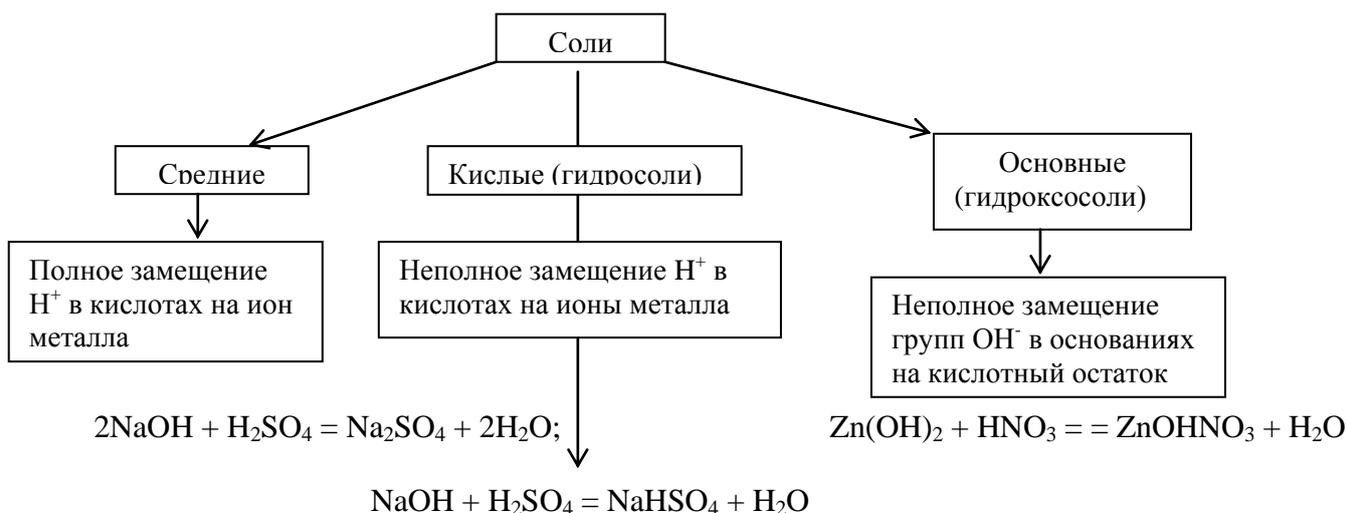
Комплексные соли – соли, имеющие сложные катионы или анионы, в которых связь образована по донорно-акцепторному механизму (например: $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8]$).

Двойными называют соли, образованные разными катионами и одним и тем же анионом: $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ - сульфат калия-алюминия. Двойные соли K_2S , O_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ или $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ 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.



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

Одним из способов получения солей является взаимодействие кислот и оснований.



Тип солей		
средние	основные	кислые
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	FeOHCl	NaHS
Na_2SiO_3	$\text{Al}(\text{OH})_2\text{NO}_3$	KH_2PO_4

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_2S – сульфид калия;

а кислородосодержащий кислоты – **ат** в случае высшей степени окисления кислотообразующего элемента: **$\text{Na}_2\text{S}^{+6}\text{O}_4$ – сульфат натрия;**

и в случае более низкой его степени окисления – **ит**: **$\text{Na}_2\text{S}^{+4}\text{O}_3$ – сульфит натрия**

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

FeSO₄ – сульфат железа (II),

Fe₂(SO₄)₃ – сульфат железа (III),

Ni(NO₃)₂ – 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, **Na₂HPO₄** называется **гидроортофосфатом натрия,**

NaH₂PO₄ – **дигидроортофосфатом натрия,**

KHSO₃ – **гидросульфит калия;**

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

Например, **Al(OH)Cl₂** – **хлорид гидроксоалюминия,**

Al(OH)₂Cl – **хлорид дигидроксоалюминия,**

CuOHCl – **хлорид гидроксомеди(II),**

(ZnOH)₂SO₄ – **сульфат гидроксоцинка ,**

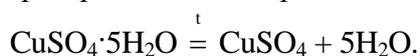
Fe(OH)₂NO₃ – **нитрат дигидроксожелеза (III);**

Кислоты и их соли

Формула кислоты	Формула аниона	Название аниона
HBO ₂	BO ₂ ⁻	Метаборат
H ₃ BO ₃	BO ₃ ³⁻	Ортоборат
H ₂ SO ₄	SO ₄ ²⁻	Сульфат
H ₂ SO ₃	SO ₃ ²⁻	Сульфит
HNO ₃	NO ₃ ⁻	Нитрат
HNO ₂	NO ₂ ⁻	Нитрит
H ₂ CO ₃	CO ₃ ²⁻	Карбонат
H ₂ SiO ₃	SiO ₃ ²⁻	Метасиликат
H ₃ PO ₄	PO ₄ ³⁻	Ортофосфат
HPO ₃	PO ₃ ⁻	Метафосфат
HF	F ⁻	Фторид
HCl	Cl ⁻	Хлорид
HBr	Br ⁻	Бромид
HI	I ⁻	Иодид
H ₂ S	S ²⁻	Сульфид
HCN	CN ⁻	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 : CuSO₄·5H₂O , Na₂SO₄ · 10H₂O и др.

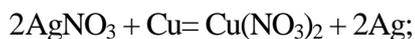
При прокаливании кристаллогидратов протекает реакция:



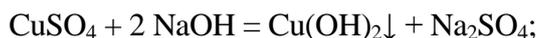
СВОЙСТВА СОЛЕЙ

Соли взаимодействуют:

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



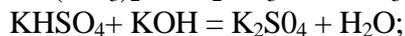
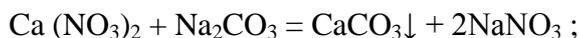
с основаниями



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_2O , $\text{Al}(\text{OH})_3$, H_2CO_3 , Na_2HPO_4 , $(\text{FeOH})_2\text{SO}_4$, K_2SiO_3

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

Ответ:

а) $\text{Na}^+ \text{O}^{2-}$ - оксид натрия

$\text{Al}^{+3}(\text{O}^{2-} \text{H}^+)_3$ - гидроксид алюминия

$\text{H}^+ \text{C}^{+4} \text{O}^{2-}_3$ - угольная кислота

$\text{Na}^+ \text{H}^+ \text{P}^{+5} \text{O}^{2-}_4$ - гидроортофосфат натрия

$(\text{Fe}^{+2} \text{O}^{2-} \text{H}^+)_2 \text{S}^{+6} \text{O}^{2-}_4$ - сульфат гидроксожелеза (II)

$\text{K}^+ \text{Si}^{+4} \text{O}^{2-}_3$ - метасиликат калия

б) Формулы химических соединений:

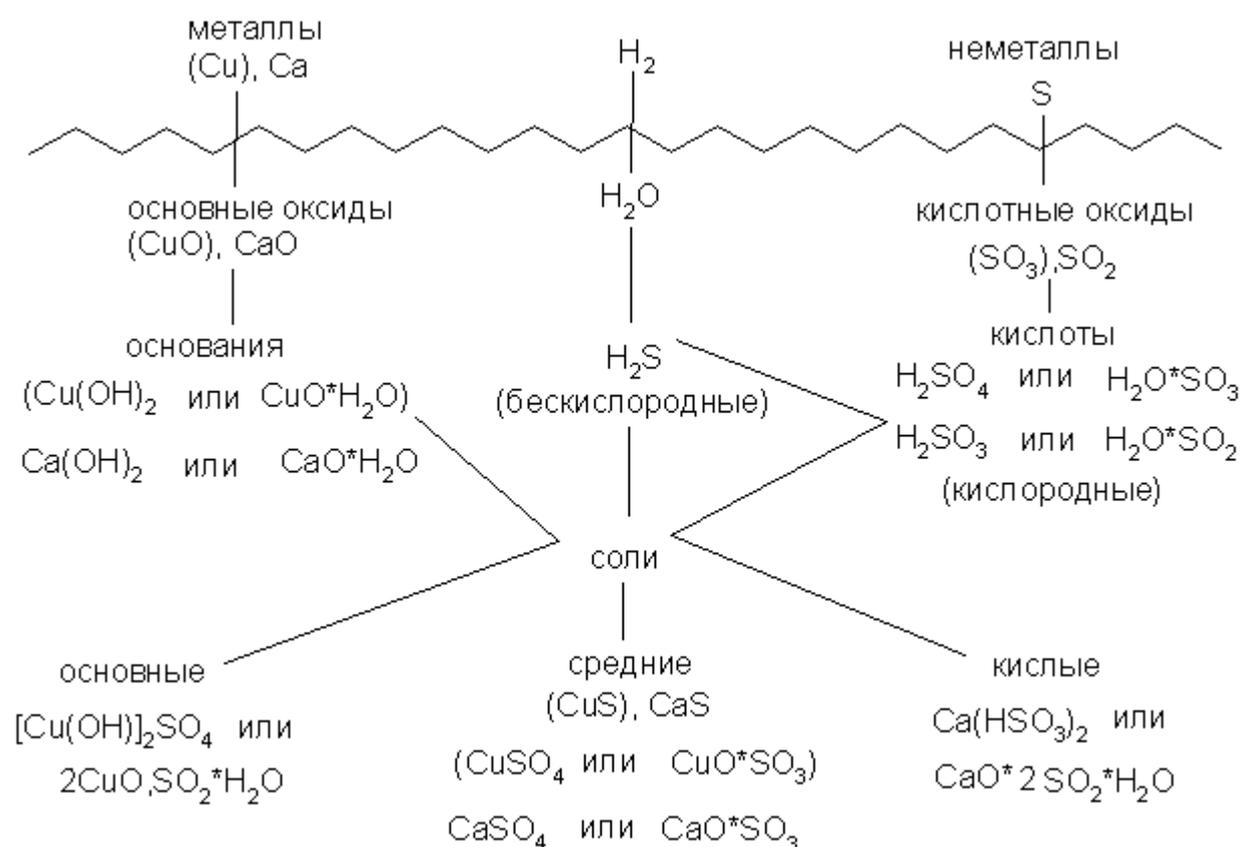
оксид марганца (II) - MnO

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.



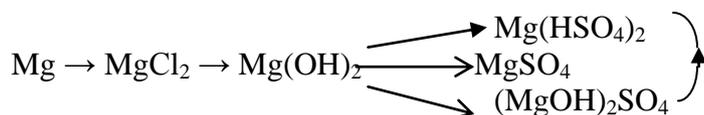
В верхней части схемы помещены две группы простых веществ — металлы и неметаллы, а также водород, строение атома которого отличается от строения атомов других элементов. На валентном слое атома водорода находится один электрон, как у щелочных металлов; в то же время, до заполнения электронного слоя оболочки 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 H_2SO_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°C в 100 г H_2O растворяется максимально 14,3 г CuSO_4 , а при температуре 20°C – 20,5 г 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°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°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 H_2O при температуре 0°C и $1,43 \text{ см}^3$ при температуре 25°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 ω_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 ρ – плотность раствора, г/см³, ($\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1\text{г/см}^3$).

Пример 1: Сколько граммов Na_2CO_3 потребуется для приготовления 500 см³ 5%-ного раствора, плотность которого $\rho = 1,06\text{г/см}^3$.

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

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

Пример 2: Рассчитать массовую долю соли в растворе (% масс.), если имеется раствор, содержащий 25 г NH_4NO_3 в 985 г H_2O .

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

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 NaCl в 360 г H_2O .

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

Титр растворенного вещества (В) (обозначение - $T_{\text{В}}$, единица измерения - г/см³) Это концентрация стандартного раствора, равная массе растворенного вещества ($m_{\text{В}}$), содержащейся в 1 см³ раствора.

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

где $V_{\text{р-ра}}$ – объем раствора, см³;

$m_{\text{В}}$ – 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 см^3 этого раствора содержится $0,02$ моль 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. Энергетика химических реакций.

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 ρ .

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 различают:

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:

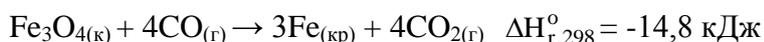
1. массы реагирующих веществ;
2. от их агрегатного состояния;
3. от условий протекания процесса (P , V , T);

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

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

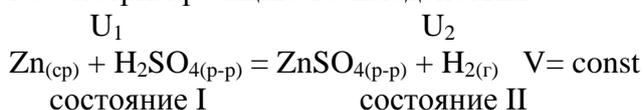
Термохимическими уравнениями называются химические реакции с указанием агрегатного состояния реагирующих веществ, условия протекания, с указанием теплового эффекта, возможно дробные коэффициенты. Если реакция протекает с поглощением тепла, то она называется **эндотермической**, если реакция протекает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

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



Тепловые эффекты реакции измеряются с помощью специальных приборов – калориметров.

Рассмотрим реакцию взаимодействия:



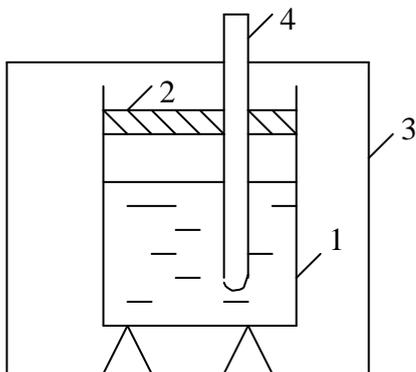


Рис. 1. Схема проведения опыта при постоянном объеме

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 $\Delta t = (t_k - t_n)$, а количество теплоты q_v , выделенное при растворении m_{Zn} граммов в известной массе раствора H_2SO_4 рассчитываем по уравнению

$$q_v = C_{p-p} \cdot m_{p-p} \cdot \Delta t \text{ (Дж)}$$

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

А количество теплоты, выделенное или поглощенное при растворении 1 моль цинка, протекающее при постоянном объеме Q_v называется изохорным тепловым эффектом реакции

$$Q_v = \frac{q_v M_{Zn}}{m_{Zn}} \text{ (кДж/моль)}$$

Для данной реакции $Q_v = 165,7$ кДж/моль. Термохимическое уравнение будет иметь вид $Zn_{(к)} + H_2SO_{4(p)} = ZnSO_{4(p)} + H_{2(г)} + 165,7$ кДж

В общем виде изохорный тепловой эффект реакции

$$Q_v = \frac{C_{p-p} m_{p-p} \Delta t M_B}{m_B \cdot 1000}, \text{ кДж/моль}$$

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 ΔU 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 реакции будет отрицательным (рис. 2).

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.

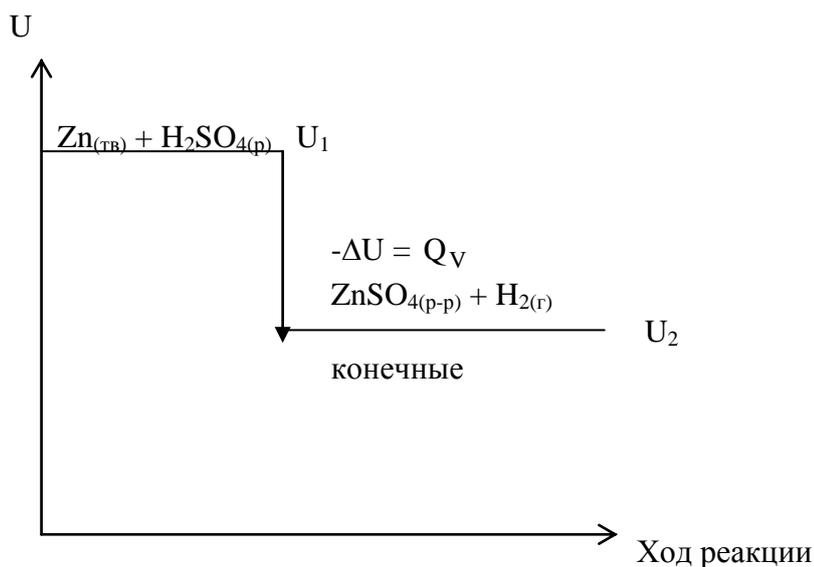


Рис. 2. Энергетическая диаграмма реакции

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 Δt_2 , а количество теплоты выделяющейся q_p при растворении m_{Zn} будет равно

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

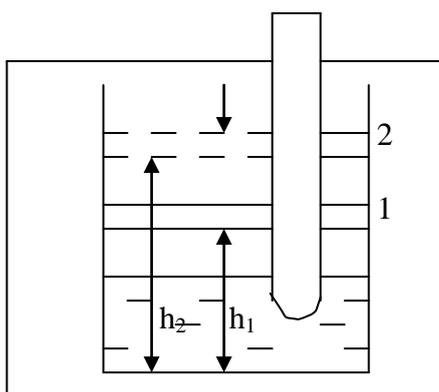


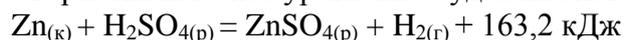
Рис. 3. Схема проведения опыта при постоянном давлении

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

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

ΔV – изменение объема при протекании реакции.

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

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

Δn – изменение числа моль газообразных веществ в реакции, которое рассчитывается

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

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

$\Sigma n_{\text{исх}}$ – 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 $W = \Delta n RT = 1 \cdot 8,31 \cdot 16^{-3} \cdot 298 = 2,5$ кДж/моль

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

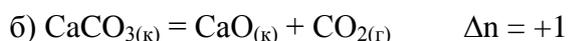
$$Q_p - Q_v = 2,5 \text{ кДж/моль} \quad Q_p < Q_v$$

Пример:

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

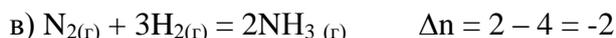


$$Q_p = Q_v$$



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

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



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

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

Согласно первому закону термодинамики. Теплота, подводимая к системе, затрачиваемая на изменение внутренней энергии ΔU 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 – эта энергии расширенной системы. Энтальпия является функцией состояния.

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

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

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

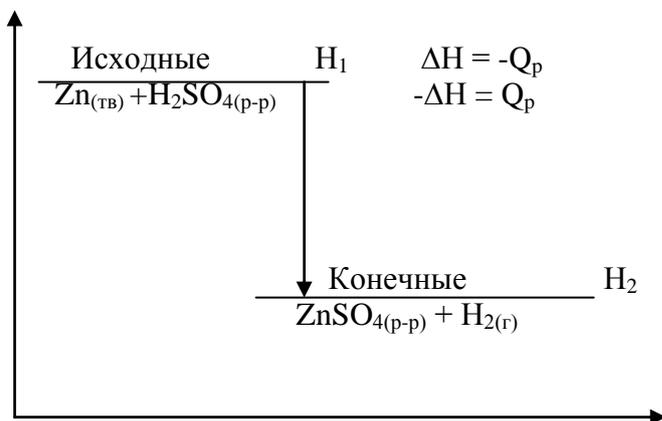
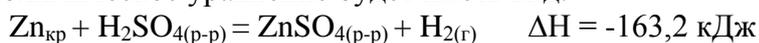


Рис. 4. Ход реакции

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 ΔH 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.

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

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:

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



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

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

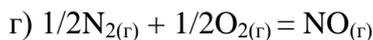
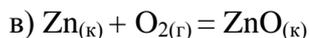
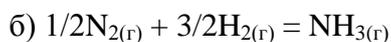
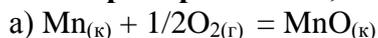
При расчете тепловых химических реакций с учетом органических веществ вместо энтальпии образования веществ более удобно использовать энтальпии сгорания веществ.

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 $\Delta H_{\text{п},298}^{\circ}$ (В) кДж/моль.

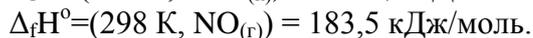
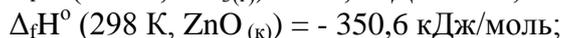
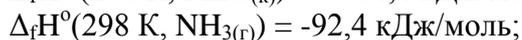
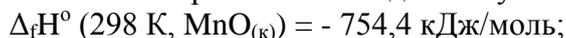
Энтальпии сгорания всех веществ отрицательны, так как реакция горения всегда является экзотермической. Энтальпии сгорания негорючих веществ равны нулю.

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:



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

I и II закон термодинамики. I и II следствия из закона Гесса.

Термодинамические законы используются для расчетов тепловых эффектов химических реакций ($\Delta H_{\text{r}}^{\circ}$ изменений энтальпий).

Первый закон термодинамики 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 термодинамики 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.

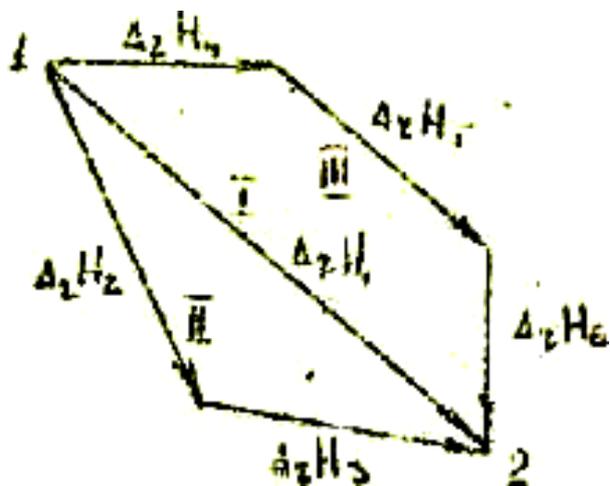


Рис. 5 Пути протекания реакции

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: $\Delta H_r^\circ(1) = \Delta H_r^\circ(2) + \Delta H_r^\circ(3) = \Delta H_r^\circ(4) + \Delta H_r^\circ(5) + \Delta H_r^\circ(6)$

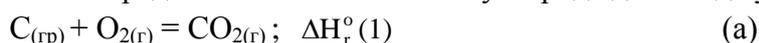
Закон Гесса позволяет рассчитать неизвестный тепловой эффект реакции, входящей в цикл, если для остальных реакций цикла тепловые эффекты реакции известны.

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

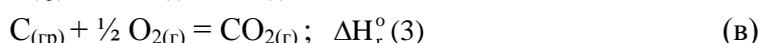
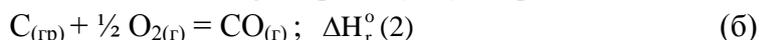
Экспериментально определить тепловой эффект этой реакции невозможно, так как при окислении углерода наряду с образованием оксида углерода (II) частично образуется и оксид углерода (IV). Тепловой эффект реакции получения оксида углерода (II) можно определять только расчетным путем, используя закон Гесса.

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).

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.

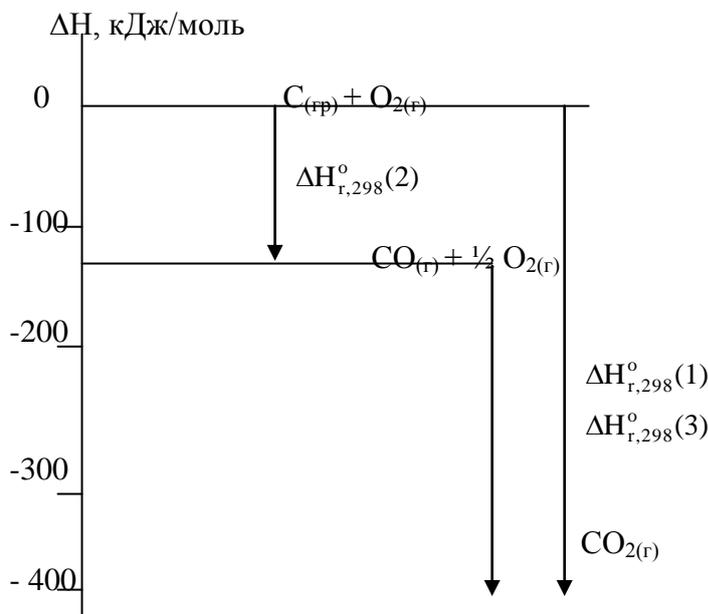
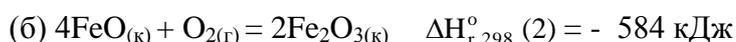
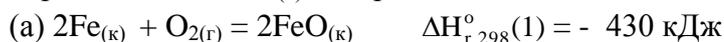


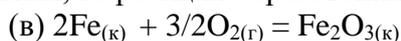
Рис. 6. Энтальпийная диаграмма окисления углерода

Пример.

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



РЕШЕНИЕ: Так как стандартная энтальпия образования $\Delta H_{\text{f},298}^\circ$ – 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)

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

Ответ: $\Delta H_{\text{f},298}^\circ(2) (\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{к})) = -822 \text{ кДж/моль}$

Следствие из закона Гесса.

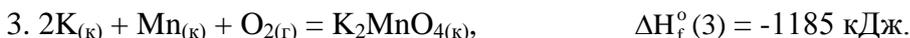
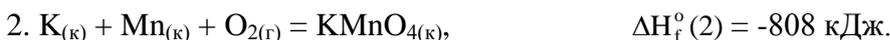
Позволяют производить расчеты тепловых эффектов химических реакций по энтальпиям (теплотам) образования и энтальпиям (теплотам) сгорания химических соединений.

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:

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

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

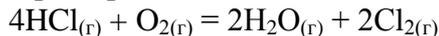
$$\Delta H_{\text{г}}^{\circ} = \sum \gamma \Delta H_{\text{г,прод}}^{\circ} - \sum \gamma \Delta H_{\text{г,исх.}}^{\circ},$$

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

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

γ - стехиометрические коэффициенты.

Пример 1: Рассчитать изменения стандартной энтальпии реакции химической реакции:



РЕШЕНИЕ:

Согласно первому следствию из закона Гесса:

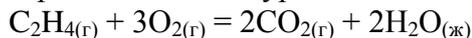
$$\Delta H_{\text{г,298}}^{\circ} = [2\Delta H_{\text{г,298}}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}) + 2\Delta H_{\text{г,298}}^{\circ}(\text{Cl}_{2(\text{г})})] - [4\Delta H_{\text{г,298}}^{\circ}(\text{HCl}_{(\text{г})}) + \Delta H_{\text{г,298}}^{\circ}(\text{O}_{2(\text{г})})] =$$

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

Пример 2: Стандартная энтальпия сгорания этилена (C_2H_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 $\text{CO}_{2(\text{г})}$ и $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ при стандартных условиях, то для нашей реакции



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

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

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

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

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

$\Delta H_{r,298}^{\circ}(\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, \text{aq}) = 19,1$ кДж/моль. Процесс растворения можно выразить в виде схемы (рис. 7) ΔH_2 .

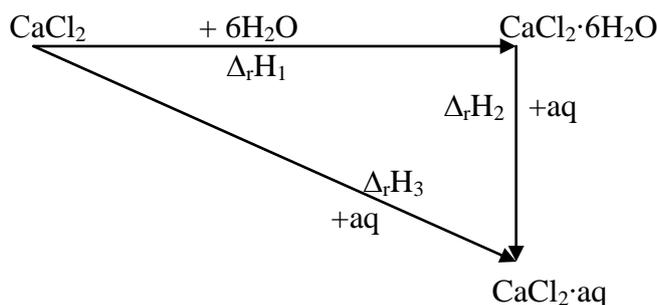


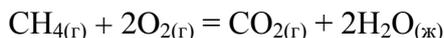
Рис. 7

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

$\Delta H_{r,298}^{\circ}(\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = \Delta H_{r,298}^{\circ}(\text{CaCl}_2, \text{aq}) - \Delta H_{r,298}^{\circ}(\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, \text{aq}) = -75,7 - 19,1 = -94,8$ 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 $\Delta H_{r,298}^{\circ}$ реакции горения метана:



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

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

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

б) используя 1^{ое} следствие закона Гесса.

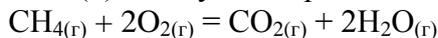
Решение

а) Запишем термохимические уравнение реакции образования CO_2 , H_2O , CH_4 .



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:

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

б) Используя следствие закона Гесса:

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

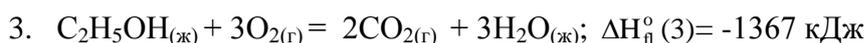
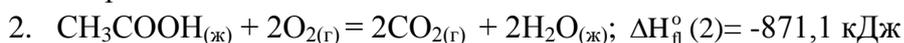
Расчет тепловых эффектов реакций по энтальпиям (теплотам) сгорания веществ.

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

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

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»:

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

где n_i – стехиометрические коэффициенты,

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

$\Delta H_{\text{н}}^{\circ}(\text{прод})$ – 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:

$$\Delta H_{\text{раст}298}^{\circ} = - \frac{Q_{\text{р}} \cdot M_{\text{в}}}{m_{\text{в}} \cdot 1000} = - \frac{(C_{\text{р-ра}} \cdot m_{\text{р-ра}} \cdot \Delta t) \cdot M_{\text{в}}}{m_{\text{в}} \cdot 1000}, \text{ (кДж/моль)}$$

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

$m_{\text{в}}$ – масса растворенного вещества

Δt – изменение температуры в процессе

$m_{\text{р-ра}} = m_{\text{в}} + m_{\text{растворитель}}(\text{г})$

$M_{\text{в}}$ – 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 $\text{C}(\text{г}) + \text{CO}_2(\text{г}) = 2\text{CO}(\text{г}); \Delta H_{\text{г},298}^{\circ} = 172,2 \text{ кДж}$ протекает при температуре $T=1000-1200 \text{ К}$. 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 выравниваются. 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 ω 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 ω 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 ω_2 больше термодинамической вероятности исходного состояния ω_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.

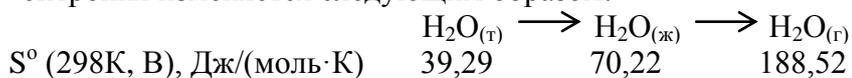
Изменение энтропии при образовании вещества B можно рассчитать как $\Delta S(B, TK) = S(B, TK) - S(B, 0K) = S(B, TK)$

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**.

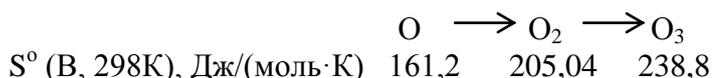
Энтропия, как мера неупорядоченности системы, зависит от температуры, агрегатного состояния вещества, состава вещества и его массы. Повышение температуры вызывает увеличение скорости движения частиц, поэтому возрастает степень беспорядка в системе, а вместе с ней и энтропия. Энтропия увеличивается при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

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



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



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 ΔS_i° можно рассчитать по уравнению

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

где ΔH_i° - изменение энтальпии при фазовом переходе;

T_i - температура фазового перехода (К); 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, $\Delta H_i^{\circ} < 0$.

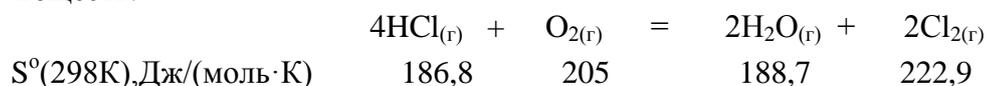
Изменение энтропии в химических процессах.

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

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

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

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

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



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

на 1/2 моль исходного газообразного вещества оксида углерода (IV) образуется 1 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: $\Delta_r S^{\circ}(298K) = S^{\circ}(298K, CO_{(гr)}) - [1/2S^{\circ}(298K, CO_{2(гr)}) + S^{\circ}(298 K, 1/2C_{(гp)})] = 197,54 - (1/2 \cdot 213,68 + 1/2 \cdot 5,74) = 87,83$ Дж/К.

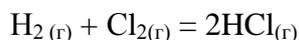
В реакции



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

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

В реакции



$S^{\circ}(298K)$, 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, $\Delta_r S^{\circ}(298K) = 2S^{\circ}(298 K, HCl_{(гr)}) - [S^{\circ}(298 K, Cl_{2(гr)}) + S^{\circ}(298 K, H_{2(гr)})] = 2 \cdot 186,69 - (130,58 + 222,96) = 19,84$ 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 $W < Q$.

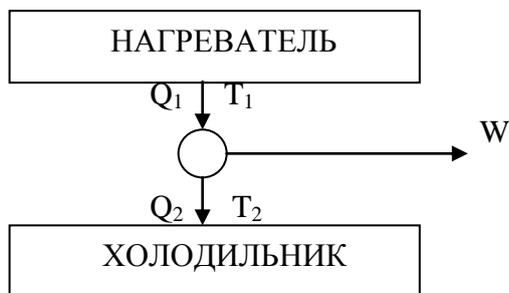


Рис. 8 Схема превращения теплоты в работу в паровой машине.

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-го 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-й закон 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.

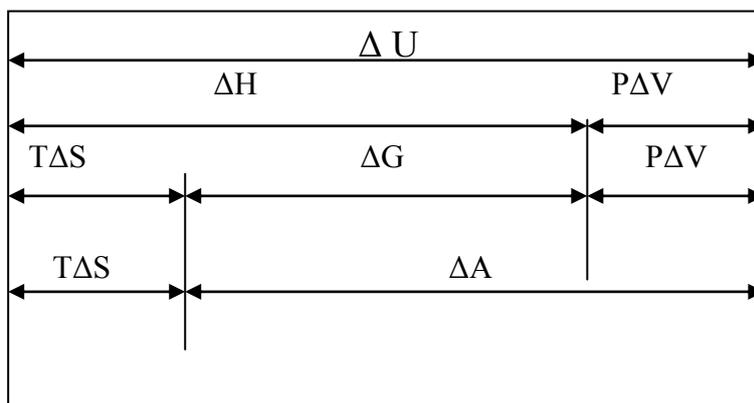


Рис. 9 Взаимосвязь между термодинамическими функциями.

Как следует из рисунка, энергия Гиббса ΔG по величине меньше энергии Гельмгольца ΔA , так как энтальпии ΔH меньше изменения внутренней энергии ΔU 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 $\Delta G = \min$ или $\Delta A = \min$, 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 ΔG или ΔA , 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 ΔH и энтропийного фактора $T\Delta S$.

Влияние энтальпийного и энтропийного факторов на направленность химических процессов.

Знак ΔH	Знак ΔS	Знак ΔG		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: $C_{(гp)} + CO_{2(г)} = 2CO_{(г)}$; $\Delta H_{r,298}^\circ = 172,5 \text{ кДж}$, $\Delta S_{r,298}^\circ = 175,6 \text{ Дж/К}$.

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

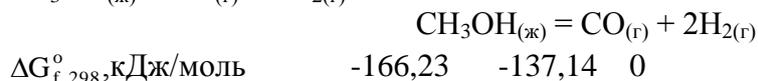
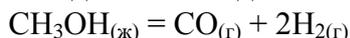
Изменение энергии Гиббса химической реакции можно рассчитать двумя методами.

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: $\Delta G_{f,298}^\circ(O_{2(г)}) = 0$; $\Delta G_{f,298}^\circ(N_{2(г)}) = 0$.

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

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:



Рассчитываем изменение энергии Гиббса реакции:

$$\Delta G_{r,298}^\circ = \Delta G_{f,298}^\circ(CO_{(г)}) - \Delta G_{f,298}^\circ(CH_3OH_{(ж)}) = -137,14 - (-166,23) = 29,09 \text{ кДж}$$

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 $\Delta_r G^0(T)$ можно рассчитать по уравнению

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

Стандартное изменение энтальпии и энтропии реакции рассчитывается на основании I 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. Скорость химических реакций.

1. Определение термина «скорость химических реакций»; Зависимость скорости реакций от концентрации реагирующих веществ. Средняя и истинная скорость химических реакций; порядок и молекулярность реакций.
2. Зависимость скорости реакции от температуры. Уравнение Вант-Гоффа. Понятие об энергии активации. Уравнение Аррениуса.
3. Скорость химических реакций в гетерогенных системах. Понятие о катализе. Катализ гомогенный и гетерогенный.

Определение термина «скорость химических реакций». Зависимость скорости реакций от концентрации реагирующих веществ:

Учение о скоростях химических реакций и влиянии на нее различных факторов называется кинетикой химических реакций. В сферу действия химической кинетики попадают такие важные процессы, как коррозия изделий и конструкций, получение и твердение вяжущих веществ и ряд других актуальных химических процессов, протекающих во времени. В задачу кинетики входит также изучение механизма химических реакций, т.е. данные о ее промежуточных стадиях и последовательности протекания этих стадий.

В общем случае все реакции можно подразделить на гомогенные и гетерогенные. Гомогенные реакции протекают в объеме одной фазы: газообразной или жидкой. Гетерогенные реакции протекают на поверхности раздела нескольких фаз (*газ-твердое, жидкость –твердое, две несмешивающиеся жидкости*).

Примером гомогенной реакции является взаимодействие H_2 и O_2 с образованием H_2O : $2H_{2г} + O_{2г} = 2H_{2Oг}$, или реакция синтеза аммиака: $3H_{2г} + N_{2г} = 2NH_{3г}$, горение газообразного топлива: $CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$

Чаще встречаются гетерогенные реакции, к которым относят процессы коррозии, горения твердого топлива, процессы твердения вяжущих веществ и др.

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

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

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

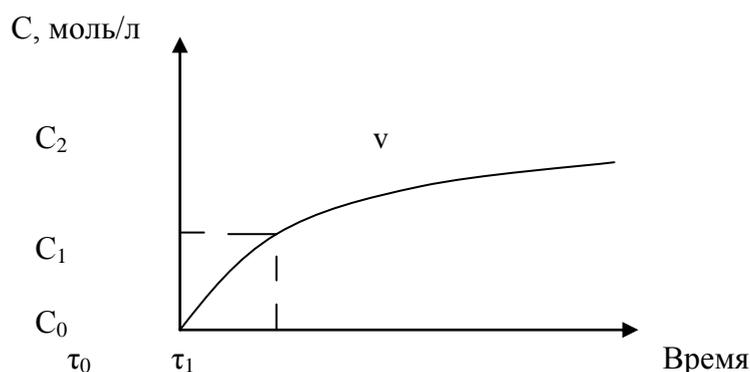
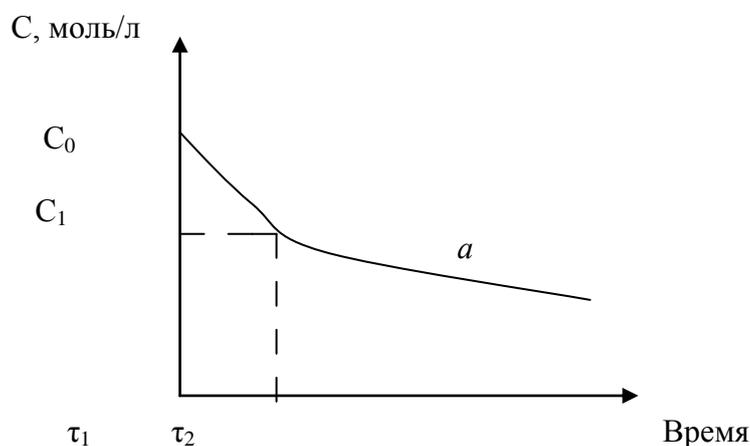
Для гомогенной химической реакции скорость измеряется изменением концентрации одного из веществ в единицу времени. Если концентрация C выражается в моль/л, а время - в мин или с, то размерность скорости реакции моль/л·с или моль/л·мин. В химической кинетике различают среднюю и истинную скорость (мгновенную).

Средняя скорость реакции принимается всегда положительной величиной

$$\bar{V} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta \tau};$$

знак " - " ставят в тех случаях, когда скорость реакции рассчитывают по исходным веществам, концентрация которых со временем уменьшается (рис. 1). $\Delta C = C_1 - C_0 < 0$, $\Delta \tau = \tau_1 - \tau_0$ $\Delta C = C_1 - C_0 > 0$. Знак " + " - когда скорость рассчитывается по продуктам реакции: $\Delta C = C_1 - C_0 > 0$.

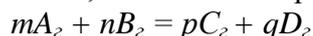
где C_0 - исходная концентрация веществ во время τ_0 , C_1 - концентрация веществ в последующий момент времени τ_1 .



Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ.

Чтобы реакция имела место, необходимо, чтобы произошло столкновение между молекулами. Модель, объясняющая изменение скорости реакций, называется теорией столкновений. Эта теория позволяет понять влияние концентрации на скорость гомогенных реакций. Для реакций взаимодействия газообразных веществ $A + B \rightarrow AB$, только столкновение молекул A и B может привести к химическому взаимодействию, т.к. столкновение молекул $A - A$ и $B - B$ не сопровождается превращением в конечный продукт AB .

В 1867 году двумя норвежскими химиками К. Гульдбергом и П. Вааге был сформулирован закон, согласно которому для произвольной гомогенной реакции:



при постоянной температуре скорость химической реакции (v), прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ (C_A и C_B), взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам (m и n) в уравнении реакции:

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

где: k - коэффициент пропорциональности, называемый константой скорости химической реакции. Это выражение называется законом действующих масс. Уравнение, выражающее связь концентраций реагирующих веществ со скоростью химических реакций называется кинетическим уравнением скорости химических реакций.

Константа скорости реакции зависит от тех же факторов, что и скорость данной реакции, а именно: от природы реагирующих веществ, от температуры, от присутствия катализатора, но не зависит от концентрации исходных веществ, участвующих в реакции. Константа скорости характеризует способность веществ взаимодействовать друг с другом.

Физический смысл константы скорости заключается в том, что $v = k$, если:

- произведение концентраций C_A и C_B равно 1 или
- $C_A = C_B = 1$ (моль/л).

Пример

Реакция между веществами А и В выражается уравнением $A_r + 2B_r = 2C_r$.

Константа скорости этой реакции равна 0,1. Начальная концентрация реагирующих веществ $C_A = 0,4$ моль/л; $C_B = 0,8$ моль/л. Вычислить, во сколько раз изменится скорость реакции, если концентрация вещества А уменьшилась на 0,1 моль/л.

РЕШЕНИЕ:

Начальная скорость реакции, согласно закону действующих масс, выражается уравнением:

$$v_0 = k_1 C_A \cdot C_B^3 = 0,1 \cdot 0,4 \cdot 0,8^3 = 0,0256 \text{ моль/л}\cdot\text{с}$$

Согласно уравнению реакции 1 моль вещества А реагирует с 2 моль вещества В. Следовательно, уменьшение концентрации вещества А на 0,1 моль/л, в результате протекающей химической реакции сопровождается снижением концентрации вещества В на 2 x 0,1 моль/л. Тогда:

$$v_1 = 0,1(0,4 - 0,1) \cdot (0,8 - 2 \times 0,1)^3 = 0,0108 \text{ моль/л}\cdot\text{с}$$

$$\text{Тогда } v_0 / v_1 = 0,0256 / 0,0108 = 2,37$$

Ответ: При уменьшении концентрации вещества А на 0,1 моль/л скорость реакции уменьшилась в 2,37 раза

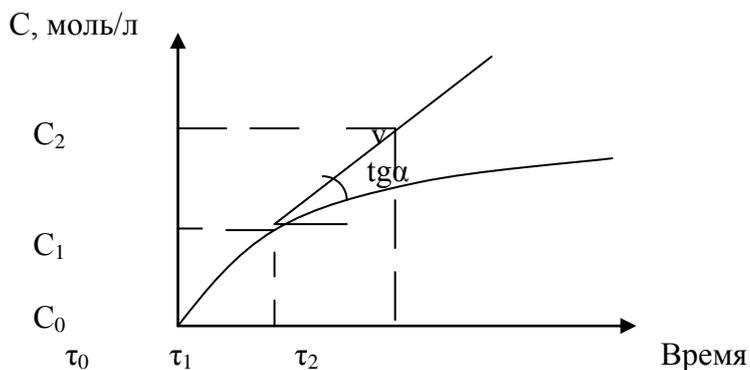
2. Средняя и истинная скорость химических реакций; порядок и молекулярность реакций

Поскольку концентрации реагирующих веществ в ходе химической реакции изменяются, средняя скорость реакции зависит от промежутка времени, за который она определена.

Если изменение времени бесконечно мало, то такая скорость реакции будет называться истинной скоростью реакции, т.е. истинная скорость реакции:

$$v_{ист} = \pm \lim_{\Delta\tau \rightarrow 0} \frac{\Delta C}{\Delta\tau} = \pm \frac{dc}{d\tau} = \text{tg}\alpha$$

Тогда тангенс угла наклона касательной к кинетической кривой и будет истинная скорость реакции, моль/л

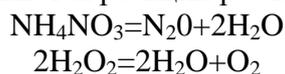


Графическое дифференцирование кинетической кривой (определение истинной скорости реакции в момент времени τ_1)

Таким образом, истинная скорость реакции – это скорость расходования исходных веществ или образования продуктов реакции в данный момент времени.

Молекулярность реакций. В зависимости от количества молекул, участвующих в химической реакции, различают мономолекулярные, бимолекулярные и тримолекулярные реакции, в которых участвуют соответственно одна- две- и три- молекулы.

Мономолекулярными, в частности, являются реакции разложения многих веществ:



Бимолекулярные: $\text{H}_2 + \text{J}_2 \rightarrow 2\text{HJ}$

Тримолекулярные: $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$

Для бимолекулярных и тримолекулярных реакций необходимо прямое столкновение двух или трех молекул соответственно, поэтому их вероятность ниже, чем мономолекулярных.. Более высокая молекулярность невозможна из-за чисто статистических причин, так, для четырехмолекулярных реакций должны одновременно столкнуться четыре молекулы!

В тех случаях, когда уравнение реакции указывает, что в реакции принимает участие больше молекул, например $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 = 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$, это означает, что процесс проходит сложным путем: через две или большее число стадий. Однако большей частью любую сложную реакцию можно рассматривать как определенную совокупность последовательно или параллельно сочетающихся простых реакций.

Порядок реакций. Наиболее часто химические реакции протекают не так, как написано в уравнении химической реакции, а через ряд промежуточных стадий с участием более простых частиц – ионов, свободных радикалов (частицы, имеющие неспаренный электрон, полученные при разрыве молекулы без перехода электронов к одной из частей молекулы), молекул и свободных радикалов. Показатель степени, с которым вещество входит в кинетическое уравнение химической реакции называется порядком реакции по данному веществу. Если порядок реакции по какому либо веществу отличается от стехиометрического коэффициента в уравнении химической реакции для этого же вещества, то это указывает на сложный механизм протекания реакции.

Сумма порядков реакции по реагентам называется порядком реакции

$$n = \sum n_i$$

где n_i – порядок реакции по i -реагенту.

Зависимость скорости реакции от температуры. Уравнение Вант-Гоффа. Понятие об энергии активации. Уравнение Аррениуса

Приближенно зависимость скорости реакции от температуры выражается правилом Вант-Гоффа: **при повышении температуры на каждые 10 градусов скорость химической реакции увеличивается в одно и то же количество раз (обычно 2 – 4 раза):**

$$\frac{V_{T_2}}{V_{T_1}} = \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} \quad (5.4)$$

где γ – температурный коэффициент скорости реакции ($\gamma = 2 \div 4$), показывающий, во сколько раз увеличилась скорость химической реакции при повышении температуры на 10 °С, $\Delta T = T_2 - T_1 = 10\text{K}$, причем $\Delta T = \Delta t = t_2 - t_1 = 10\text{ }^\circ\text{C}$

- V_{T_1} и k_{T_1} – скорость и константа скорости реакции при температуре T_1 ;

- V_{T_2} и k_{T_2} – скорость и константа скорости реакции при температуре T_2 ; ($T_2 > T_1$).

Данное правило широко применяют в материаловедении, проводя ресурсные испытания при повышенных температурах, например, изучая скорость старения резинотехнических изделий, лакокрасочных покрытий и т.д.

Пример. Во сколько раз сократится время испытаний образца материала по сравнению с комнатной температурой 20 °С, если $\gamma = 2$, а испытания проводятся при 60 °С.

Решение. Время испытаний связано со скоростью протекающих реакций. Тогда для скорости реакции при разных температурах

$$\frac{V_{T_2}}{V_{T_1}} = \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} = 2^{60 - 20 / 10} = 2^4 = 16$$

Поскольку скорость реакции возросла в 16 раз, то время испытаний сократится также в 16 раз.

Пример. Скорости двух протекающих реакций при температуре 298К одинаковы. Температурный коэффициент скорости первой реакции равен 2, а второй равен 3. Как будут относиться скорости этих реакций, если первую из них провести при 358К, а вторую при 348К?

РЕШЕНИЕ:

По правилу Вант-Гоффа для:

$$\text{первой реакции } \frac{V_{358(I)}}{V_{298(I)}} = \gamma_1^{\frac{358 - 298}{10}} = 2^6$$

$$\text{для второй реакции } \frac{V_{348(II)}}{V_{298(II)}} = \gamma_2^{\frac{348 - 298}{10}} = 3^4$$

Разделим выражение (1) на выражение (2):

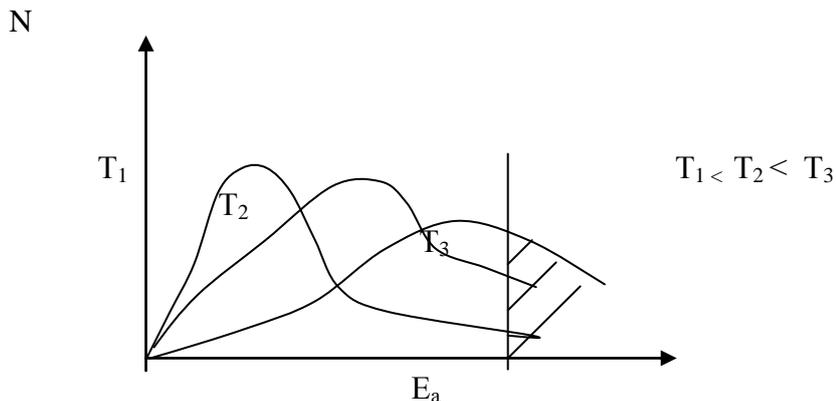
$$\frac{V_{358(II)}}{V_{298(II)}} : \frac{V_{348(II)}}{V_{298(II)}} = \frac{2^6}{3^4}, \text{ т.к. по условию } v_{298(I)} = v_{298(II)}$$

$$\text{Тогда } \frac{V_{358(II)}}{V_{348(II)}} = \frac{2^6}{3^4} = \frac{64}{243} = 0,263$$

Скорость химических реакций не может возрастать таким образом бесконечно, т.к. превращения, протекающие практически мгновенно, являются взрывными, что практически невозможно для всех реакций, т.е закон Вант-Гоффа, применим для невысоких температур. Это уравнение используется лишь для ориентировочных расчетов, поскольку его точность невысока. Таким образом, по мере роста температуры наблюдаются иные зависимости, нежели описываемые законом Вант-Гоффа.

Рассмотрим более подробно механизм химических реакций на молекулярном уровне. Молекулы в реагирующей системе обладают разными скоростями, примером чему является броуновское движение. Реагируют в первую очередь молекулы, обладающие наибольшим запасом энергии.

Увеличение скорости химической реакции с возрастанием температуры объясняется тем, что молекулы любого вещества движутся с различными скоростями, описываемом распределением Максвелла-Больцмана. Поэтому при обычных условиях только часть молекул (незначительная) может преодолеть некоторый потенциальный барьер для осуществления химической реакции, т.е. для разрыва старых и возникновения новых связей. Соответственно и скорость реакции, пропорциональная числу таких молекул, будет крайне мала. Так, например, для реакции $2\text{H}_2 = \text{H}_{2r} + \text{J}_{2r}$ только одна из 10^{17} молекул исходного вещества при $P = 10^5$ Па и $T = 556\text{K}$ сопровождается химическим разложением на H_2 и J_2 . При повышении температуры количество активных молекул возрастает и скорость реакции увеличивается



Распределение молекул по скоростям в зависимости от температуры газа

Т.е. с повышением температуры доля молекул газа, движущегося с малыми скоростями уменьшается, а доля молекул, движущихся с большими скоростями увеличивается.

Все молекулы в системе, запас энергии, которых не ниже энергетического барьера реакции, находятся в особом состоянии, которое принято называть переходным или состоянием активированного комплекса. Можно предположить, что система в состоянии активированного комплекса характеризуется тем, что в ней уже нет исходных веществ, но нет еще и продуктов реакции. Схематически переход от исходных веществ А и В к конечному продукту АВ.

Можно представить следующей схемой:



Из уравнения Максвелла- Больцмана для распределения молекул по скоростям следует, что доля активных молекул

$$\alpha = \frac{Na}{N} = e^{-E_a/RT}, \text{ где } -E_a/RT - \text{ активационный множитель, } R - \text{ газовая постоянная, } 8,31$$

кДж/мольК, Т - абсолютная температура, К, E_a - количество дополнительной энергии (кДж/моль), необходимой для перехода системы из исходного состояния в состояние активированного комплекса. Эта энергия называется энергией активации. При этом уменьшается потенциальная энергия взаимодействия атомов или группы атомов в молекулах, связи внутри молекул ослабляются, молекулы становятся неустойчивыми, т.е. реакционноспособными.

Определение Таким образом, $E_{акт}$ – энергия активации, это минимальная избыточная энергия (по сравнению со средним значением энергии реагирующих молекул), которой должны обладать молекулы, чтобы реакция стала возможной.

Если принять средний уровень энергии молекул исходных веществ в системе равным E_1 , а среднюю энергию переходного состояния - E' , то разность $E' - E_1$ будет выражать энергию активации данной реакции E_a . Энергия системы (рис.) в переходном состоянии максимальная, а это значит, что активированный комплекс крайне неустойчив. По ходу реакции он превращается в продукты взаимодействия С и D. В рассматриваемом примере средний уровень энергии молекул продуктов реакции E_2 ниже среднего уровня энергии молекул исходных веществ E_1 . Это означает, что процесс протекает с выделением энергии (реакция экзотермическая).

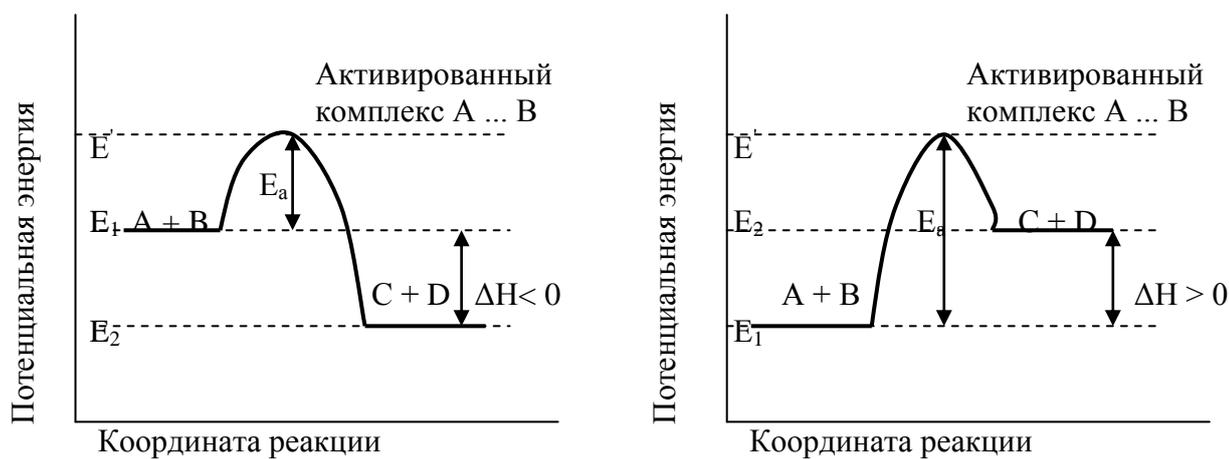


рис. Энергетическая диаграмма для экзотермической реакции

рис. Энергетическая диаграмма для эндотермической реакции

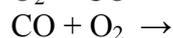
Средний уровень энергии молекул продуктов реакции E_2 может быть выше среднего уровня энергии молекул исходных веществ E_1 (рис.). Процесс протекает с поглощением энергии из окружающей среды (реакция эндотермическая). Разность $E_2 - E_1$ равна тепловому эффекту процесса $\Delta_r H$.

Энергия активации E_a - один из основных параметров, который характеризует скорость химического взаимодействия. Энергия активации процесса зависит от природы реагирующих веществ. Чем больше энергия активации, тем меньше (при прочих равных условиях) скорость реакции. Энергия активации необходима в основном для ослабления химических связей в исходных веществах и для преодоления отталкивания между электронами, которое возникает при сближении молекул и атомов взаимодействующих веществ и мешает их столкновению.

Кроме энергии активации важным условием осуществления химической реакции является ориентация молекул в момент столкновения. Это так называемый стерический или вероятностный фактор. Например, для реакции окисления оксида углерода кислородом реакция будет возможна, если молекула кислорода «атакует» молекулу CO со стороны углерода (случай а), и невозможна, если это происходит со стороны атома кислорода в молекуле CO (случай б)



(случай а)



(случай б)

Вероятность надлежащей ориентации при столкновении характеризуют с помощью энтропии:

$$S = R \ln W,$$

где R - молярная газовая постоянная, W - термодинамическая вероятность (вспомните тему энергетика хим.реакций).

$$\ln W = \frac{S}{R}; \quad \Rightarrow \quad W = e^{S/R} = P \text{ (вероятность надлежащей ориентации)}$$

Если Z - общее число соударений молекул в единице объема в единице времени, то константа скорости реакции - это вероятность химической реакции, которая будет равна произведению вероятностей энергетического фактора α и стерического фактора W , умноженному на общее количество столкновений

$$\text{Из } \alpha = \frac{Na}{N} = e^{-E_a/RT}, \quad W = e^{S/R}$$

$K = Z \cdot e^{S/R} \cdot e^{-E/RT} = e^{-E/RT}$ произведение $Z \cdot P = A$, где A - предэкспоненциальный множитель, учитывающий количество столкновений и вероятность надлежащей ориентации. Тогда $K = A e^{-E/RT}$,

Это выражение получило название уравнения Аррениуса, связывающее константу скорости реакции с величиной энергии активации и температуры.

Из уравнения видно, что поскольку температура входит в показатель степени, скорость химической реакции очень чувствительно к изменению температуры, а $e^{S/R}$ представляет собой статистический фактор, который связан не только с изменением энтропии в ходе реакции, но и учитывает продолжительность контакта в момент столкновения, который необходим для перераспределения электронной плотности при образовании новых соединений.

Значения P обычно лежат в пределах от 10^{-9} до 1. При этом малые величины P отвечают реакциям между сложными по своей структуре органическими соединениями.

Если $E_{ак} = 0$, $A = K_{max}$, это соответствует случаю, когда все молекулы реакционноспособны, т.е. все их соударения эффективны.

Для двух разных температур после логарифмирования и перехода к десятичному логарифму

$$\lg k_{T_2} = \lg A - E_{акт}/2.303RT_2$$

$$\lg k_{T_1} = \lg A - E_{акт}/2.303RT_1$$

Для скоростей реакции $V = k C_A^a C_B^b$ при равных начальных концентрациях получаем аналогичные зависимости

После вычитания из первого уравнения второго (т.к. разность логарифмов равна логарифму частного) уравнение преобразуется к виду:

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

Где 2.303 – коэффициент перевода от натуральных к десятичным логарифмам.

Пример. Указать во сколько раз изменится скорость реакции, энергия активации, которой равна 50 кДж/моль при повышении температуры от 320 до 360 К?

РЕШЕНИЕ:

а) Из уравнения Аррениуса получаем:

$$\lg \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = \lg \frac{V_{T_2}}{V_{T_1}} = \frac{E_{ак}}{2,3 \cdot R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad \lg \frac{V_{360}}{V_{320}} = \frac{60 \cdot 10^3}{2,3 \cdot 8,31} \cdot \left(\frac{1}{320} - \frac{1}{360} \right) = 1,09$$

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

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

Скорость химических реакций в гетерогенных системах. Понятие о катализе. Катализ гомогенный и гетерогенный

Гетерогенные реакции встречаются в природе и технике чаще, чем гомогенные химические реакции.

К гетерогенным химическим реакциям относят процессы коррозии, твердения вяжущих материалов, процессы горения кускового топлива ($C + O_2 = CO_2$). Реакции в гетерогенных системах осуществляются на поверхности раздела фаз. Вследствие этого, особенность гетерогенных реакций проявляется в:

1) механизме реакций

2) в том, что суммарная скорость реакции зависит от концентрации исходных веществ, но и от реакционной поверхности: поэтому концентрацию газообразных и жидких веществ, участвующих в реакции, измеряют количеством молей этих веществ, приходящихся на единицу реакционной поверхности (моль/м²), и называют поверхностной концентрацией C_s . Тогда средняя и истинная скорость гетерогенной реакции м.б. представлена соответственно как:

$$v = \pm \frac{\Delta C_s}{\Delta \tau} \text{ и } v = \pm \frac{dC_s}{d\tau}$$

$$\text{или } v = K'S \cdot C = \kappa'' C_s$$

где S - суммарная поверхность, приходящаяся на единицу массы твердого вещества ($\text{м}^2/\text{г}$).

Последняя формула показывает, что величина поверхности, входит в константу скорости реакции κ'' . Роль поверхности можно проиллюстрировать следующим образом:

1) известно, что обожженный цементный клинкер может длительно (годами) лежать на открытом воздухе, подвергаясь воздействию влаги и не изменяя своих свойств. Однако тот же клинкер будучи размолот в тонкий порошок, быстро реагирует с водой.

2) ультрадисперсные порошки ($r \leq 1$ мкм) спекаются при температурах на $300 - 500^\circ\text{C}$ ниже, чем подобные грубодисперсные порошки ($r > 100$ мкм).

3) процесс горения твердого топлива (угля), размолотого в тонкий порошок приближается к гомогенному процессу и т.д.

В целом, например, для реакции:



скорость определяется как: $V = KC_S(\text{CO}_2)$

Т.е. при гетерогенных реакциях концентрации веществ, находящихся в твердой фазе, обычно не изменяются в ходе реакции и поэтому их не включают в уравнение закона действующих масс. Для реакции $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$ $v = KC_{\text{O}_2}$, где K - константа скорости гетерогенной реакции. Последняя

определяется количеством жидкого и газообразного вещества (в молях), прореагировавшего на единице поверхности твердой фазы в единицу времени при концентрации жидкого или газообразного вещества, равной 1 моль/л. Гетерогенные реакции идут на поверхности раздела фаз, которая и является реакционной поверхностью. Поэтому первой особенностью кинетики таких реакций является влияние площади реакционной поверхности на скорость реакции

Общая скорость гетерогенной реакции первого порядка описывается уравнением

$$V = k \cdot C \cdot S$$

где V – скорость химической реакции, моль \times с $^{-1}$

k константа скорости реакции \cdot м \times с $^{-1}$

Если в реакции непосредственно участвует твердое вещество, то в кинетическое уравнение не входит его концентрация, так как она постоянная. Роль твердого тела в кинетике отражается путем введения площади поверхности, на которой идет реакция, в кинетическое уравнение,

Для удельной скорости реакции, отнесенной к единице площади реакционной поверхности

$$V_s = k \cdot C$$

Условно механизм протекания гетерогенных реакций можно подразделить на 4 этапа:

1) подвод исходных веществ к границе раздела фаз (т.е. диффузия исходных веществ к зоне реакции):

2) адсорбция газообразного или жидкого вещества поверхностью твердого вещества на границе раздела фаз.

3) химическое взаимодействие реагирующих веществ

4) отвод (диффузия) продуктов реакции из зоны взаимодействия

Т.е. для гетерогенных процессов характерна многостадийность. Однако в отличие от гомогенных многостадийных реакций, в которых самой медленной стадией является какой-либо элементарный химический акт, в гетерогенных процессах их суммарная скорость в большинстве случаев определяется скоростью переноса исходных веществ к зоне реакции и отводом конечных продуктов из зоны реакции.

Скорость гетерогенной химической реакции будет определяться самой медленной из составляющих процесс взаимодействия стадий

При этом возможны 3 случая:

а) если диффузия протекает быстро, а скорость химической реакции мала, то последняя протекает в кинетической области (т.е. в области самой химической реакции, описываемой кинетическим уравнением);

б) если диффузия протекает медленно, а скорость химической реакции велика, то последняя протекает в диффузионной области (т.е. в области подвода реагентов или отвода продуктов реакции, описываемой уравнениями диффузии веществ);;

в) если скорости процессов сопоставимы, то говорят, что реакция протекает в кинетическо-диффузионной области.

Для гомогенных реакций, как отмечалось ранее, при увеличении температуры на 10°C , скорость реакции увеличивается в $2 \div 4$ раза, а скорость диффузии в 1,2 раза. Следовательно, при понижении температуры скорость гомогенных реакций снижается сильнее, чем гетерогенных.

Используя знание кинетики гетерогенных процессов, возможно рассчитать скорость твердофазной реакции. Скорость такой реакции также подчиняется уравнению Аррениуса.

Пример: Скорость горения кокса в токе воздуха описывается уравнением

$$V_t = 4,5 \cdot 10^3 e^{-E_{\text{акт}}/RT} \text{ см/сек}$$

Рассчитать скорость реакции при температуре 1000°C , если энергия активации составляет $83,5 \text{ кДж}$. Определить продолжительность горения слоя кокса толщиной 1 см .

РЕШЕНИЕ: После логарифмирования и перехода к десятичным логарифмам получаем следующее выражение

$$\lg V_t = \lg(4,5 \cdot 10^3) - 83,5 \cdot 10^3 / 2,303RT$$

где 10^3 – коэффициент перехода от кДж к Дж поскольку размерность универсальной газовой постоянной $R = 8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;

$$T = t + 273 = 1000 + 273 = 1273 \text{ K}$$

$$\text{Тогда } \lg V_t = \lg 4,5 \cdot 10^3 - \frac{83,500}{2,303 \cdot 8,314 \cdot 1273} = 3,65 - 3,42 = 0,22$$

$$V_t = 10^{0,22} = 1,65 \text{ см/сек} \quad \tau = \frac{1}{V} = \frac{1}{1,65} = 0,60 \text{ сек}$$

Как было видно из ранее приведенных расчетов, увеличение температуры реакции приводит к увеличению ее скорости в несколько десятков раз. Однако, увеличение температуры не всегда технологически приемлемо из-за энергетических и технологических факторов. В частности, повышение температуры реакции приводит также к увеличению скорости побочных реакций, которые могут значительно ухудшать качество получаемой продукции.

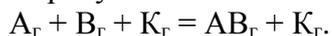
Катализ.

Скорость химических реакций значительно возрастает в присутствии катализатора. Катализаторы – химические вещества, которые ускоряют химические реакции за счет образования активированного комплекса, снижающего энергию активации протекающей реакции, но не испытывающего химического превращения в ее результате. Явление изменения скорости реакции под воздействием катализатора называется катализом.

Осуществление многих термодинамических возможных процессов, связанных как с решением ряда проблем охраны окружающей среды, получения новых материалов, реализация новых технологических схем связано с изысканием новых достаточно активных катализаторов. Следует отметить, что примерно 95% выпускаемой химической продукции производится с применением катализаторов: получение серной и азотной кислот, аммиака и водорода, синтетического каучука и другие. Без использования катализаторов синтез многих важных химических продуктов был бы либо просто невозможен, либо был бы сопряжен с большими дополнительными затратами.

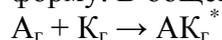
В отсутствие катализатора схема гомогенной реакции может быть представлена как $A_r + B_r \rightarrow AB_r$.

В присутствии катализатора схема этой реакции будет иметь следующий вид:

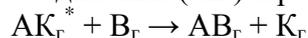


Однако катализатор не является инертным веществом, которое не расходуется в результате реакции. Механизм его действия заключается в том, что он на первой стадии избирательно

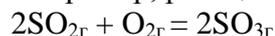
реагирует с одним из исходных веществ, образуя нестойкий промежуточный активированный комплекс, например, многие активные металлы образуют с оксидом углерода крайне нестойкие поверхностные карбонилы металлов например, $\text{Pt}(\text{CO})_x$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, либо могут поглощать (Pt , Pd , Ru) значительные объемы водорода (до 700/1 в случае платины) и переводить его в атомарную форму. В общем виде



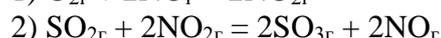
Последующее взаимодействие этого комплекса с веществом В приводит к образованию нового соединения (АВ) и регенерации катализатора:



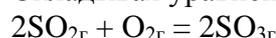
Например, реакция окисления SO_2 в SO_3 в отсутствие катализатора описывается уравнением:



В присутствии катализатора (оксид азота (II)). Механизм реакции изменяется следующим образом:



Складывая уравнения (1) и (2) приходим к уравнению:



Причиной ускорения катализируемых химических реакций является снижение энергии активации катализатором и, как следствие, возрастание скорости химической реакции.

Т.е. катализатор направляет ход реакции через такие промежуточные соединения, образование которых не требует большой затраты энергии на активацию реагентов (рис.)

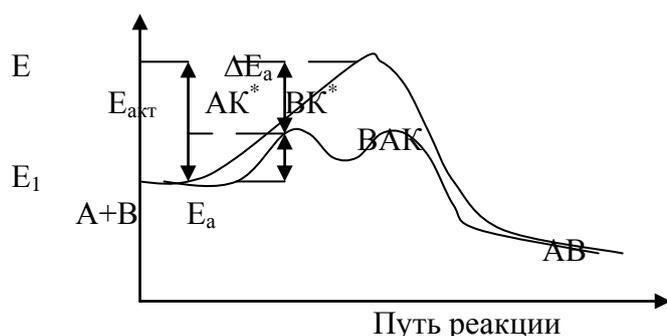


Рис. Уровень потенциального барьера для реакции $A + B$ без катализатора и с катализатором.

Например, энергия активации реакции разложения $\text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2$ составляет 71,4 - 79,6 кДж/моль, а в присутствии катализатора (FeCl_3) равна 42,0 - 46,2 кДж/моль.

Применение же катализаторов позволяет увеличивать скорость реакций сотни и тысячи раз, не повышая температуры реакции. Многие катализаторы могут избирательно (селективно) изменять скорость только целевой реакции, не ускоряя «паразитных» реакций, что способствует повышению качества выпускаемой продукции. Именно по этим причинам 95% выпускаемой химической продукции производится путем каталитических процессов. В качестве катализаторов достаточно часто используются такие дорогостоящие металлы, как платина, серебро, никель и др. По уравнению Аррениуса для двух разных энергий активации без катализатора и с катализатором соответственно после логарифмирования и перехода к десятичному логарифму

$$\lg V_{\text{кат}} = \lg A - E_{\text{акт(кат)}} / 2.303RT$$

$$\lg V = \lg A - E_{\text{акт}} / 2.303RT$$

Вычтя из первого уравнения второе получаем следующее выражение:

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

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

Пример. Указать во сколько раз изменится скорость реакции, если она протекает с энергией активации, равной 65 кДж/моль при 500К, а в присутствии катализатора $E_{\text{акт(кат)}} = 45 \text{ кДж/моль}$?

РЕШЕНИЕ:

Зависимость скорости реакции от наличия катализатора выражается уравнением:

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

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

$$\text{откуда } \frac{V_{\text{кат}}}{V} = 10^{2,11} = 10^{0,11} \cdot 10^2 = 129$$

Ответ: в присутствии катализатора скорость реакции возрастает в 129 раз.

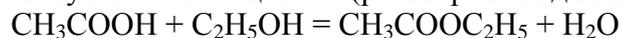
Таким образом мы видим, что скорость реакции в присутствии катализатора возрастает значительно сильнее, нежели при повышении температуры

Различают *гомогенный* и *гетерогенный катализ*.

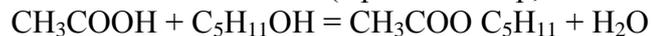
Гомогенные каталитические реакции (от – гомо – одинаковый) протекают в одной и той же фазе (газ-газ, жидкость-жидкость) и широко распространены в живой природе. Так, температура тела человека 36,6°C, при которой не идут некаталитические реакции, практически все реакции в живой природе катализируются биологическими катализаторами – ферментами. Различают витамины – биологические катализаторы, которые организм не производит сам, а должен получать извне с пищей, и гормоны – биологические катализаторы, которые организм производит для регулирования жизнедеятельности. Именно благодаря каталитическому действию витаминов и гормонов их среднесуточная потребность составляет от микрограмм до миллиграмм в сутки.

Например $\text{H}_2 + \text{J}_2 = 2\text{HJ}$

Получение этилацетата / (растворителя для красок)



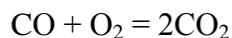
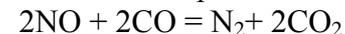
Или изопентилацетата (ароматизатор, обладающий ярко выраженным запахом груши)



В присутствии в качестве катализатора любой сильной кислоты, например, H_2SO_4

В промышленности значительно более распространен гетерогенный катализ, когда катализатор представляет собой твердую фазу, а исходные вещества и продукты: газ или жидкость. Например, катализатор представляет собой сетку благородного металла платины, в реакции окисления аммиака до оксида азота (II) при получении азотной кислоты из NH_3 , V_2O_5 нанесенный на гранулы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, в окислении SO_2 до SO_3 , губчатый Ni в гидрировании H_2 растительных масел до твердых жиров (маргарина) и т.д.

Интересным примером использования катализа являются каталитические дожигатели вредных выбросов автомобиля. Нефть представляет собой сложную смесь углеводородов с сернистыми и азотистыми соединениями. При производстве нефтепродуктов соединения серы удаляются на Co-Mo катализаторе с образованием элементарной серы. Однако азотистые соединения переходят в нефтепродукты, при сгорании которых образуется в выхлопе автомобиля NO, кроме того, при неполном сгорании топлива образуется CO. Каталитические дожигатели осуществляют реакцию



при которой из вредных веществ образуются нейтральные газы, что крайне важно как с точки зрения экологии, так и безопасности водителя. В качестве катализаторов данной реакции используется Pt-Pd-Rh катализатор, нанесенный на пористую керамику. После принятия решения об обязательной эксплуатации автомобиля с блоком обезвреживания выхлопных газов потребление платиновых металлов в странах Европы возросло в ~10 раз. В настоящее время

большая часть (~90%) благородных металлов возвращается в оборот при утилизации автомобилей, однако часть теряется. Использование каталитических дожигателей выхлопных газов – плата за безопасные условия жизни.

Таким образом, катализаторы имеют самое непосредственное отношение к нашей повседневной жизни

2.5. Химическое равновесие

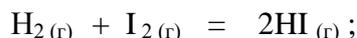
1. Химическое равновесие в гомогенных и гетерогенных системах.
2. Константа равновесия и ее связь с термодинамическими функциями.
3. Принцип Ле-Шателье.

1. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ В ГОМОГЕННЫХ И ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ.

Даже в тех случаях, когда химическая реакция возможна и по термодинамическим и по кинетическим критериям, многие химические реакции не проходят до полного исчезновения исходных веществ. Некоторые реакции не идут до конца и могут самопроизвольно проходить как в прямом, так и в обратном направлении.

Реакции, которые при одной и той же температуре в зависимости от соотношения реагентов могут протекать как в прямом, так и в обратном направлении, называются обратимыми.

Примером обратимой реакции может быть реакция взаимодействия водорода с газообразным иодом.



В данной обратимой гомогенной химической реакции взаимодействия порядок реакции по каждому веществу совпадает со стехиометрическим коэффициентом:

$$V_1 = k_1 \cdot C_{\text{H}_2} \cdot C_{\text{I}_2};$$

где V_1 - скорость реакции, моль·л⁻¹·с⁻¹;

k_1 - константа скорости реакции, л·моль⁻¹·с⁻¹;

C_{H_2} и C_{I_2} - концентрация водорода и иода, моль·л⁻¹;

По мере того как концентрация иода и водорода уменьшаются, скорость реакции падает, но по мере накопления иодоводорода становится возможной обратная реакция, скорость которой определяется уравнением:

$$V_2 = k_2 \cdot C_{\text{HI}}^2,$$

где V_2 - скорость обратной реакции, моль·л⁻¹·с⁻¹;

k_2 - константа скорости обратной реакции, л·моль⁻¹·с⁻¹;

C_{HI} - концентрация иодоводорода, моль·л⁻¹;

Поскольку с течением времени скорость прямой реакции падает, а скорость обратной растет, то через некоторое время скорости обеих реакций окажутся равными. В этот момент наступает состояние равновесия.

Химическое равновесие – это состояние, характеризующееся присутствием определенных концентраций исходных веществ и продуктов реакции.

Химическое равновесие – это динамическое равновесие. С наступлением химического равновесия скорости прямой и обратной реакции уравниваются (рис.1).

$$V_1 = V_2; \quad k_1 \cdot C_{\text{H}_2} \cdot C_{\text{I}_2} = k_2 \cdot C_{\text{HI}}^2$$

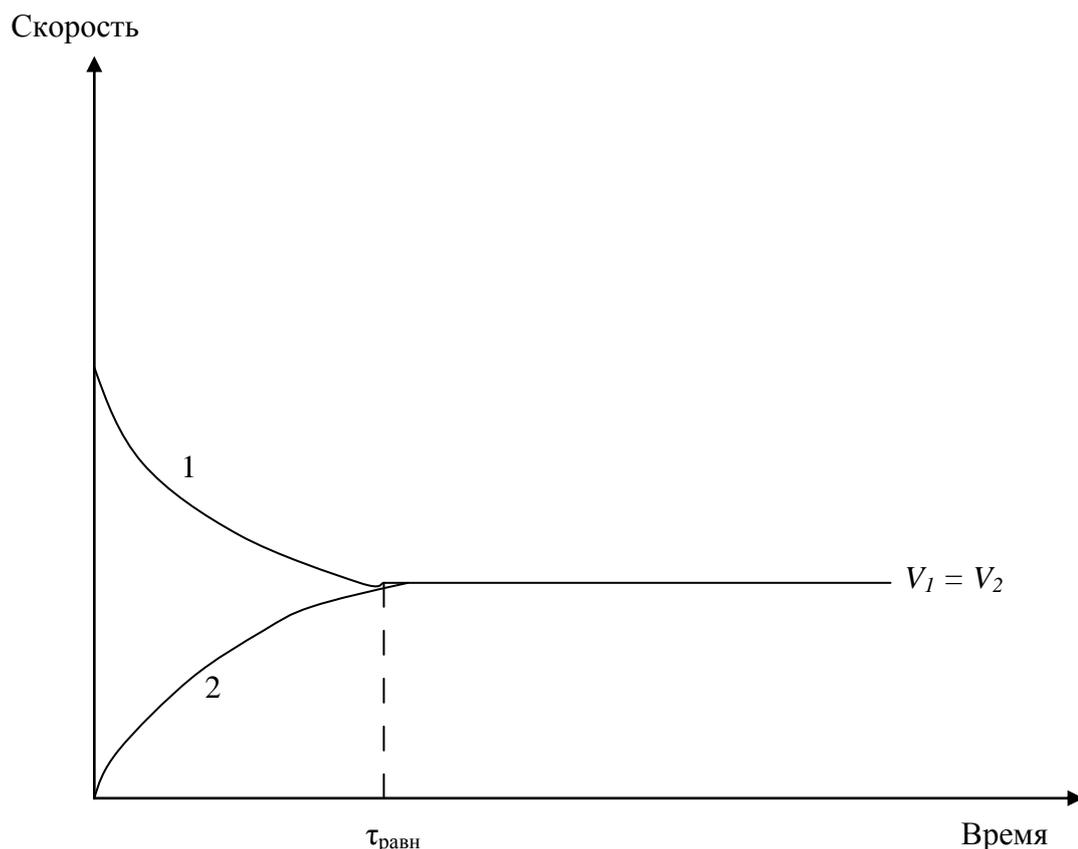


Рис. 1. Изменение скорости прямой $v_1(1)$ и обратной $v_2(2)$ реакций в процессе установления равновесия

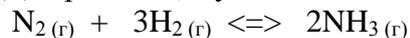
Поскольку константы скоростей прямой и обратной реакций не зависят от концентраций, то можно записать:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{C_{\text{HI}}^2}{C_{\text{H}_2} \cdot C_{\text{I}_2}}$$

Отношение констант скоростей прямой и обратной реакций называется константой равновесия химической реакции и обозначается K .

Константа скорости реакции может быть выражена как через концентрации участников реакции, так и через их парциальные давления. Для того, чтобы подчеркнуть обратимость реакции, вместо знака равенства используют знак обратимости \rightleftharpoons .

Для реакций, с участием газообразных веществ, например, как в реакции:



константу равновесия лучше выразить через парциальные давления участников реакции. В таком выражении она обозначается K_p .

$$K_p = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} \cdot P_{\text{H}_2}^3}$$

В реакции, где участники – жидкие вещества, константу равновесия выражают через их молярные концентрации. Реакция взаимодействия этанола с уксусной кислотой – пример обратимой реакции в жидкой среде.



Если проделать несколько экспериментов с разными начальными концентрациями реагирующих веществ, то для любого из них отношение концентраций в момент равновесия

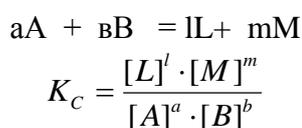
$$K_C = \frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

представляет собой постоянную величину, если эта серия экспериментов проводилась при одной температуре. Эта величина равна 3,5 для комнатной температуры и называется константой химического равновесия. Формулы в квадратных скобках в выражении константы, например $[\text{H}_2\text{O}]$, означают, что концентрации веществ измерены в состоянии равновесия. Константа равновесия, выраженная через молярные концентрации участников реакции обозначается K_C .

Оба приведенных выражения для констант равновесия реакции являются примерами общего закона равновесия:

Константа равновесия является величиной постоянной при $T = \text{const}$, равной отношению произведения равновесных концентраций продуктов реакции в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, к произведению равновесных концентраций исходных веществ, в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам.

т.е. для реакции:



Величины констант равновесия, выраженные через парциальные давления и через молярные концентрации веществ, связаны между собой.

$$K_p = K_C (RT)^{\Delta n},$$

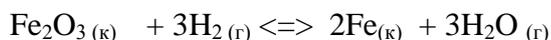
где Δn - изменение числа газовых молей в реакции, т.е. разность $(l+m) - (a+b)$.

Большинство химических реакции в гомогенных газовых системах или водных растворах протекает с очень большой скоростью и равновесие устанавливается почти мгновенно. В гетерогенных системах скорость реакции часто бывает невелика и равновесие устанавливается медленно, иногда за десятки часов.

Таким образом, состояние равновесия определяется как такое состояние системы, при котором скорости прямой и обратной реакций равны. В системе непрерывно протекают и прямая и обратная реакции, происходит непрерывный процесс разрушения одних и образования других частиц.

Истинное химическое равновесие может установиться только в закрытой системе. Особенностью гетерогенного химического равновесия является то, что в уравнения констант гетерогенного химического равновесия не входят участвующие в реакции твердые вещества.

Так, реакция



включает твердые вещества, поэтому выражение для константы этого равновесного процесса выглядит следующим образом:

$$K_p = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^3}{p_{\text{H}_2}^3}$$

2. КОНСТАНТА РАВНОВЕСИЯ И СВЯЗЬ ЕЕ С ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИМИ ФУНКЦИЯМИ

Ранее было показано, что константа равновесия есть отношение констант скоростей прямой и обратной реакции. Константа скорости реакции связана с энергией активации и энтропией

активации выражением $k = Z e^{-\frac{E_a}{RT}} e^{\frac{S_a}{R}}$. Подставим его для констант скоростей прямой и обратной реакций в формулу константы равновесия реакции $A + B = C + D$.

$$K' = \frac{[C][D]}{[A][B]} = \frac{k_{пр}}{k_{обр}} = \frac{Z_{пр} e^{\frac{S_{пр}}{R}} e^{-\frac{E_{пр}}{RT}}}{Z_{обр} e^{\frac{S_{обр}}{R}} e^{-\frac{E_{обр}}{RT}}}$$

Отношение $Z_{пр} / Z_{обр}$ - величина постоянная. Перенесем ее в левую часть и будем считать $K \cdot \frac{Z_{обр}}{Z_{пр}}$ константой равновесия K :

$$K = \frac{e^{\frac{S_{пр}}{R}} e^{-\frac{E_{пр}}{RT}}}{e^{\frac{S_{обр}}{R}} e^{-\frac{E_{обр}}{RT}}}$$

Проведем преобразования:

$$K = e^{\frac{S_{пр} - S_{обр}}{R} - \frac{E_{пр} - E_{обр}}{RT}} = e^{\frac{S_{пр} - S_{обр}}{R}} e^{\frac{E_{обр} - E_{пр}}{RT}}$$

Разность $E_{обр} - E_{пр}$ равна $-\Delta H$.

Поэтому

$$K = e^{\frac{\Delta S}{R}} e^{-\frac{\Delta H}{RT}} = e^{\frac{T\Delta S - \Delta H}{RT}}$$

где ΔS - разность энтропий активации прямой и обратной реакций. Возьмем натуральный логарифм правой и левой частей уравнения

$$\ln K = \ln e^{\frac{T\Delta S - \Delta H}{RT}} = \frac{T\Delta S - \Delta H}{RT}$$

Откуда

$$RT \ln K = T\Delta S - \Delta H \quad \text{или} \quad -RT \ln K = \Delta H - T\Delta S$$

Обозначим $\Delta H - T\Delta S$ через ΔG

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Функция $\Delta H - T\Delta S$, как известно, называется изменением изобарно-изотермического потенциала ΔG . Для стандартных условий

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -RT \ln K_p$$

При замене натурального логарифма на десятичный ($\ln a = 2,303 \lg a$) и подстановке значения газовой постоянной $R = 8,314 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль})$ получаем удобную для использования формулу

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -19,14 T \lg K_p$$

Проведенный вывод показывает, что константа равновесия не зависит от энергии активации. От нее зависит лишь время достижения состояния равновесия. Поэтому катализаторы не влияют на константу равновесия, а снижая энергию активации и повышая энтропию активации, ускоряют достижение равновесия. Константа равновесия зависит от температуры, от изменения энтальпии (теплового эффекта) в реакции и от изменения энтропии.

Система, в которой протекает химическая реакция может прийти в состояние равновесия как со стороны исходных веществ (прямая реакция), так и со стороны продуктов реакции (обратная реакция). Равновесное состояние системы соответствует минимуму энергии Гиббса (рис.2), поэтому термодинамическое условие химического равновесия $\Delta_r G_T = 0$.

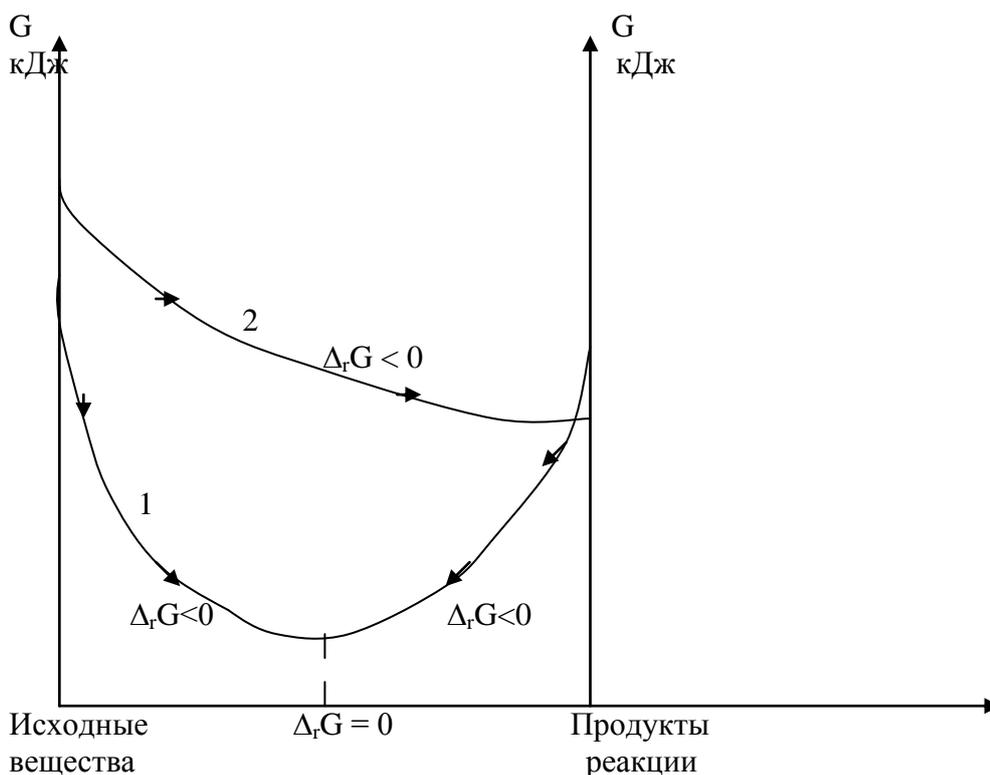


Рис. 2. Изменение энергии Гиббса для обратимой (1) и необратимой (2) химических реакций в закрытой системе при $p, T = \text{const}$

Поскольку, для реакции вида
 $aA + bB = lL + mM$
 можно записать

$$\Delta_r G_T = \Delta G_T^0 + RT \ln \frac{p_L^l \cdot p_M^m}{p_A^a \cdot p_B^b},$$

и в момент равновесия $\Delta G_T = 0$,

$$\text{то } \Delta_r G_T^0 + RT \ln \frac{p_L^l \cdot p_M^m}{p_A^a \cdot p_B^b} = 0$$

то есть

$$\Delta_r G_T^0 = -RT \ln \frac{p_L^l \cdot p_M^m}{p_A^a \cdot p_B^b}$$

Обратим внимание на то, что соотношение парциальных давлений под знаком логарифма полностью совпадает с выражением константы равновесия, полученным с использованием кинетического подхода. Поэтому можно обозначить

$$\frac{p_L^l \cdot p_M^m}{p_A^a \cdot p_B^b} = K_p$$

Выражение $\Delta_r G_T^0 = -RT \ln K$, или

$$\Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0 = -RT \ln K \quad (1)$$

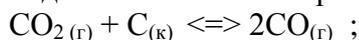
устанавливает связь константы равновесия с термодинамическими функциями. Отсюда, используя десятичный логарифм,

$$\lg K = -\frac{\Delta_r G_T^0}{2,3RT}$$

и, следовательно,

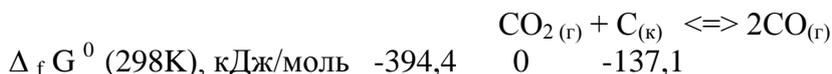
$$K = 10^{-\frac{\Delta_r G_T^0}{2,3RT}} \quad (2)$$

Задача 1. Записать выражение константы равновесия для реакции:



и вычислить ее значение при температуре 298К, используя справочные данные по $\Delta_f G^0$ (298К) веществ.

Решение



$$\Delta_r G^0 (298\text{К}) = 2 \Delta_f G^0 (298\text{К}, \text{CO}_{(\text{r})}) - [\Delta_f G^0 (298\text{К}, \text{CO}_{2(\text{r})}) + \Delta_f G^0 (298\text{К}, \text{C}_{(\text{к})})] = 2(-137,1) - [(-394,4 + 0)] = 120,2 \text{ кДж.}$$

Используя уравнение (2)

$$K = 10^{-\frac{\Delta_r G_T^0}{2,3RT}} = 10^{-\frac{120,2 \cdot 10^3}{2,3 \cdot 8,31 \cdot 298}} = 7,2 \cdot 10^{-4}$$

Выражение для константы равновесия реакции записывается как $K_P = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}}$

Ответ: $7,2 \cdot 10^{-4}$

Учитывая, что в приближенных расчетах $\Delta_r G_T^0$ до температуры $T < 1500\text{К}$ мы принимаем $\Delta_r H^0$ и $\Delta_r S^0$ не зависящими от температуры, уравнение (1) приобретает вид:

$$\ln K = \frac{\Delta_r H^0 (298\text{К})}{RT} - \frac{\Delta_r S^0 (298\text{К})}{R} \quad (3)$$

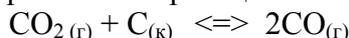
Анализируя уравнение (3), можно сделать следующее заключение. Если $\Delta_r H^0$ и $\Delta_r S^0$ имеют разные знаки, то $\ln K$ при любой температуре будет иметь один и тот же знак, положительный или отрицательный. Если же $\Delta_r H^0$ и $\Delta_r S^0$ имеют одинаковые знаки, то существует температура, при которой $\ln K = 0$, или $K = 1$. Эту температуру можно найти из выражения

$$\frac{\Delta_r H^0 (298\text{К})}{RT} - \frac{\Delta_r S^0 (298\text{К})}{R} = 0,$$

то есть

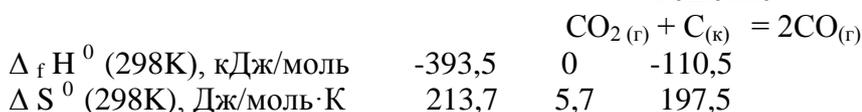
$$T = \frac{\Delta_r H^0 (298\text{К})}{\Delta_r S^0 (298\text{К})} \quad (4)$$

Задача 2. Используя справочные данные по $\Delta_f H^0(298\text{К})$ и $\Delta_f S^0(298\text{К})$ веществ, определить температуру, при которой константа равновесия реакции



равна единице.

Решение



$$\Delta_r H^0(298\text{K}) = 2 \Delta_f H^0(298\text{K}, \text{CO}_r) - [\Delta_f H^0(298\text{K}, \text{CO}_{2r}) + \Delta_f H^0(298\text{K}, \text{C}_k)] = 2(-110,5) - [(-393,5 + 0)] = 172,47 \text{ кДж.}$$

$$\Delta_r S^0(298\text{K}) = 2 S^0(298\text{K}, \text{CO}_r) - [S^0(298\text{K}, \text{CO}_{2r}) + S^0(298\text{K}, \text{C}_k)] = 2(197,5) - [213,7 + 5,7] = 175,6 \text{ Дж/К}$$

Используя формулу (4) и, согласуя размерности, вычисляем температуру.

$$T = \frac{\Delta_r H^0(298\text{K})}{\Delta_r S^0(298\text{K})} = \frac{172,4 \cdot 10^3}{175,6} = 982,3\text{K}$$

3. ПРИНЦИП ЛЕ-ШАТЕЛЬЕ

Установившееся равновесие характеризуется определенными соотношениями концентраций веществ. Но состав равновесной смеси можно изменить, изменяя температуру системы, концентрации веществ и давление. Важно знать, как изменять внешние условия системы, чтобы получить более высокий выход необходимых продуктов.

Изменение состояния равновесия в результате изменения условий принято называть смещением химического равновесия. Выяснить направление смещения равновесия, - значит, определить, концентрации каких веществ будут увеличиваться, а каких - уменьшаться. Принцип Ле-Шателье позволяет предсказать, в какую сторону будет смещаться равновесие системы при изменении внешних условий.

Принцип Ле-Шателье. Если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, оказывать внешнее воздействие, то система перейдет в другое состояние равновесия с тем, чтобы уменьшить эффект внешнего воздействия.

а) влияние температуры на состояние равновесия.

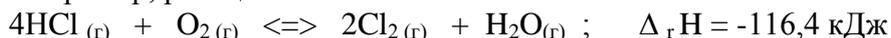
а) определение направления сдвига равновесия на основании принципа Ле-Шателье.

Направление сдвига равновесия зависит от знака изменения энтальпии в химической реакции.

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

Следует только правильно определить знак теплового эффекта прямой и обратной реакций.

Например, реакция



Т.е. прямая экзотермическая, а обратная – эндотермическая.

Для такой реакции, повышение температуры сдвигает равновесие в сторону обратной, эндотермической реакции, а понижение температуры сдвигает равновесие в сторону прямой экзотермической реакции.

б) определение направления сдвига равновесия на основании анализа формулы, связывающей величину константы равновесия с термодинамическими данными.

Следует помнить, что величина константы равновесия не зависит от общего давления в системе и концентраций участников реакции, но зависит от температуры, т.е. при изменении температуры изменяется величина константы равновесия.

Рассмотрим реакцию:



Для реакции, протекающей с поглощением теплоты (эндотермическая реакция, $\Delta_r H > 0$), увеличение температуры ведет к сдвигу равновесия в сторону прямой, экзотермической реакции (принцип Ле-Шателье). Сопоставим этот вывод с анализом формулы.

$$K = 10^{-\frac{\Delta_r G_T^0}{2,3RT}} = 10^{-\frac{\Delta_r H^0(298\text{K})}{2,3RT} + \frac{\Delta_r S(298\text{K})}{2,3R}} \quad (4)$$

При увеличении температуры дробь $-\frac{\Delta_r H^0(298\text{K})}{2,3RT}$ растет, учитывая, что температура находится в знаменателе дроби, и перед ней стоит отрицательный знак. Увеличение дроби

означает увеличение константы равновесия. Выражение константы равновесия выглядит таким образом:

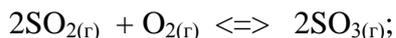
$$K_p = \frac{p_{\text{NO}}^2}{p_{\text{N}_2} \cdot p_{\text{O}_2}}$$

Как видно из выражения, рост константы равновесия, в свою очередь, связан с увеличением концентрации продукта в равновесной смеси, т.е. сдвигом равновесия вправо.

2) влияние изменения концентраций (парциальных давлений) участников реакции на смещение равновесия.

При изменении концентраций участников реакции величина константы равновесия не изменяется, если температура постоянна.

Например, для реакции



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

Если увеличивать концентрацию оксида серы (VI) в реакционной смеси, то это выведет систему из состояния равновесия. Возрастание концентрации SO_3 увеличивает числитель в выражении для константы равновесия, а это, при условии неизменности дроби, должно приводить к увеличению концентраций исходных веществ, входящих в знаменатель. Для этого равновесие должно сдвигаться в сторону исходных веществ, т.е. влево.

Если же увеличивать концентрацию исходного оксида серы (IV) в реакционной смеси, это приведет к возрастанию концентрации продукта реакции и равновесие сдвинется вправо.

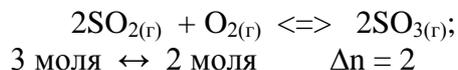
Уменьшение концентрации кислорода, входящего в знаменатель константы равновесия, поведет за собой уменьшение концентрации SO_3 (числитель) за счет протекания обратной реакции образования кислорода. Равновесие будет смещаться влево до тех пор, пока не восстановится отношение концентраций, равное K .

К таким же выводам можно пройти на основании кинетического анализа. Например, увеличение концентрации кислорода приведет к увеличению скорости прямой реакции. Чтобы константа равновесия не изменилась, необходимо, чтобы соответственно увеличилась скорость обратной реакции, а это в свою очередь связано с возрастанием концентрации продукта, по сравнению с первоначальной величиной. Возрастание концентрации SO_3 после изменения условий означает сдвиг реакции вправо.

3) влияние изменения общего давления в системе.

давление оказывает влияние на положение равновесия только в системах, включающих газообразные вещества.

Для реакции



Если увеличить общее давление в системе, например, уменьшив в два раза объем, то концентрации всех веществ изменятся одинаково, увеличатся в два раза. При этом в выражении константы равновесия числитель возрастет в 4 раза, а знаменатель в 8 раз. Числовое значение константы равновесия, следовательно, уменьшится в 2 раза. Чтобы значение константы не изменилось концентрация SO_3 , присутствующая в числителе, должна возрасти, а концентрации исходных веществ, присутствующие в знаменателе дроби, - уменьшиться. Это означает сдвиг равновесия вправо.

В общем случае газообразной реакции увеличение общего давления смещает равновесие в сторону меньшего числа молей газообразных веществ, а уменьшение давления, наоборот, сдвигает равновесие в сторону большего числа молей газов.

Если реакция протекает без изменения числа молей газа, то изменение давления практически не влияет на состояние равновесия.

Например, увеличение общего давления существенно повышает выход реакции оксида серы (IV) в вышеприведенной реакции, и не сказывается на выходе HI по реакции



Если система гетерогенная, например:

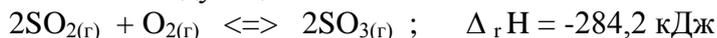


гипсовый камень строительный гипс



то, чтобы получить больший выход строительного гипса необходимо по возможности уменьшить давление. При этом равновесие сдвигается вправо, в сторону увеличения давления в системе.

Задача 3. На основании принципа Ле-Шателье определить, в каком направлении сместится равновесие в следующей системе:



при

- понижении температуры;
- повышении концентрации SO_3 ;
- повышении давления.

Решение

а) Запишем выражение, показывающее зависимость константы равновесия от температуры и энтальпии реакции:

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

Так как $\Delta_r H < 0$, то значение K будет равно 10 в дробной положительной степени. Тогда при понижении температуры значение показателя степени и константы равновесия будут возрастать. Возрастание константы равновесия реакции означает смещение равновесия в сторону продуктов реакции.

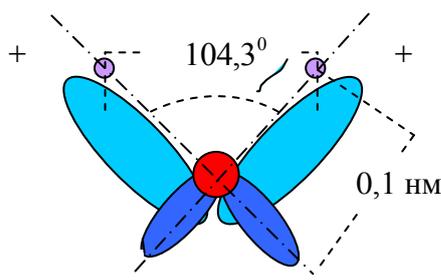
б) Оксид серы (VI) является продуктом реакции. Повышение концентрации продукта приводит к возрастанию скорости обратной реакции, в которой продукт расходуется. Наблюдается смещение равновесия влево.

в) В соответствии с принципом Ле-Шателье увеличение общего давления в системе смещает равновесие в сторону той реакции, которая сопровождается уменьшением суммарного числа моль газообразных веществ. Следовательно, при повышении давления равновесие системы смещается вправо.

2.6. Физические и химические свойства воды. Диаграмма состояния. Жесткость воды.

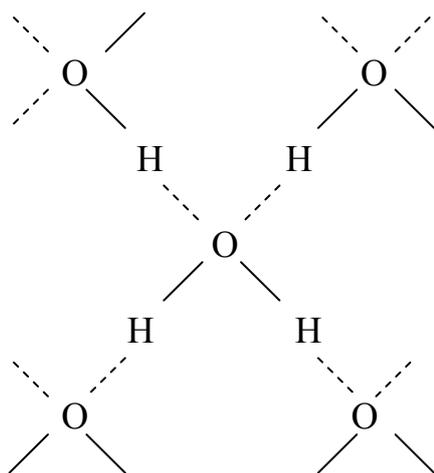
Структура воды

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.



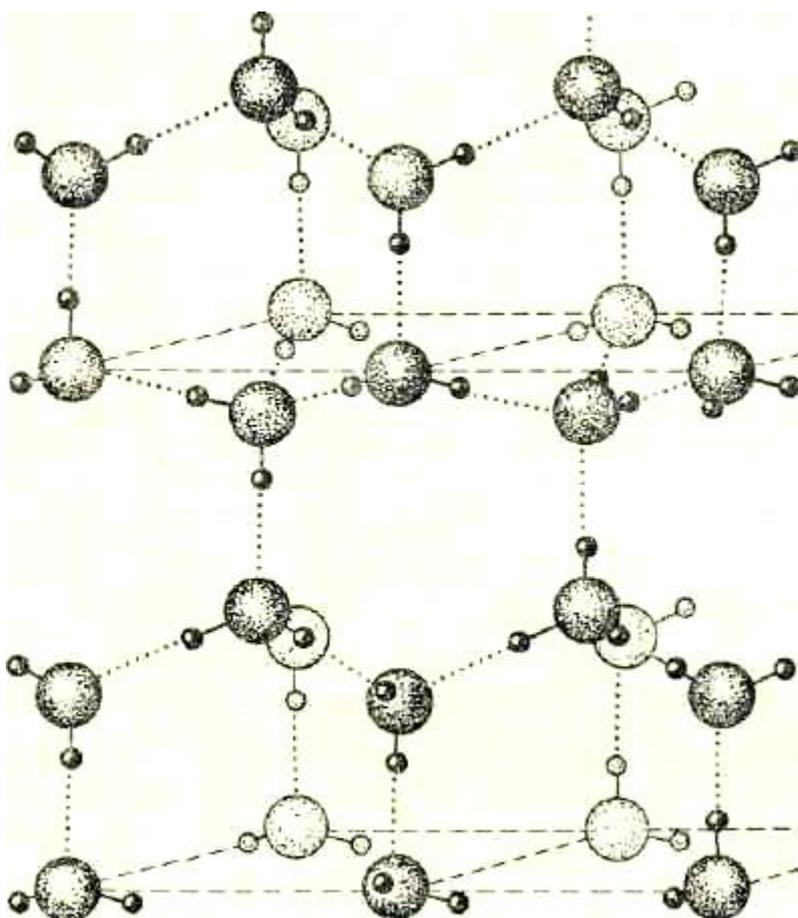
Из восьми электронов, составляющих электронный слой атома кислорода в молекуле воды две электронные пары образуют ковалентные связи О - Н и остальные четыре электрона представляют собой две не поделенные электронные пары. Электроны, образующие связи О - Н, смещены к атому кислорода как более электроотрицательному 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.

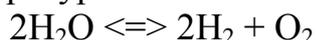
Вода по сравнению с другими соединениями обладает более высокой теплоемкостью 4,18 Дж/г·К. (Теплоемкость других веществ, Дж/г·К: SO_2 - 0,79, CaCO_3 - 0,88, NaCl - 0,88, глицерин - 2,43, этиловый спирт - 0,85).

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

Полностью водородные связи разрываются только при переходе воды в пар.

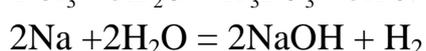
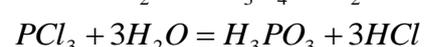
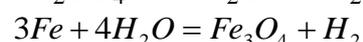
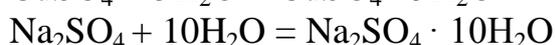
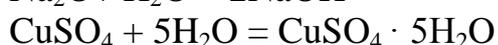
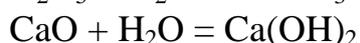
Химические свойства воды.

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

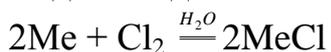


Данный процесс называется термической диссоциацией. Поскольку диссоциация воды происходит с поглощением тепла, то согласно принципу Ле Шателье с повышением температуры процесс термической диссоциации смещается в сторону образования водорода и кислорода. Однако даже при 2000°C степень термической диссоциации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

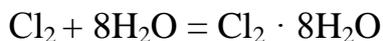
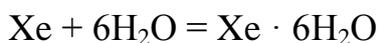
Вода является очень реакционно-способным веществом:



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 [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 CO_2 . Вместе с тем, чем больше в среде ионов Cl^- и SO_4^{2-} , тем ниже допустимая концентрация 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 (Ж_{Ca}), магниевую жесткость - ионами магния (Ж_{Mg}), железистую жесткость (Ж_{Fe}). Гидрокарбонаты Ca, Mg, Fe обуславливают карбонатную или временную жесткость воды ($\text{Ж}_{\text{карб}}$), остальные растворимые соединения этих металлов - постоянную жесткость воды

Метод основан на способности трилона образовывать с катионами металлов (Me^{2+}) малодиссоциированные комплексные соединения. Для связывания освобождающихся ионов H^+ в титруемую пробу вносят аммиачный буфер ($\text{pH} \sim 10$). Фиксирование эквивалентной точки осуществляется металлиндикатором, органическим красителем "кислотным хромтемносиним".

Общая жесткость воды по трилонометрическому методу определяется по формуле: $J_{об} = V_{ЭДТА} \cdot C_{эк}(\text{ЭДТА}) \cdot 1000 / V_{\text{H}_2\text{O}}$, ммоль/л

где $V_{\text{ЭДТА}}$ - объем трилона Б, см^3 ; $C_{(эк)}$ (ЭДТА) - молярная концентрация эквивалентов, трилона Б, моль/л; $V_{\text{H}_2\text{O}}$ - объем исследуемой воды, 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 Ca^{2+} , Mg^{2+} и 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 Na^+ и H^+ на ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} и Fe^{2+} , содержащиеся в воде, а анионы SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , SiO_3^{2-} - на гидроксид-ионы 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. CaCO_3 , хотя и незначительно (13 мг/л при 18°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 (MgCO_3), сравнительно хорошо растворимый (110 мг/л), подвергается гидролизу с образованием малорастворимого (18 мг/л) гидроксида магния $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$. ($\text{ПР}_{\text{Mg}(\text{OH})_2} = 6,8 \cdot 10^{-12}$)



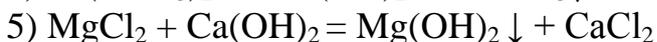
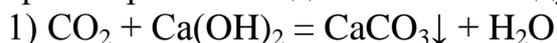
Превращения гидрокарбоната железа (II) $[\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2]$ сопровождается полным гидролизом до $[\text{Fe}(\text{OH})_2]$ и затем окислением до бурого гидроксида железа (III) $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$:



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

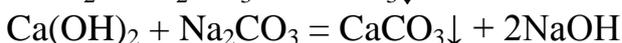
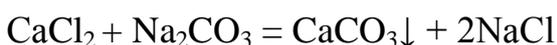
1.5.2. Реагентное умягчение воды. При реагентном умягчении вода обрабатывается веществами, связывающими находящиеся в воде ионы Ca^{2+} , Mg^{2+} и Fe^{2+} в труднорастворимые соединения. В качестве реагентов применяют известь [CaO или Ca(OH)_2], соду Na_2CO_3 , известь и затем соду (содоизвесткование), ортофосфат натрия (Na_3PO_4) или буру ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$).

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

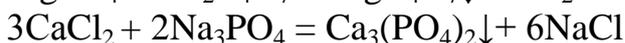
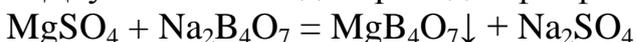


Из уравнения (5) видно, что в результате реакции вместо постоянной магниевой жесткости образуется постоянная кальциевая жесткость.

Содовый метод. Оставшиеся после известкования соединения реагируют с содой

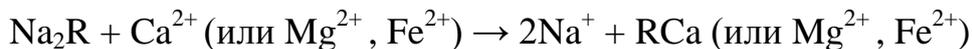


Итак, методом содоизвесткования снижается и карбонатная и некарбонатная, т.е. общая жесткость воды. Однако, полностью устранить жесткость этим методом не удастся из-за некоторой растворимости CaCO_3 и Mg(OH)_2 , которые к тому же легко дают коллоидные растворы и процесс образования осадка идет недостаточно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

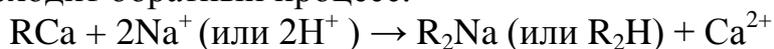


Эти методы глубокого умягчения воды (до 0,03-0,07 ммоль/л) применяются после предварительного умягчения другими, более дешевыми способами.

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 $[\text{Na}_2(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O})]$. 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:

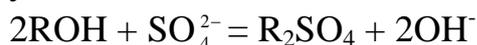


При этом ионы Ca^{2+} , Mg^{2+} или Fe^{2+} переходят из воды в катионит, а ионы Na^+ или H^+ - из катионита в воду. После использования большей части катионов Na^+ или H^+ катионит регенерируют, выдерживая в растворе NaCl или HCl . При этом происходит обратный процесс.

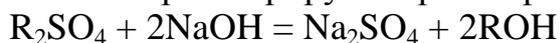


Регенерированный катионит может быть использован для умягчения новых порций воды.

Аниониты (АВ-16, АВ-17, АН-2Ф и др.). Функциональными группами анионитов являются аминогруппы ($=\text{NH}$, $\geq\text{N}$, $-\text{NR}_3$, $-\text{OH}$ 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 (ϵ , ммоль/г или ммоль/см³), 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 см³ ионита.

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

где ϵ - обменная емкость ионита, ммоль/г или ммоль/см³; Ж - жесткость воды, ммоль/л; V - объем воды, л; $m_{\text{кат}}$ - масса ионита, г; $V_{\text{кат}}$ - объем ионита, см³.

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:

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

- испарение чистых жидкостей:

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

- плавление кристаллических веществ:

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

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

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

$$P_{суб} = e^{-\frac{\Delta H_r^0_{суб} + \Delta S_r^0_{суб}}{RT}}; \quad P_{суб} = e^{-\frac{49971,140}{8,31T} + \frac{140}{8,31}} \quad (6)$$

$$P_{исп} = e^{-\frac{\Delta H_r^0_{исп} + \Delta S_r^0_{исп}}{RT}}; \quad P_{исп} = e^{-\frac{43962,118}{8,31T} + \frac{118}{8,31}} \quad (7)$$

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:

$$\Delta H_r^0_{исп} - T\Delta S_r^0_{исп} = \Delta H_r^0_{суб} - T\Delta S_r^0_{суб}$$

откуда $T_{пл} = \frac{\Delta H_r^0_{суб} - \Delta H_r^0_{исп}}{\Delta S_r^0_{суб} - \Delta S_r^0_{исп}} \quad (8)$

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

$$\Delta S_r^0_{суб} - \Delta S_r^0_{исп} = \Delta S_r^0_{пл} > 0 \quad (9)$$

Поскольку температура может принимать только положительные значения, то величина

$$\Delta H_r^0_{суб} - \Delta H_r^0_{исп} = T\Delta H_r^0_{пл} > 0 \quad (10)$$

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

$$T_{пл} = \frac{\Delta H_r^0_{пл}}{\Delta S_r^0_{пл}} = \frac{6009,0}{22,0} = 273,14K \quad (11)$$

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

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

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

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

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

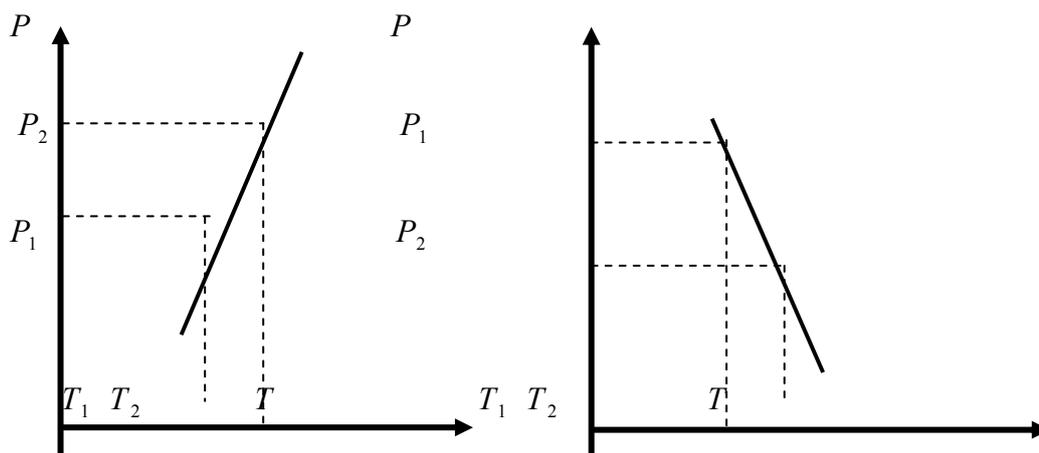


Рис. 1. Изменение характера наклона линии зависимости $P = f(T)$ при различных соотношениях удельных объемов вещества в твердом и жидком состояниях:

- а) если $V_{\text{жид}} > V_{\text{тв}}$, то $P_2 > P_1$
- б) если $V_{\text{жид}} < V_{\text{тв}}$, 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;

Φ - 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 фаз (лед, жидкость, пар) - данная точка называется тройной точкой. В данной точке согласно правила фаз Гиббса число степеней свободы равна нулю.

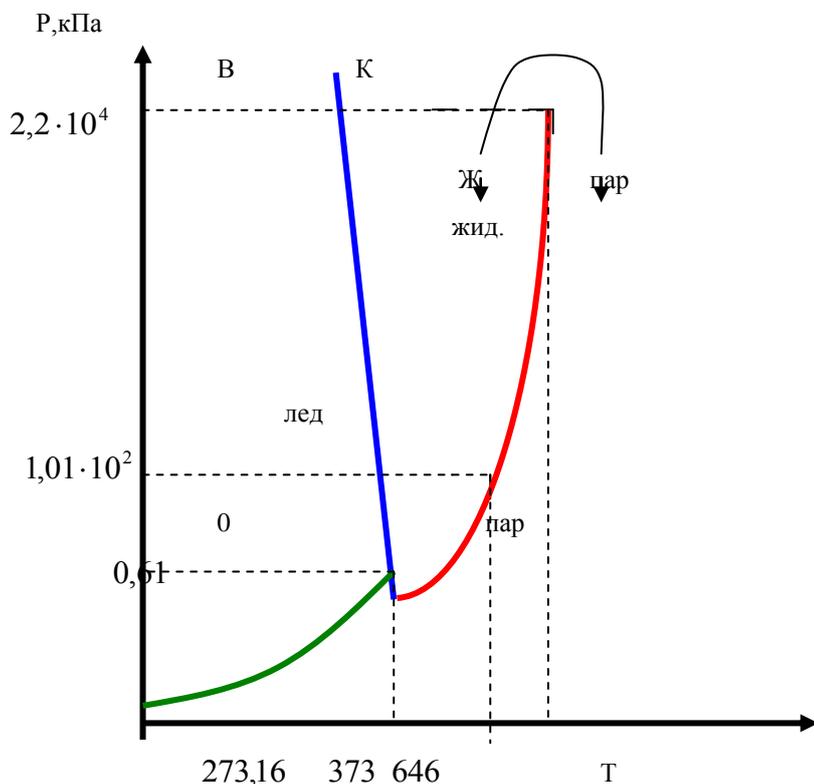


Рис. 2. Диаграмма состояния воды

Кривая ОА показывает равновесные условия между льдом и паром и характеризует зависимость давления насыщенного пара льда от температуры. Кривая ОВ отвечает равновесным условиям между льдом и жидкостью и представляет зависимость температуры замерзания воды от давления. Кривая ОК изображает равновесие между жидкостью и паром и представляет зависимость давления насыщенного пара жидкой воды от температуры.

Точка К - является критической точкой воды. Выше температуры 646 К вода при давлении больше $219,82 \cdot 10^2$ кПа не может находиться в жидком состоянии. Выше данной температуры ни при каком давлении не происходит разделения на газообразную и жидкую фазы. В областях, лежащих за пределами кривой давления насыщенного пара и критической точки можно осуществить непрерывный переход жидкости в пар и пара в жидкость Ж \Leftrightarrow П.

Обращает на себя внимание, что линия ОВ имеет отрицательный наклон, соответствующий отрицательному значению, так как $V_{\text{жид}} < V_{\text{тв}}$. Крутой ход кривых в равновесии между двумя конденсированными фазами объясняется незначительной разностью $V_{\text{жид}} - V_{\text{тв}} = 1,62$ см³/моль.

Следовательно, при замерзании воды ее объем увеличивается, что объясняется содержанием в кристаллической структуре льда большого 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.

2.7. 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).

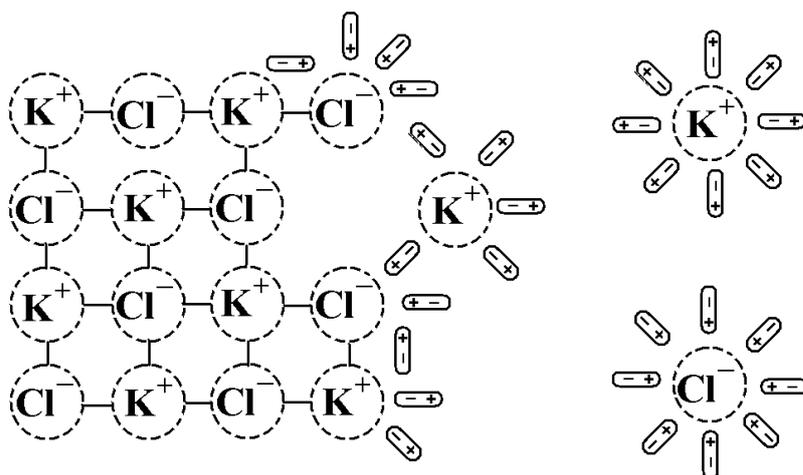


Рис. 1 Схема растворения соли

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. Этим 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).

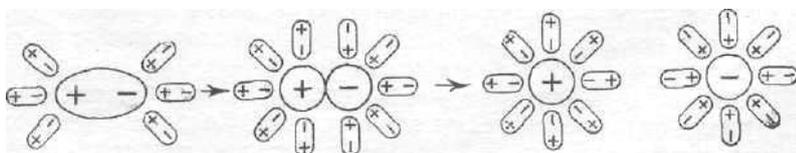
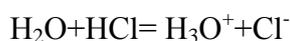


Рис. 2 Схема диссоциации полярных молекул в растворе

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 H_3O^+ .

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 Na^+ (электронная формула $\dots 3S^0$) взаимодействует с молекулами кислорода и воды : $2Na + O_2 = Na_2O$, $Na + H_2O = NaOH + 1/2H_2$.

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 уравновешиваются. 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 α и выражать либо в долях единицы, либо в процентах. Так, для 0,1 н. раствора CH_3COOH $\alpha=0,013$ (или 1,3 %), а для 0,1 н. раствора 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: HCl , HBr , HI , HNO_3 , H_2SO_4 , HMnO_4 , HClO_4 и др.	1. Слабые минеральные кислоты: H_2CO_3 , H_2S , HCN , HNO_2 , H_2SiO_3 , H_3BO_3 , HClO , H_3AsO_3 , почти все органические кислоты (CH_3COOH , HCOOH и др.)
2. Основания (гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов): LiOH , NaOH , KOH , RbOH , CsOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$	2. Гидроксид аммония NH_4OH , труднорастворимые гидроксиды ($\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и др.)
3. Соли: NaBr , K_2SO_4 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, AlCl_3 , HgCl_2 , $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ и др.	3. Вода H_2O

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

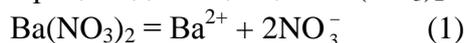
α - степень диссоциации электролита, доли единицы;

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

Например, вычислим концентрации ионов Ba^{2+} и 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 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.

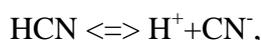
Если система находится в состоянии равновесия, то она будет пребывать в ней до тех пор, пока внешние условия сохраняются постоянными. Если же условия изменятся, то система выйдет из равновесия – скорости прямого и обратного процессов изменятся неодинаково – будет протекать реакция. Наибольшее значение 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: [В] – 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), $[\text{H}^+] = C_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot \alpha$, $n_{\text{H}^+} = C_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot \alpha$, $n_{\text{H}^+} = 1$.

$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot \alpha$, $n_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = C_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot \alpha$, $n_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 1$.

$[\text{CH}_3\text{COOH}] = C_{\text{CH}_3\text{COOH}} - C_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot \alpha$.

$$K_c = K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{C_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot \alpha \cdot C_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot \alpha}{C_{\text{CH}_3\text{COOH}} - C_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot \alpha} = \frac{C_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot \alpha^2}{1 - \alpha} = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ (табличное значение)}$$

Таким образом, для слабых электролитов:

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

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

α – 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 (НОСl).

РЕШЕНИЕ:

НОСl - слабый электролит, $\text{НОСl} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{ОСl}^-$

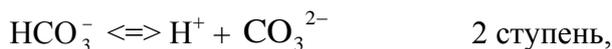
$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{НОСl}}}{C_{\text{НОСl}}}}, \text{ где } K_{\text{НОСl}} - \text{константа диссоциации НОСl. Так как } K_{\text{НОСl}} = 5,0 \cdot 10^{-8} \text{ (табл.),}$$

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

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:



$$\text{характеризуется первой константой диссоциации } K_{1(\text{H}_2\text{CO}_3)} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4,5 \cdot 10^{-7},$$



а диссоциация по второй ступени – второй константой диссоциации

$$K_{2(\text{H}_2\text{CO}_3)} = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4,7 \cdot 10^{-11}.$$

Суммарной реакции диссоциации: $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ отвечает суммарная константа равновесия:

$$K_{(\text{H}_2\text{CO}_3)} = \frac{[\text{H}^+]^2[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \quad \text{или} \quad K_{(\text{H}_2\text{CO}_3)} = K_{1(\text{H}_2\text{CO}_3)} \cdot K_{2(\text{H}_2\text{CO}_3)} = 2,1 \cdot 10^{-17}$$

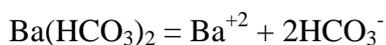
Константа диссоциации слабых электролитов по первой ступени всегда значительно больше константы диссоциации по второй ступени: $K_1 \gg K_2$, поэтому диссоциация многоосновных кислот и многокислотных оснований – процесс равновесный и протекает обычно только по первой ступени.

Например:



$\text{Co}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{CoOH}^+ + \text{OH}^-$, 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:



$\text{ZnOHNO}_3 = \text{ZnOH}^+ + \text{NO}_3^-$, однако для сильного электролита серной кислоты диссоциация рассматривается по двум ступеням $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$ - 1 ступень,



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

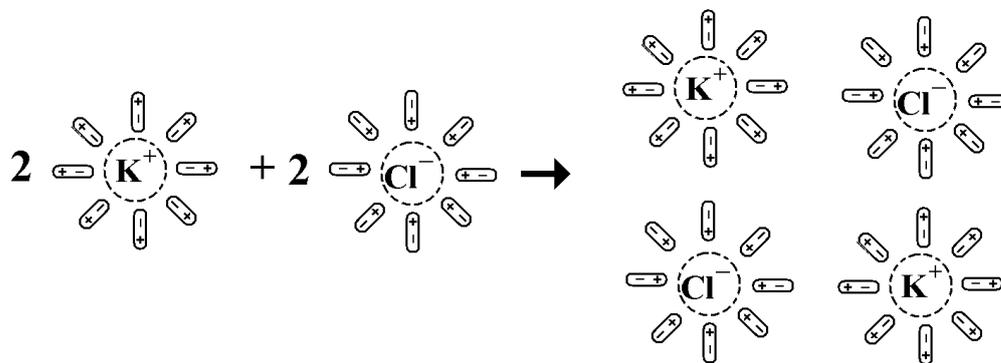


Рис. 3 Схема образования ассоциатов в растворе

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 межионном взаимодействии. Действительно, в очень разбавленных растворах средние расстояния ионов друг от друга настолько велики, что действие межионных 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): $I = \frac{1}{2} \sum C_i \cdot Z_i^2$.

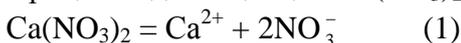
Пример. Вычислить активность ионов в растворе, содержащем 0,05 моль/л нитрата кальция и 0,2 моль/л хлорида натрия.

РЕШЕНИЕ:

Активность ионов в растворе сильных электролитов определяется по формуле:

$$a = f C_{\text{иона}}$$

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



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

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

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

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

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

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

Ионная сила раствора равна:

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

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

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

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

$$a_{NO_3^-} = 0,84 \cdot 0,1 = 0,084 \text{ моль/л}$$

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

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 $NaCl$ - $k = 2$ ($Na = Na^+ + Cl^-$), $CaCl_2$ - $k = 3$ ($CaCl_2 = Ca^{2+} + 2 Cl^-$), $Al_2(SO_4)_3$ - $k = 5$ ($Al_2(SO_4)_3 = 2 Al^{3+} + 3 SO_4^{2-}$) 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.

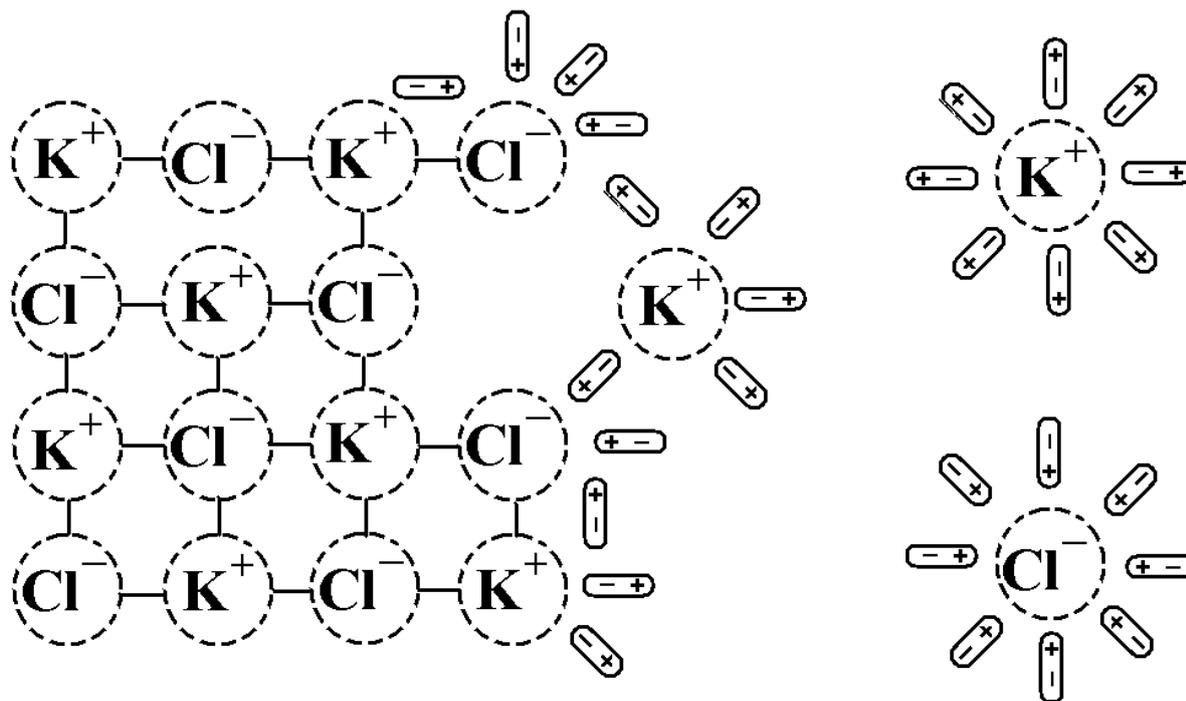
Причиной чрезмерно высокого осмотического давления растворов электролитов является, согласно Аррениусу, диссоциация электролитов на ионы. Вследствие этого, с одной стороны, увеличивается общее число частиц в растворе, а следовательно, возрастают осмотическое давление, понижение давления пара и изменения 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	
$\Delta t_{зам.} = K_T C_m(B);$	$\Delta t_{кип.} = \Theta_T C_m(B);$
$\Delta t_{зам.} = i K_T C_m(B);$	$\Delta t_{кип.} = i \Theta_T C_m(B);$
Закон Вант-Гоффа	
$\pi = C_B R T$	$\pi = i C_B R T$

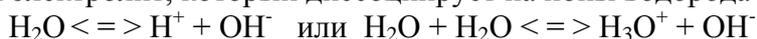
где все обозначения для электролитов аналогичны обозначениям для неэлектролитов.



2.8. Ионное произведение воды. pH растворов. Произведение растворимости.

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 H_2O 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 $[\text{H}_2\text{O}]$ в таком растворе с большой степени точности равна исходной концентрации воды. Зная, что в литре чистой воды содержится 55,56 моль:

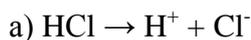
$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{1000}{18} = 55,56 \text{ моль/л, т.е. величина постоянная, которую можно ввести в}$$

константу.

$$\text{и тогда: } K_c \cdot [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 1 \cdot 10^{-14} = K_B$$

$$\text{Т.с. } K_B = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

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

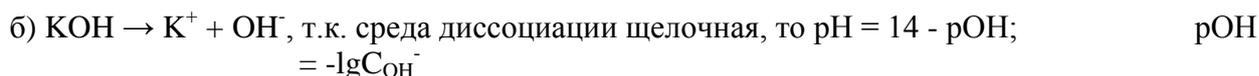
Решение.

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

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

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

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



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

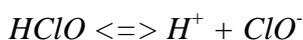
KOH - сильный электролит, $\alpha = 1$, n_{OH^-} - число OH^- образовавшихся при диссоциации одной молекулы KOH, $n_{\text{OH}^-} = 1$, тогда $C_{\text{OH}^-} = C_{\text{KOH}} = 2 \cdot 10^{-1} \text{ моль/л}$

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

pH 0,02 М HCl равно 1,7

pH 0,2 М KOH равно 13,3

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

Решение:

HClO - слабый электролит

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

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

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

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

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

pH 0,05 М HClO равно 4,3.

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

NH_4OH - слабый электролит и в растворе диссоциирует



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

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

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 рН-метры.

ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ

Растворимостью называется способность вещества растворяться в том или ином растворителе.

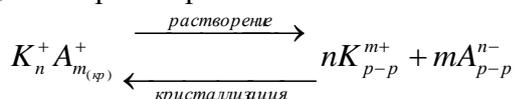
Процесс растворения сопровождается значительным возрастанием энтропии системы, т.к. в результате равномерного распределения одного и того же вещества в другом резко увеличивается число микроскопических состояний системы, обуславливающих макроскопические свойства системы, т.е. $\Delta_r S^0 > 0$

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.

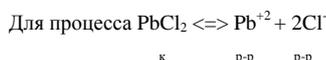
Мерой растворимости вещества при данных условиях служит концентрация его насыщенного раствора. Поэтому растворимость может быть численно выражена теми же способами, что и концентрация. Например, в процентах растворенного вещества или в г-моль на 1 л раствора. Часто растворимость выражают числом массовых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

Растворимость различных веществ в воде колеблется в широких пределах. Если в 100 г H_2O 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 равновесия 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 (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 ионов $f \rightarrow 1$, 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 (25^0C) 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.

$PP_{CaCO_3} = 5 \cdot 10^{-9}$. Определить растворимость $CaCO_3$.

Решение.

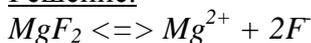


откуда x (растворимость) = $\sqrt{5 \cdot 10^{-9}} = 7,07$

Пример 2.

Определить произведение растворимости MgF_2 , если его растворимость в воде при $25^\circ C$ равна $1,17 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Решение.



$$PP_{MgF_2} = [Mg^{2+}][F^-]^2$$

$$[Mg^{2+}] = C_{MgF_2} \cdot \alpha \cdot n_{Mg}^{+2}, [F^-] = C_{MgF_2} \cdot \alpha \cdot n_F^-$$

MgF_2 - сильный электролит, $\alpha = 1$. $n_{Mg}^{2+} = 1$; $n_F^- = 2$

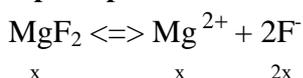
$$[Mg^{2+}] = 1,17 \cdot 10^{-3} \cdot 1 \cdot 1 = 1,17 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

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

$$\text{тогда } PP_{MgF_2} = 1,17 \cdot 10^{-3} (2,34 \cdot 10^{-3})^2 = 6,41 \cdot 10^{-9}$$

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

Пример 3:



Обозначим растворимость через x (моль/л), тогда в насыщенном растворе MgF_2 содержится x моль/л ионов Mg^{2+} и $2x$ моль/л ионов F^-

$$\text{Отсюда } PP_{MgF_2} = [Mg^{2+}][F^-]^2 = x(2x)^2 = 4x^3 = 4 \cdot 1,17 \cdot 10^{-3} = 6,41 \cdot 10^{-9}$$

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

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

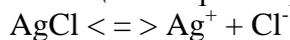
Так как PP есть величина постоянная для данного малорастворимого электролита при заданной температуре, то увеличение концентрации одного из ионов электролита в его насыщенном растворе (например, путем введения другого электролита, содержащего тот же ион), приводит к тому что произведение концентраций ионов электролитов становится больше PP 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 AgCl в 0,1 М растворе хлорида натрия меньше, чем в воде.

Диссоциацию NaCl на ионы считать полной.

Решение. Вычислим растворимость AgCl в воде. Для этого обозначим концентрацию соли AgCl в насыщенном растворе через x (моль/л). Тогда

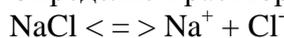


$$\text{ПР}_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = x^2$$

Используя значение $\text{ПР}_{\text{AgCl}} = 1,8 \cdot 10^{-10}$ 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 М растворе NaCl



Концентрация ионов 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 $\text{ПР}_{\text{AgCl}} = 1,8 \cdot 10^{-10} = x' \cdot 0,1$, откуда

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

Следовательно в присутствии NaCl растворимость AgCl уменьшилась

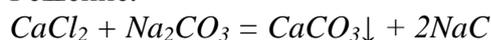
$$1,34 \cdot 10^{-5} / 1,8 \cdot 10^{-9} = 0,7 \cdot 10^4 = 7000 \text{ раз.}$$

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 см³ 0,01 М раствора хлорида кальция и 200 см³ 0,02 М раствора карбоната натрия. Образуется ли осадок?

Решение.



Осадок CaCO_3 будет образовываться только в том случае, если

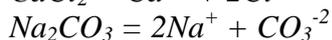
$$C_{\text{Ca}^{+2}} \cdot C_{\text{CO}_3^{-2}} > \text{ПР}_{\text{CaCO}_3} = 5 \cdot 10^{-9}$$

Поскольку смешивается 100 см³ раствора CaCl_2 и 200 см³ раствора Na_2CO_3 , то объем полученного раствора составляет 300 см³. 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

$$C_{\text{Ca}^{+2}} = \frac{1}{3} C_{\text{CaCl}_2} \cdot \alpha \cdot n_{\text{Ca}^{+2}}; C_{\text{CO}_3^{-2}} = \frac{2}{3} C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot \alpha \cdot n_{\text{CO}_3^{-2}}$$

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

Процесс диссоциации CaCl_2 и Na_2CO_3 протекает по следующим схемам:



тогда $n_{\text{Ca}^{+2}} = 1$ и $n_{\text{CO}_3^{-2}} = 1$

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

$$C_{\text{CO}_3^{-2}} = \frac{2}{3} \cdot 0,02 \cdot 1 \cdot 1 = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$$

$$C_{\text{Ca}^{+2}} \cdot C_{\text{CO}_3^{-2}} = 3,3 \cdot 10^{-3} \cdot 1,3 \cdot 10^{-2} = 4,29 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

Так как $C_{\text{Ca}^{+2}} \cdot C_{\text{CO}_3^{-2}} < \text{ПР}_{\text{CaCO}_3}$, 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:

$$\text{Зная } PP_{\text{Hg}_2\text{SO}_4} = 6 \cdot 10^{-7}$$

$$PP_{\text{PbSO}_4} = 1,6 \cdot 10^{-5}$$

$$PP_{\text{CdSO}_4} = 1 \cdot 10^{-5}$$

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.

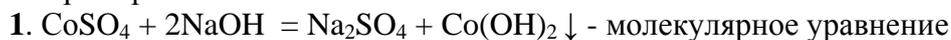
Растворимость малорастворимых электролитов зависит не только от избыточного содержания в растворе одного из ионов (одноименные ионы), но также и от содержания других "посторонних ионов". Например, в присутствии 1 моль/л KNO_3 растворимость PbSO_4 увеличится в 14 раз, а присутствии 1 моль/л $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ - 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:



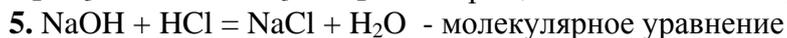
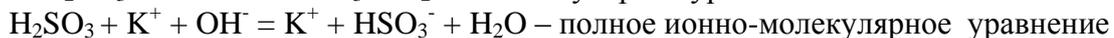
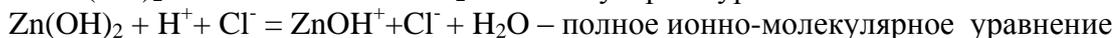
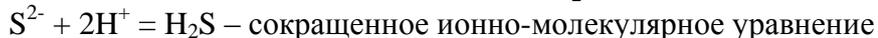
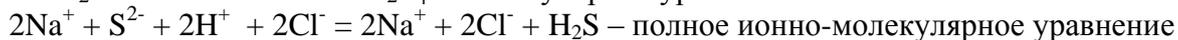
Его можно изобразить в ионной форме (иногда такую форму записи называют ионно-молекулярной. Если формулы растворимых сильных электролитов записать в виде тех ионов, на которые они диссоциируют в растворе, а формулы слабых электролитов - в виде молекул, то уравнение реакции можно представить в виде:



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



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 Na^+ и SO_4^{2-} не принимают участия в реакции. По какому же принципу составим уравнения других реакций обмена в водных растворах электролитов (примеры 2 - 6).



$\text{Na}^+ + \text{OH}^- + \text{H}^+ + \text{Cl}^- = \text{Na}^+ + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$ – 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:

$\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_3$ – 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 Na_2SO_4 видимых изменений не происходит. Однако, если упарить раствор досуха, то в остатке обнаружатся все четыре соли: KCl, Na_2SO_4 , K_2SO_4 и NaCl. Такую реакцию обмена следует отнести к обратимым.

2.9. 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.

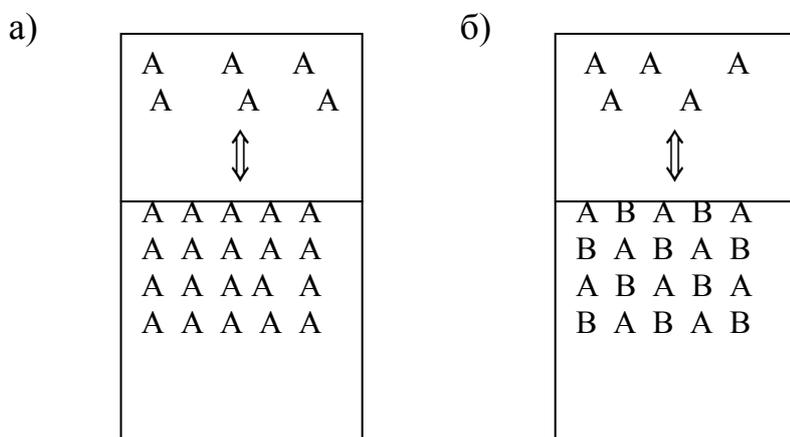


Рис. 3. Схема испарения чистого растворителя А (H_2O) (а) и растворителя (H_2O) из раствора, содержащего нелетучего вещество В (б).

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

Например, для воды

$$(H_2O_{(ж)} = H_2O_{(пар)}) ; K = P^0_{H_2O(пар)} \quad (1)$$

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;

χ_A - молярная доля растворителя.

Уравнение (3) является математическим выражением тоноскопического закона Рауля: парциальное давление насыщенного пара растворителя над раствором прямо пропорционально его молярной доле.

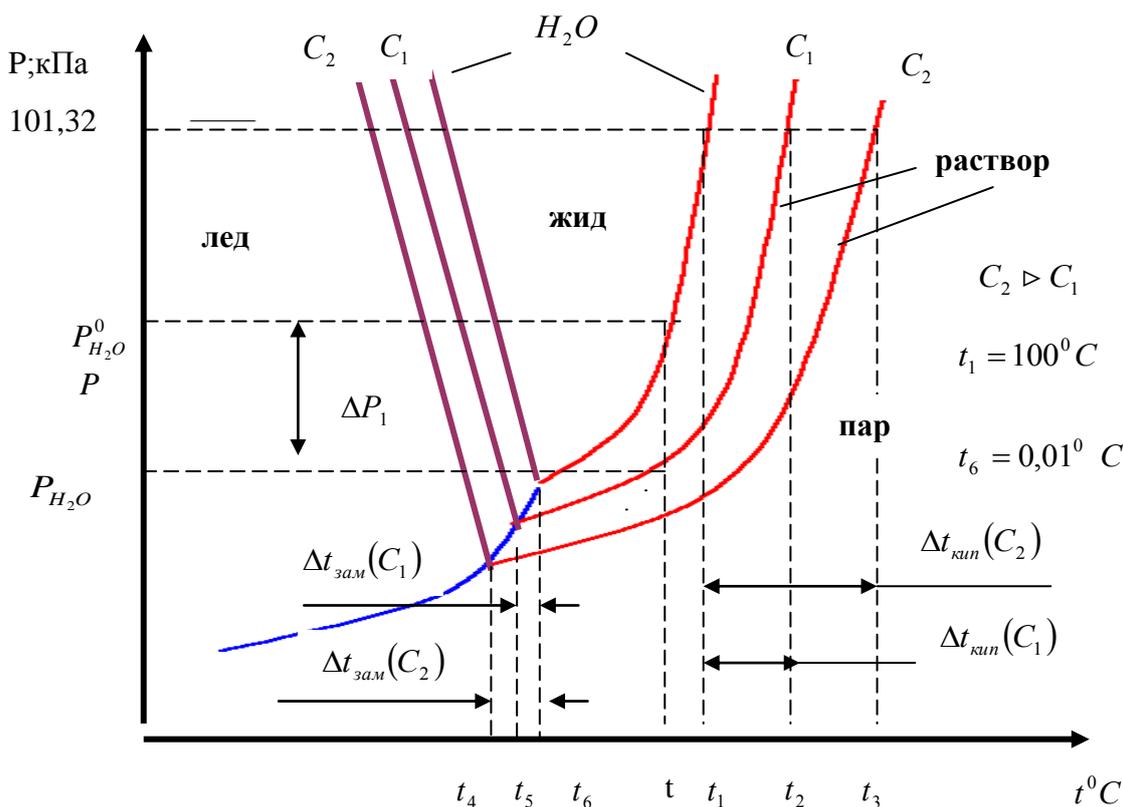
Поскольку растворенное вещество (B) не летуче, то $P_B^0 < P_A^0$ и

$$P_B^0 \sim 0, \text{ тогда } P_{общ} \sim P_A = P_A^0 \chi_A \quad (4)$$

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.

$$P = P_0 \chi_{H_2O} = P_0 \frac{n_{H_2O}}{n_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2} + n_{H_2O}} = \frac{m_{H_2O} / M_{H_2O}}{\frac{m_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2}}{M_{\text{CO}(\text{NH}_2)_2}} + \frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}}}$$

где:

P - давление насыщенного пара растворения над раствором, кПа;

P_0 - давление пара чистого растворителя, кПа;

χ_{H_2O} - молярная доля растворителя (H_2O);

n_{H_2O} - 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 H_2O - $100 - 1 = 99$ 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. ($\Delta t(C_C) > \Delta t(C_2)$) (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:

$$\Delta t_{\text{кип}} = \mathcal{E}_T \cdot C_m \quad (16)$$

где:

C_m - Моляльность растворенного вещества в растворе, моль/кг;

\mathcal{E}_T - эбуллиоскопическая постоянная растворителя.

$$\mathcal{E}_T = \frac{RT_{\text{кип}}^2(A)}{\Delta H_{\text{г, исп}}^0(A)}, \quad \text{кг} \cdot \text{К} / \text{моль} \quad (17)$$

где:

R - газовая постоянная, $R = 8,314$, $\text{кг} \cdot \text{К} / \text{моль}$

$T_{\text{кип}}(A)$ - абсолютная температура кипения чистого растворителя, К;

$\Delta H_{\text{пл}}^0(A)$ - энтальпия процесса испарения чистого растворителя, кДж.

(Вода - $\mathcal{E}_T^{\text{H}_2\text{O}} = 0,52$; ацетон - $\mathcal{E}_T^{\text{C}_3\text{H}_6\text{O}} = 2,6$; бензол - $\mathcal{E}_T^{\text{C}_6\text{H}_6} = 2,57$; этиловый спирт - $\mathcal{E}_T^{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 1,16$).

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

большому 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, $R = 8,314, \text{ кг} \cdot \text{К} / \text{моль}$;

$T_{\text{пл}}(A)$ - 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. $\Delta T^{\text{H}_2\text{O}} = 0,52$; $K_T^{\text{H}_2\text{O}} = 1,86$.

$$t_{\text{кин}} = 100^\circ\text{C} + \Delta t_{\text{кин}} \quad t_{\text{зам}} = 0^\circ\text{C} - \Delta t_{\text{зам}}$$

$$\Delta t_{\text{зам}} = \Delta T^{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_m(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11})$$

$$C_m = \frac{m_{\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}} \cdot 1000}{M_{\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}} \cdot m_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{n_{\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}} \cdot 1000}{m_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$\Delta t_{\text{кип}} = 0,52 \cdot \frac{0,1 \cdot 1000}{1000} = 0,052^{\circ}C$$

$$\Delta t_{\text{зам}} = 1,86 \cdot \frac{0,1 \cdot 1000}{1000} = 0,186^{\circ}C$$

$$\Delta t_{\text{кип}} = 100,052^{\circ}C \quad t_{\text{зам}} = - 0,186^{\circ}C$$

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.

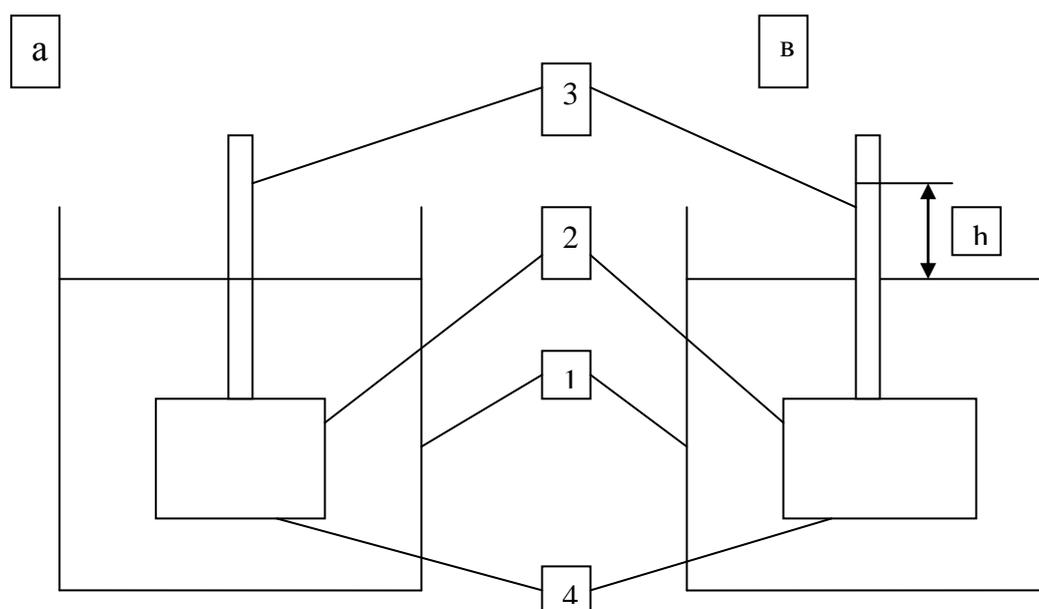


рис. 5. Схема осмометра.

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 π 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;

π - 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 см^3 которого содержится 2,3 г неэлектролита, обладает при 298К осмотическим давлением, равным 618,5 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

$$M_B = \frac{m_B \cdot 10^3 RT}{\pi V_{\text{р-ра}}} = \frac{2,5 \cdot 10^3 \cdot 8,31 \cdot 298}{618,5 \cdot 100} = 92,13 \text{ г/моль}$$

Ответ: Молярная масса растворенного вещества равна 92,13 г/моль.

2.10. Гидролиз солей.

1. **Ионно-молекулярные уравнения.**
2. **Гидролиз однозарядных ионов. Количественные характеристики гидролиза.**
3. **Гидролиз многозарядных ионов.**
4. **Особенности гидролиза кислых и основных солей.**

При растворении в воде или других полярных растворителях, молекулы электролитов подвергаются электролитической диссоциации, т.е. в большей или меньшей степени распадаются на положительно или отрицательно заряженные ионы (катионы и анионы). Электролиты, диссоциирующие в растворе полностью называются сильными, а частично – слабыми.

К сильным электролитам относятся:

1. Все соли за исключением CoCl_2 , HgCl_2 , $\text{Fe}(\text{CNS})_3$, $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COOH})_2$.
Например: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 = 2\text{Al}^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-}$.
2. Основания: LiOH , NaOH , KOH , RbOH , CsOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$.
Например: $\text{KOH} = \text{K}^+ + \text{OH}^-$
3. Некоторые минеральные кислоты: HCl , HBr , HI , H_2SO_4 , HClO_4 , HNO_3 и др.
Например: $\text{HCl} = \text{H}^+ + \text{Cl}^-$

К слабым электролитам относятся:

1. Вода: $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$
2. Основания: $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Be}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ и др. Из растворимых гидроксидов NH_4OH .
Например: $\text{Pb}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{PbOH}^+ + \text{OH}^- \quad K_1 = 9,6 \cdot 10^{-4}$
 $\text{PbOH}^+ \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + \text{OH}^- \quad K_2 = 3 \cdot 10^{-8}$
3. Некоторые минеральные кислоты: HCN , HNO_2 , H_2SO_3 , H_2CO_3 , H_3PO_4 , H_2S и др.
Практически все органические кислоты: HCOOH , CH_3COOH и др.
Например: $\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HS}^- \quad K_1 = 6 \cdot 10^{-8}$
 $\text{HS}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{S}^{2-} \quad K_2 = 1 \cdot 10^{-14}$
 $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ \quad K_1 = 1,8 \cdot 10^{-5}$

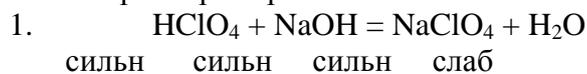
При сравнении величин констант диссоциации слабых электролитов следует вывод, что процесс диссоциации слабых электролитов осуществляется в основном по первой ступени.

В обменных реакциях, протекающих в растворах электролитов, наряду с недиссоциированными молекулами слабых электролитов, осадками и газами, участвуют, находящиеся в растворе ионы.

Реакции в растворах электролитах могут быть практически необратимыми и обратимыми. Поэтому, что бы определить механизм протекания реакции в растворе необходимо заменить молекулярные уравнения ионно-молекулярными.

Правило составления таких уравнений состоит в следующем: все малорастворимые вещества, газы и слабые электролиты записываются в виде молекул, а сильные электролиты – в виде ионов.

Рассмотрим примеры:



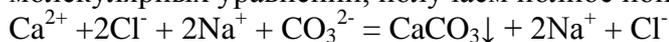
Как показано выше все электролиты, участвующие в этой реакции являются сильными, кроме воды. В соответствии с правилом написания ионно-молекулярных уравнений, получаем полное ионно-молекулярное уравнение:



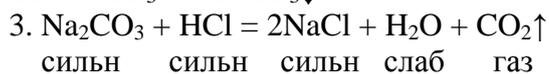
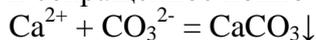
и сокращенное ионно-молекулярное уравнение:



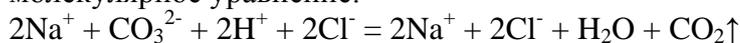
Все электролиты участвующие в этой реакции являются сильными, но карбонат кальция – малорастворимое соединение. Следовательно, в соответствии с правилом написания ионно-молекулярных уравнений, получаем полное ионно-молекулярное уравнение:



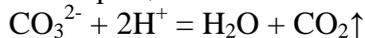
и сокращенное ионно-молекулярное уравнение:



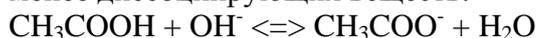
В соответствии с правилом написания ионно-молекулярных уравнений получаем полное ионно-молекулярное уравнение:



и сокращенное ионно-молекулярное уравнение:



Рассмотренные примеры показывают, что обменные реакции в растворах протекают в направлении связывания ионов (т.е. необратимо), приводящего к образованию осадков, газов или слабых электролитов. В тех случаях, когда осадки или слабые электролиты находятся как среди исходных веществ, так и среди продуктов реакции, равновесие смещается в сторону образования менее диссоциирующих веществ:



$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,8 \cdot 10^{-5} \qquad K_{\text{H}_2\text{O}} = 1,8 \cdot 10^{-16}$$

Таким образом, реакции нейтрализации, в которых участвуют слабые кислоты, или основания, являются обратимыми, т.е. могут протекать как в прямом, так и в обратном направлении. Это означает, что при растворении в воде соли, возможно протекание процесса гидролиза.

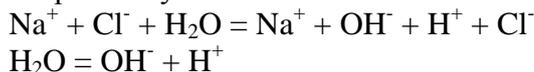
2. Гидролиз однозарядных ионов. Количественные характеристики гидролиза.

Водные растворы солей в зависимости от природы образующих их кислот и оснований, могут быть щелочными, кислотными и нейтральными. Кислотность или основность водных растворов солей объясняется протеканием в них реакции гидролиза.

Гидролиз солей – это реакции обмена между водой и растворенными в ней солями, которая сопровождается изменением рН среды.

Так как, в результате протекания гидролиза соли в растворах ионов H^+ или OH^- , то данный процесс во многом обратен процессу нейтрализации, т.е. процессу взаимодействия кислот с основаниями. Характер протекания гидролиза, т.е. природа продуктов реакции и среда получающегося раствора зависит от сочетания силы кислоты и основания, образующих соль, поэтому возможны четыре случая гидролиза солей:

1. **Соль образована сильной кислотой и сильным основанием.** К таким солям относятся NaCl, K₂SO₄ и другие. Например при написании ионно-молекулярного уравнение гидролиза хлорида натрия получим:



В данном случае имеется лишь один слабый электролит в левой части уравнения. Следовательно, равновесие полностью смещено в сторону обратной реакции. Другими словами, гидролиз в этом случае не протекает, водный раствор NaCl имеет нейтральную среду (pH = 7) как и чистая вода.

2. **Соль образована сильным основанием и слабой кислотой.**

Например, KI, NaClO, Na₂SO₃ и др. Рассмотрим процесс гидролиза на примере цианида натрия. Соль образована при взаимодействии слабой кислоты HCN и сильного основания NaOH:



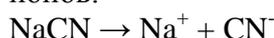
Исходя из термодинамических данных по $\Delta_r H^0(298\text{K})$ и $\Delta_r S^0(298\text{K})$ имеем:

$-RT \ln K_c = -10290 - T \cdot 69,6$. При температуре равной 298K:

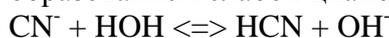
$$K_c = \frac{[\text{CN}^-]}{[\text{OH}^-][\text{HCN}]} = 10^{\frac{10290}{19,14 \cdot 298} + \frac{69,6}{19,14}} = 10^{5,4}$$

Если кислота и основание взяты в эквимольных количествах, т.е. $[\text{OH}^-] = [\text{HCN}]$, и концентрация $[\text{CN}^-] = 1$ моль/л, то $[\text{OH}^-] = \sqrt{10^{-5,4}} = 10^{-2,7}$ моль/л, откуда pH = $14 - (-\lg 10^{-2,7}) = 11,3$. Полученный результат (pH > 7) свидетельствует о щелочной реакции среды, возникающей в процессе гидролиза NaCN.

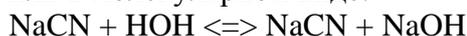
Так как соль NaCN является сильным электролитом в растворе она будет существовать в виде ионов:



С водой возможна реакция лишь того иона, который в процессе дает слабый электролит. Поэтому взаимодействие иона Na⁺ с водой неосуществимо так как образовавшийся при этом NaOH является сильным электролитом, а протекает реакция между цианид-ионами и водой с образованием слабой циановодородной кислоты (гидролиз по аниону):



или в молекулярном виде:



Образующие гидроксид-ионы обуславливают щелочную среду раствора (pH > 7).

Показателем глубины протекания гидролиза является степень гидролиза (h), представляющая собой отношение концентрации гидролизованных молекул (C_{гид}) к исходной концентрации растворенных молекул электролита (C_в):

$$h = C_{\text{гид}}/C_{\text{в}} \quad (1)$$

Степень гидролиза, как правило, не велика. Так, в 0,1М растворе CH₃COONa при 298K она составляет примерно 10⁻⁴, т.е. в растворе гидролизована лишь одна из 10000 молекул. Причина такой низкой степени гидролиза является то, что один из участников реакции – вода, является очень слабым электролитом. Поэтому положение равновесия реакции гидролиза сильно смещено в сторону исходных веществ.

Выразим константу равновесия приведенной реакции гидролиза цианида натрия:



$$K_c = \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-][\text{H}_2\text{O}]} \quad (3)$$

Так как концентрация воды при гидролизе изменяется незначительно, то принимаем ее постоянной и умножая на константу равновесия получим константу гидролиза (K_г):

$$K_c [\text{H}_2\text{O}] = K_g = \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]} \quad (4)$$

Умножая числитель и знаменатель на равновесную концентрацию ионов водорода, получаем:

$$K_z = \frac{[HCN][OH^-][H^+]}{[CN^-][H^+]} \quad (5)$$

Так как $[OH^-][H^+] = K_B$ (ионное произведение воды), а отношение $\frac{[H^+][CN^-]}{[HCN]} = K_{HCN}$ (константа диссоциации слабой циановодородной кислоты).

Таким образом, константа гидролиза равна отношению ионного произведения воды и константы диссоциации слабого электролита, в данном примере циановодородной кислоты.

$$K_r = K_B / K_{\text{слаб}} \quad (6)$$

Чем меньше константа диссоциации кислоты, тем больше константа гидролиза, тем сильнее равновесие смещено вправо, тем больше значение рН.

Если выразить концентрацию ионов и молекул при установлении равновесия (2), через степень гидролиза (h) и исходную концентрацию иона (C), то получим:

$$[HCN] = [OH^-] = h \cdot C; \quad [CN^-] = (1-h) \cdot C$$

Подставив эти значения в уравнение (4), получим:

$$K_z = K_B / K_{\text{слаб}} = h^2 C / (1-h) \quad (7)$$

Если $h \ll 1$, то:

$$K_z = h^2 C \quad (8)$$

Отсюда следует, что

$$h = \sqrt{\frac{K_z}{C}} \quad (9)$$

Как видно, степень гидролиза возрастает с уменьшением концентрации гидролизующего иона. По уравнению (8) можно найти равновесную концентрацию гидроксид-иона:

$$[OH^-] = h \cdot C = \sqrt{K_z \cdot C} \quad (10)$$

Отсюда вычисляется рН раствора соли:

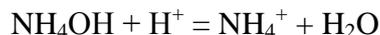
$$pH = 14 - pOH = 14 - \left(\frac{1}{2} \lg K_r - \frac{1}{2} \lg C \right) \quad (11)$$

3. Соль образована сильной кислотой и слабым основанием.

Например, NH_4Cl , $AgNO_3$, $CuSO_4$, $AlCl_3$ и др. Гидролиз таких солей разберем на примере хлорида аммония. Так как соль является сильным электролитом, в растворе она находится в виде ионов:



Хлорид аммония образован при взаимодействии слабого основания NH_4OH и сильной кислоты HCl :



Используя значения термодинамических характеристик из таблиц для данного равновесия находим: $-RT \ln K_C = -51354 - T \cdot 4,67$, откуда вычисляем константу равновесия (K_C) при температуре равной 298К.

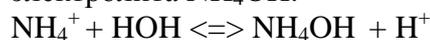
$$K_C = \frac{[NH_4^+]}{[NH_4OH][H^+]} = 10^{\frac{51354}{19,14298} + \frac{4,67}{19,14}} \approx 10^9$$

Если кислота и основание взяты в эквимольных количествах, т.е. $C_{NH_4Cl} = C_{HCl}$ или

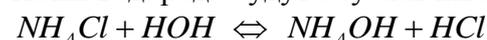
$[NH_4OH] = [H^+]$, концентрация $[NH_4^+]$ равна 1 моль/л, то $[H^+] = \sqrt{10^{-9}} = 10^{-4,5}$ моль/л.

Следовательно, $pH = -\lg 10^{-4,5} = 4,5$. Это означает, что водный раствор NH_4Cl имеет кислую среду, т.е. $pH < 7$.

Гидролиз хлорида аммония пройдет по иону NH_4^+ (гидролиз по катиону), с образованием слабого электролита NH_4OH :



Ионы водорода будут обуславливать кислую реакцию среды. Или в молекулярной форме.



Степень гидролиза и константа гидролиза в данном случае описывается теми же уравнениями (1), (6), (7), но лишь с тем исключением, что в уравнении (7) и (8) входит константа диссоциации слабого основания. Равновесную концентрацию ионов водорода можно вычислить из уравнения аналогичного уравнению (10):

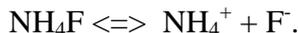
$$[H^+] = h \cdot c = \sqrt{K_2 \cdot C} \quad (12)$$

Соответственно pH среды рассчитывается по уравнению:

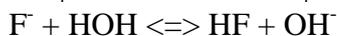
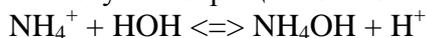
$$pH = -\lg[H^+] = -\lg\sqrt{K_2 \cdot C} = K_B / K_d \cdot C \quad (13)$$

4. Соль образована слабым основанием и слабой кислотой.

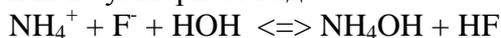
Например, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, NH_4NO_2 , NH_4F . Гидролиз такой соли, рассмотрим на примере фторида аммония. Эта соль диссоциирует в воде по уравнению:



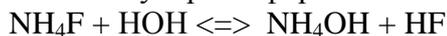
Оба иона NH_4^+ и F^- с водой образуют слабые электролиты - гидроксид аммония и уксусную кислоту. В сокращенной ионно-молекулярной форме:



или в суммарном виде:



и в молекулярной форме:



В результате гидролиза образуются ион водорода и гидроксид-ионы. Константа гидролиза будет зависеть от константы диссоциации, как слабого основания, так и слабой кислоты.

$$K_2 = \frac{K_B}{K_{\text{кисл}} \cdot K_{\text{осн}}} \quad (14)$$

Степень гидролиза и концентрация ионов водорода в этом случае не зависят от исходной концентрации соли:

$$h = \sqrt{K_2} = \sqrt{K_B / (K_{\text{кисл}} \cdot K_{\text{осн}})} \quad (15)$$

$$[H^+] = \sqrt{K_B \cdot K_{\text{кисл}} / K_{\text{осн}}} \quad (16)$$

$$pH = 1/2 (pK_B + pK_{\text{кисл}} - pK_{\text{осн}}) \quad (17)$$

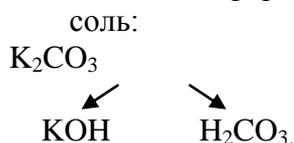
Среда раствора при гидролизе солей образованных слабой кислотой и слабым основанием определяется в зависимости от соотношения констант диссоциации образующихся слабых кислот и оснований, если $K_{\text{кисл}} \approx K_{\text{осн}}$ среда будет нейтральной, если $K_{\text{кисл}} < K_{\text{осн}}$ - слабощелочной, если $K_{\text{кисл}} > K_{\text{осн}}$ - слабокислой.

В рассмотренном примере гидролиза фторида аммония константы диссоциации кислоты и основания соответственно равны: $K_{\text{HF}} = 6,7 \cdot 10^{-4}$ и $K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$. А концентрации ионов OH^- и H^+ также равны, поэтому раствор фторида аммония будет иметь слабокислую среду.

3. Гидролиз многозарядных ионов.

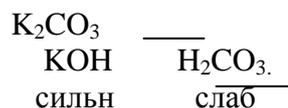
Рассмотрим случай гидролиза соли образованной многоосновной кислотой на примере K_2CO_3 . При написании молекулярного и ионно-молекулярного уравнения гидролиза необходимо руководствоваться следующими правилами:

1. Под формулой соли написать формулы основания и кислоты, которыми образована

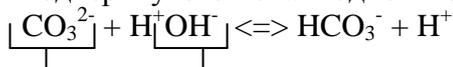


2. Определить силу основания и кислоты: KOH – сильное основание, H_2CO_3 – слабая кислота.

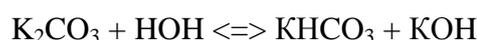
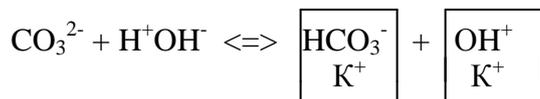
3. Подчеркнуть общий ион в формуле слабого электролита и в формуле соли:



4. Написать сокращенное ионно-молекулярное уравнение гидролиза с участием одного подчеркнутого иона и одной молекулы воды:



5. По полученному сокращенному ионно-молекулярному уравнению написать полное молекулярное уравнение, используя ионы соли не участвующие в гидролизе. Объединить ионы по правилу электронейтральности молекул и расставить коэффициенты и указать рН среды:



В процессе гидролиза многозарядных анионов по первой $\text{pH} > 7$ ступени образуется кислая соль и гидроксид-ионы, которые обуславливают щелочную среду.

Так как гидролизуются многоосновный анион CO_3^{2-} , то гидролиз будет протекать по ступеням:



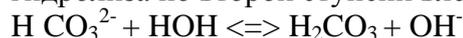
Расчет констант гидролиза при $T=290\text{K}$ по I и II ступени соответственно приводит к следующим результатам:

$$K_{z,1} = \frac{K_B}{K_{2(\text{H}_2\text{CO}_3)}} = \frac{10^{-14}}{4.7 \cdot 10^{-11}} = 2.13 \cdot 10^{-4}$$

$$K_{z,1} = \frac{K_B}{K_{1(\text{H}_2\text{CO}_3)}} = \frac{10^{-14}}{4.3 \cdot 10^{-7}} = 2.2 \cdot 10^{-8}$$

Так как $K_{z,2}$ значительно меньше $K_{z,1}$, можно сделать вывод, что гидролизу многозарядных ионов протекает преимущественно по первой ступени. При расчете концентраций ионов $[\text{OH}^-]$ второй и третьей ступени гидролиза пренебрегают.

Гидролиз иона CO_3^{2-} практически не проходит во второй ступени, т.к. гидроксид-ионы, образующиеся на первой ступени, смещают в соответствии с принципом Ле-Шателье равновесия гидролиза по второй ступени влево:



Пример: Вычислить константу, степень и рН гидролиза K_2CO_3 в 0,01М растворе соли. Как показало выше гидролиз пройдет по первой стадии, константа гидролиза будет равна $2,13 \cdot 10^{-4}$.

$$\text{Определим степень гидролиза: } h = \sqrt{K_z / C_{\text{K}_2\text{CO}_3}} ; h = \sqrt{2,13 \cdot 10^{-4} / 0,01} = 0,14$$

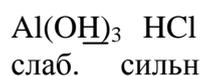
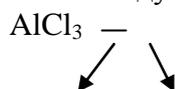
Так как среда щелочная, определяем рОН:

$$\text{pOH} = -1/2 \lg K_T - 1/2 \lg C_{\text{K}_2\text{CO}_3}$$

$$\text{pOH} = -1/2 \lg 0,21 \cdot 10^{-3} - 1/2 \lg 0,01 = 0,35 + 1,5 + 1 = 2,85$$

$$\text{Так как } \text{pH} + \text{pOH} = 14; \text{pH} = 14 - \text{pOH}; \text{pH} = 14 - 2,85 = 11,15$$

Рассмотрим процесс гидролиза соли, образованной слабым многокислотным основанием на примере хлорида алюминия. Как и в случае гидролиза по аниону процесс будет преимущественно протекать по первой ступени, т.к. по мере прохождения процесса равновесие будет смещаться в обратном направлении. При написании молекулярной и ионно-молекулярной формы процесса гидролиза следует руководствоваться правилами описанными выше:



Сокращенное ионно-молекулярное уравнение:



и в молекулярной форме:



Отсюда следует, что в процессе гидролиза многозарядных катионов образуются основная соль и ионы водорода, которые обуславливают кислую среду. Гидролиз Al^{3+} практически не проходит по второй и третьей ступени, т.к. увеличение концентрации ионов H^+ , образующихся на первой ступени смещают повышение равновесия влево.

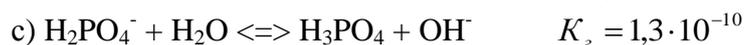
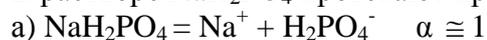
4. Особенности гидролиза кислых и основных солей.

При рассмотрении взаимодействия кислых и основных солей в водных растворах следует учитывать следующие процессы:

- а) диссоциацию соли в водном растворе, которая протекает практически нацело, $\alpha \approx 1$;
- б) диссоциацию сложных ионов (гидро- или гидроксо-), которая протекает в незначительной степени;
- в) гидролиз гидро- или гидроксоионов.

Рассмотрим процессы взаимодействия с водой кислой соли дигидрофосфата натрия.

В растворе NaH_2PO_4 протекают процессы:

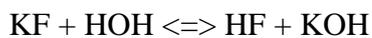
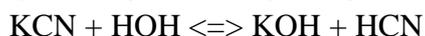


Процесс (а) протекает практически нацело и определяет концентрацию ионов Na^+ и H_2PO_4^- гидролизующейся соли. За счет процесса (б) в растворе образуются ионы водорода, а за счет процесса (с) – ионы OH^- . Из сравнения приведенных констант равновесия процессов (б) и (с) следует, что $K_2 \ll K_{2(\text{H}_3\text{PO}_4)}$. Это дает основание считать, что определяющим характер среды в растворе является процесс диссоциации гидроаниона (процесс б). Среда в растворе соли – слабокислая.

Глубина процесса гидролиза солей определяется прежде всего природой соли.

Пример: Какая из двух солей KCN или KF, при равных условиях ($C_{\text{KCN}} = C_{\text{KF}} = 0,1$ моль/л) в большей степени подвергается гидролизу?

Запишем процессы гидролиза для этих солей в молекулярной и сокращенной ионно-молекулярной форме.



Оба раствора имеют щелочную среду ($\text{pH} > 7$).

Тогда: $h_{\text{KF}} = \sqrt{K_{\Gamma(\text{KCN})} / C_{\text{KCN}}}$; $K_{2(\text{KCN})} = \frac{K_B}{K_{\text{HCN}}}$; где $K_{\text{HCN}} = 7,9 \cdot 10^{-10}$.

$h_{\text{KF}} = \sqrt{K_{\Gamma(\text{KF})} / C_{\text{KF}}}$; $K_{2(\text{KF})} = \frac{K_B}{K_{\text{HF}}}$, где $K_{\text{HF}} = 6,6 \cdot 10^{-4}$

$$\frac{h_{\text{KCN}}}{h_{\text{KF}}} = \sqrt{K_{\Gamma(\text{KCN})} \cdot C_{\text{KF}} / K_{\Gamma(\text{KF})} \cdot C_{\text{KCN}}} = \sqrt{K_{\Gamma(\text{KCN})} / K_{\Gamma(\text{KF})}} = \sqrt{K_B \cdot K_{\text{HF}} / K_B \cdot K_{\text{HCN}}} = \sqrt{K_{\text{HF}} / K_{\text{HCN}}} =$$

$$\sqrt{6,6 \cdot 10^{-4} / 7,9 \cdot 10^{-10}} = 0,835 \cdot 10^3 = 835$$

Из решения задачи следует, что раствор KCN в большей степени подвергается гидролизу.

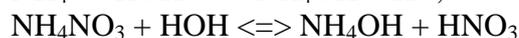
Количественной мерой гидролиза, как и любого химического взаимодействия является также изменение энергии Гиббса: $\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T_r \Delta S^0$, которая в свою очередь связана с константой гидролиза следующим соотношением:

$$K_{\text{гидр}} = 10^{\frac{\Delta_r H^0(298\text{K}) - T\Delta_r S^0(298\text{K})}{2,3RT}}$$

Следовательно, зная термодинамические характеристики процесса гидролиза ($\Delta_r H^0$, $\Delta_r S^0$, $\Delta_r G^0$) можно определить его количественные характеристики ($K_{\text{г}}$, h и pH).

Пример. Определить при температуре 300 К константу, степень и pH гидролиза нитрата аммония в 1 М растворе, используя значения термодинамических характеристик реакции гидролиза: $\Delta_r H^0(298\text{K}) = 51,135$ кДж; $\Delta_r S^0(298\text{K}) = 4,67$ Дж/К.

Запишем молекулярное и сокращенное ионно-молекулярное уравнение гидролиза данной соли:



$$\Delta_r G^0(298\text{K}) = \Delta_r H^0(298\text{K}) - T\Delta_r S^0(298\text{K}) = -2,303 \cdot R \cdot T \lg K_{\text{г}}, \text{ тогда:}$$

$$\lg K_{\text{г}} = \frac{-\Delta_r H^0(298\text{K}) - T\Delta_r S^0(298\text{K})}{19,147 \cdot T} = \frac{-51,135 \cdot 10^3 - 300 \cdot (-4,67)}{19,147 \cdot 300} = 9,18$$

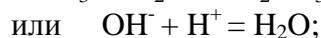
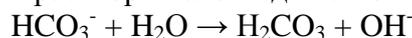
$$K_{\text{г}} = 10^{-9,18} = 6,6 \cdot 10^{-10}$$

Определяем pH :

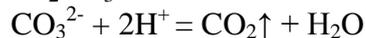
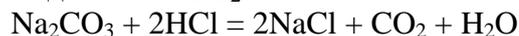
$$\text{pH} = -\frac{1}{2} \lg K_{\text{г}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{NH}_4\text{NO}_3}, \text{ тогда } \text{pH} = \frac{1}{2}(-9,18) - \frac{1}{2} \lg 1 = 4,59.$$

$$\text{Определим степень гидролиза: } h = \sqrt{\frac{K_{\text{г}}}{C_{\text{NH}_4\text{NO}_3}}} = \sqrt{\frac{1,74 \cdot 10^{-9}}{1}} = 0,41 \cdot 10^{-5}$$

Для изменения глубины протекания гидролиза ($K_{\text{г}}$, h) необходимо в соответствии с принципом Ле-Шателье изменить концентрацию участников реакции или температуру. Так, например, чтобы гидролиз CO_3^{2-} иона прошел по второй ступени, равновесие следует сместить вправо добавлением в раствор кислоты для связывания гидроксид-ионов в молекулы воды:

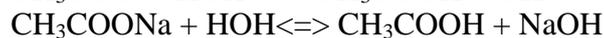


Смещение равновесия гидролиза карбонат-иона вправо при добавлении кислоты подтверждается выделением CO_2 :



Выражение константы гидролиза любого типа включает ионное произведение воды и константы диссоциации образующихся слабых электролитов. При повышении температуры константа диссоциации воды значительно в большей степени возрастает по сравнению с константами диссоциации слабых кислот и оснований. Следовательно, константа гидролиза в целом должна увеличиваться и равновесие гидролиза смещается вправо.

Так, например, если в раствор соли CH_3COONa добавить несколько капель индикатора фенолфталеина, раствор будет практически бесцветным, несмотря на то, что среда раствора будет щелочной:

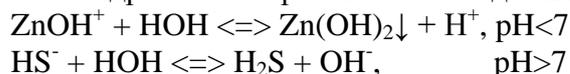


Это обусловлено незначительной концентрацией ионов OH^- в растворе образующихся в процессе гидролиза. При увеличении температуры окраска раствора будет изменяться до насыщенного розового цвета. Причиной является увеличение концентрации ионов OH^- , т.к. равновесие гидролиза будет смещаться в сторону его усиления.

В лабораторной практике обычно процесс гидролиза проводят в открытых системах. Гидролиз, сопровождающийся уходом продуктов реакции из зоны реакции или образованием осадка, часто условно называют необратимым гидролизом. Примером необратимого гидролиза может служить реакция совместного гидролиза растворов солей хлорида цинка и сульфида натрия. До сливания в растворе каждой соли протекает ее гидролиз по первой ступени:



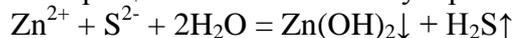
После сливания растворов продукт гидролиза первой соли (H^+) взаимодействует с продуктом гидролиза второй соли (OH^-) с образованием слабого электролита H_2O , что приводит к смещению равновесия в сторону прямой реакции и усилению гидролиза первой и второй соли и протеканию второй ступени гидролиза с образованием осадка $Zn(OH)_2$ и выделением газа H_2S :



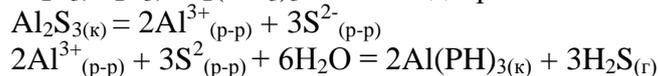
Молекулярное уравнение гидролиза:



и сокращенное ионно-молекулярное уравнение совместного гидролиза двух солей:



Соли, образованные слабым многокислотным основанием и слабой многоосновной кислотой, (например Al_2S_3 , F_2S_3 , $Cr_2(CO_3)_3$ также подвергаются необратимому гидролизу:



Гидролиз играет важную роль в природных и технологических процессах. Например, расщепление пищи в желудочно-кишечном тракте идет по реакции гидролиза ее компонентов. Энергия в организмах в основном переносится с помощью аденазин-трифосфата (АТФ), гидролиз которого характеризуется отрицательным значением энергии Гиббса (-30,5кЖд/моль).

Гидролиз используется в технике для получения ценных продуктов из древесины, жиров и др. веществ. Гидролиз минералов портландцементного клинкера определяет процесс твердения цемента и бетона.

2.11. Окислительно-восстановительные реакции.

1. Степень окисления.
2. Важнейшие окислители и восстановители.
3. Классификация окислительно-восстановительных реакций.
4. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций.
5. Типичные реакции окисления-восстановления.
6. Молярные массы эквивалентов окислителя и восстановителя.
7. Направление протекания окислительно-восстановительных реакций.

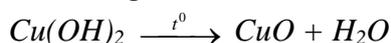
Существуют два типа химических реакций:

Реакции, в которых не изменяется степень окисления элементов:

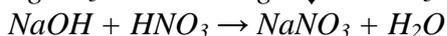
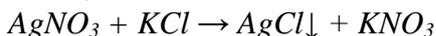
Реакции присоединения



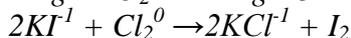
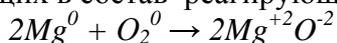
Реакции разложения



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). $\text{Cu} + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Cu}^+ + \text{Fe}^{2+}$. Остающаяся на поверхности полимера медь образует полосы определенной конфигурации.

1. 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 NaH , CaH_2 и др., где степень окисления водорода -1), кислорода (-2) (кроме $\text{F}_2^{-1}\text{O}^{+2}$ 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: $\text{V}_2^{+5}\text{O}_5^{-2}$; $\text{Na}_2^{+1}\text{B}_4^{+3}\text{O}_7^{-2}$; $\text{K}^{+1}\text{Cl}^{+7}\text{O}_4^{-2}$; $\text{N}^{-3}\text{H}_3^{+1}$; $\text{K}_2^{+1}\text{H}^{+1}\text{P}^{+5}\text{O}_4^{-2}$.

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 .

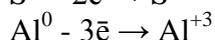
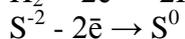
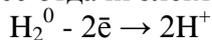
$$\text{KNO}_2 \quad 1 + x + 2(-2) = 0, \quad x = +3$$

$$\text{HNO}_3 \quad 1 + x + 3(-2) = 0, \quad x = +5$$

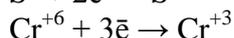
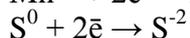
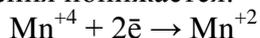
$$[\text{NO}_3]^{-1} \quad 5 + 3(-2) = -1$$

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 завершен 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.

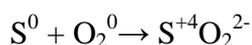
2. ВАЖНЕЙШИЕ ОКИСЛИТЕЛИ И ВОССТАНОВИТЕЛИ

Восстановители	Окислители
Металлы, водород, углерод, CO, H ₂ S, SO ₂ , H ₂ SO ₃ и соли сернистой кислоты	Галогены; O ₂ , O ₃ , KMnO ₄ , K ₂ MnO ₄ Соли хромовых кислот K ₂ Cr ₂ O ₇ , K ₂ CrO ₄ .
Бескислородные кислоты: HI, HBr, HCl, H ₂ S Соли SnCl ₂ , FeSO ₄ , MnSO ₄ , Cr ₂ (SO ₄) ₃	Кислоты: HNO ₃ , H ₂ SO ₄ (конц.), H ₂ SeO ₄ , HClO ₄ , HMnO ₄
Соединения азота: HNO ₂ , NH ₃ , N ₂ H ₄ (гидразин), NO	Оксиды металлов: CuO, Ag ₂ O, PbO ₂ , CrO ₃ , MnO ₂
Фосфористая кислота H ₃ PO 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

3. КЛАССИФИКАЦИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

Межмолекулярные окислительно-восстановительные реакции

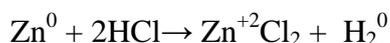
Окислитель и восстановитель находятся в разных веществах; обмен электронами в этих реакциях происходит между различными атомами или молекулами:



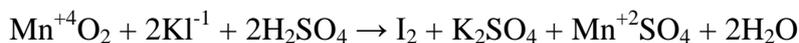
S - восстановитель; O₂ - окислитель



CO - восстановитель; CuO - окислитель

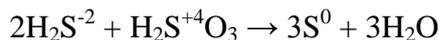


Zn - восстановитель; HCl - окислитель



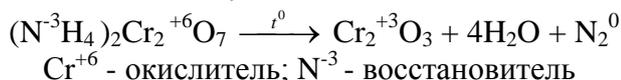
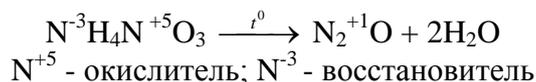
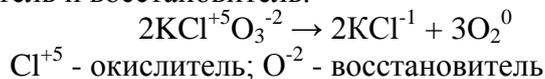
KI - восстановитель; MnO₂ - окислитель.

Сюда же относятся реакции между веществами, в которых атомы одного и того же элемента имеют разные степени окисления

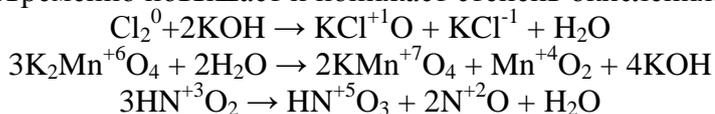


Внутримолекулярные окислительно-восстановительные реакции

Во внутримолекулярных реакциях окислитель и восстановитель находятся в одной и той же молекуле. Внутримолекулярные реакции протекают, как правило, при термическом разложении веществ, содержащих окислитель и восстановитель.



Самоокисление-самовосстановление - окислительно-восстановительная реакция, в которой один элемент одновременно повышает и понижает степень окисления.



4. 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:

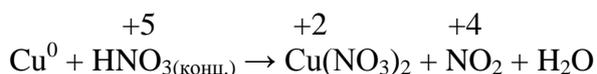
1. Записать схему реакции.
2. Проставить степени окисления над знаками элементов.
3. Выделить элементы, изменяющие степени окисления и определить число электронов, приобретенных окислителем и отдаваемых восстановителем.
4. Составить уравнения электронного баланса. Найти наименьшее общее кратное (НОК) 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.

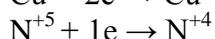
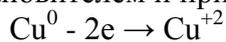
Пример. Расставить коэффициенты в уравнении



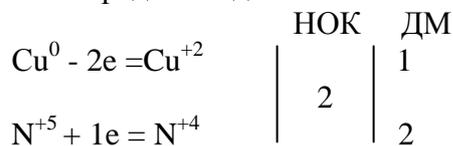
1. Проставить степени окисления над элементами, атомы которых их изменяют



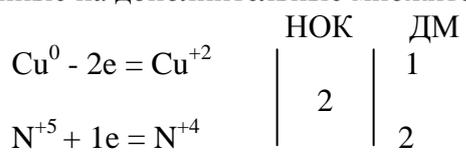
2. Составить уравнения электронного баланса. Определить число электронов, отдаваемых восстановителем и принимаемых окислителем



3. Найти наименьшее общее кратное (НОК) между числом отданных и принятых электронов. Определить дополнительные множители.

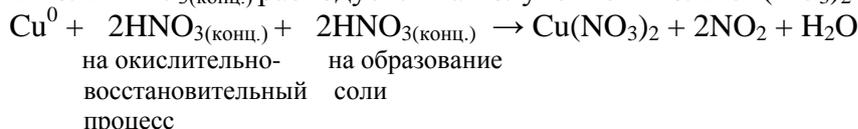


4. Сложить уравнения процессов окисления и восстановления, предварительно умноженные на дополнительные множители.

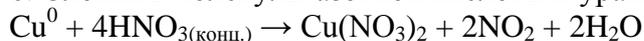


5. Коэффициенты, стоящие перед восстановителем и окислителем перенести в молекулярное уравнение. Проверить расходуется ли азотная кислота на другие процессы, не связанные с окислением и восстановлением.

2 моль $\text{HNO}_{3(\text{конц.})}$ расходуется на получение 1 моль $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$



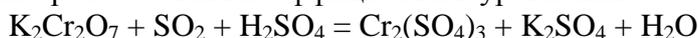
6. Сложить молекулы азотной кислоты и уравнять атомы водорода и кислорода.



Электронно-ионный баланс (метод полуреакций). Порядок составления уравнений окислительно-восстановительных реакций.

1. Составить ионную схему реакции, руководствуясь общими правилами составления ионных уравнений: сильные электролиты записать в виде ионов, а неэлектролиты, слабые электролиты, осадки и газы – в виде молекул; в ионную схему включать только те частицы, которые изменяют свое состояние, т.е. выполняют функцию окислителя или восстановителя.
2. Составить электронно-ионные уравнения полуреакций руководствуясь следующим: а) если продукт реакции содержит больше кислорода, чем исходное вещество, то расходуется либо вода – в нейтральных и кислых растворах, либо OH^- – в щелочных растворах; б) если продукт реакции содержит меньше кислорода, чем исходное вещество, то в кислой среде образуется вода, а в нейтральной и щелочной – ионы OH^- . Определить число принятых и отданных в каждой полуреакции электронов.
3. Найти наименьшее общее кратное между числом принятых и отданных электронов и определить дополнительные множители к каждой полуреакции.
4. Сложить электронно-ионные уравнения процессов восстановления и окисления, предварительно умноженные на найденные дополнительные множители.
5. По полученному ионному уравнению составить молекулярное уравнение.

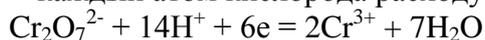
Пример: Расставить коэффициенты в уравнении



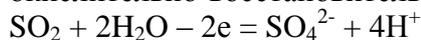
1. Ионная схема реакции:

$$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{SO}_2 + 2\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$$
2. а) Составить электронно-ионное уравнение для процесса восстановления. Ион $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ превращается в ион Cr^{3+} , т.е. получается продукт реакции, не содержащий кислорода. Так

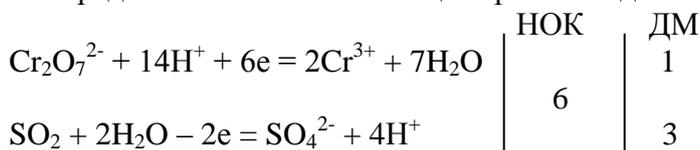
как реакция протекает в кислой среде, то вторым продуктом реакции будет вода. На каждый атом кислорода расходуется по два иона H^+ :



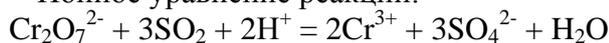
б) Составить электронно-ионное уравнение для процесса окисления. Получающийся ион (SO_4^{2-}) содержит больше кислорода, чем исходное вещество (SO_2). Следовательно, в процессе реакции окисления кислород потребляется. Так как реакция протекает в кислой среде, в окислительно-восстановительном процессе принимает участие вода:



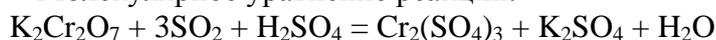
3. Определить наименьшее общее кратное и дополнительные множители:



4. Ионное уравнение реакции:



5. Молекулярное уравнение реакции:



5. ТИПИЧНЫЕ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ-ВОССТАНОВЛЕНИЯ.

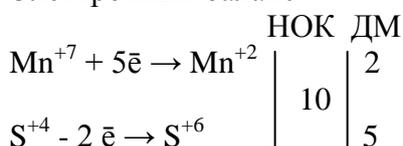
Реакции с участием перманганата калия в качестве окислителя.

При взаимодействии перманганата калия с восстановителем образуются различные продукты восстановления в зависимости от рН среды.

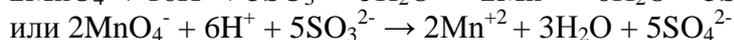
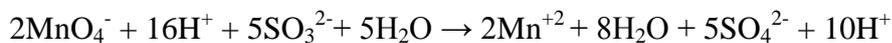
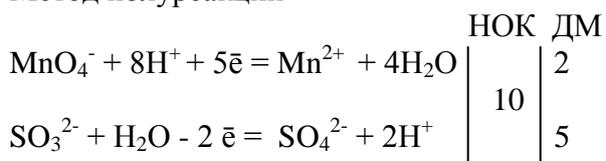
Реакции в кислой среде:



Электронный баланс

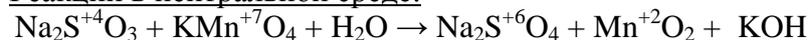


Метод полуреакций

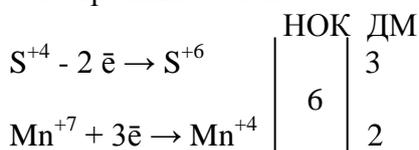


Фиолетовый раствор $KMnO_4$ обесцвечивается при добавлении раствора Na_2SO_3 .

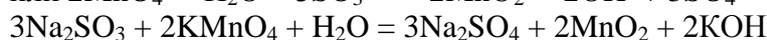
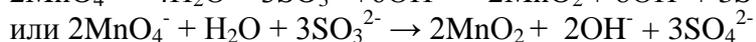
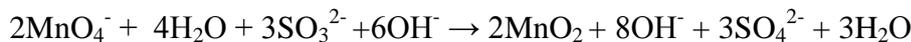
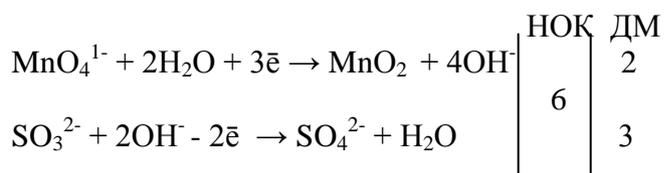
Реакции в нейтральной среде:



Электронный баланс

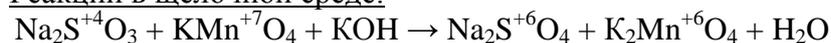


Метод полуреакций

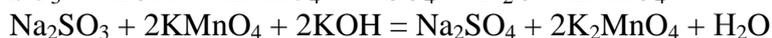
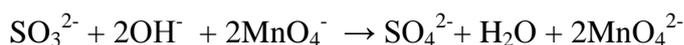
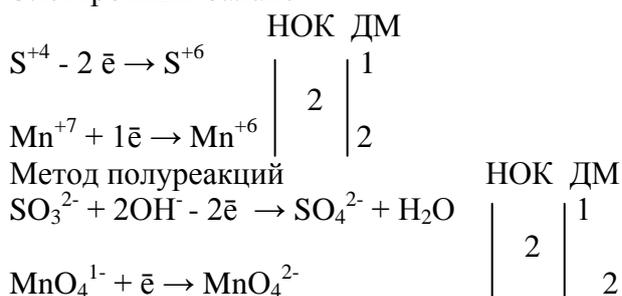


Фиолетовый раствор KMnO_4 после окончания реакции обесцвечивается и наблюдается выпадение бурого осадка.

Реакции в щелочной среде:

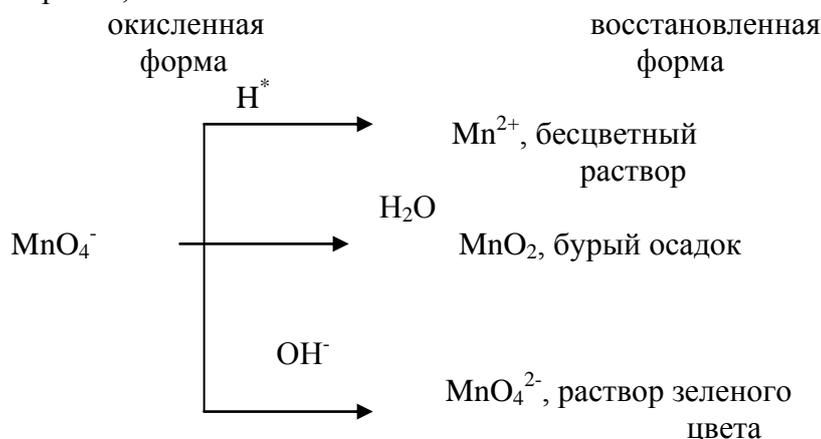


Электронный баланс



Фиолетовый раствор KMnO_4 превращается в зеленоватый раствор K_2MnO_4 .

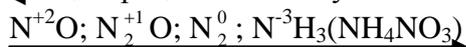
Таким образом,



Окислительные свойства разбавленной азотной кислоты

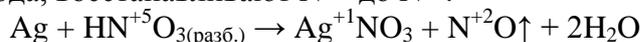
Окислителем в молекуле разбавленной азотной кислоты является N^{+5} , который в зависимости от концентрации HNO_3 и силы восстановителя (например, активности металла) принимает от 3 до 8 электронов, образуя:

концентрация кислоты увеличивается

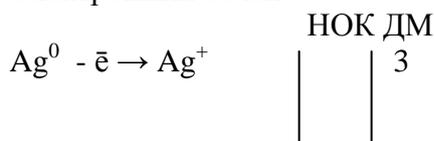


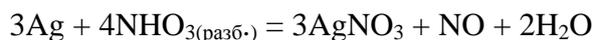
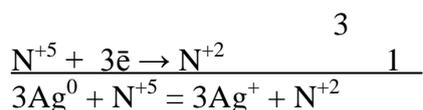
активность металла увеличивается

Малоактивные металлы, у которых $\varphi_{\text{Me}^{+n}/\text{Me}}^0 < 0$, стоящие в ряду напряжений после водорода, восстанавливают N^{+5} до N^{+2} .

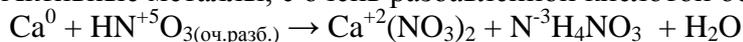


Электронный баланс:

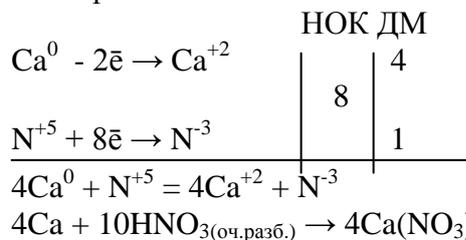




Активные металлы, с очень разбавленной кислотой образуют соль NH_4NO_3 .



Электронный баланс:



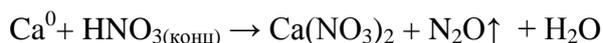
Окислительные свойства концентрированной азотной кислоты.

Окислителем в молекуле концентрированной азотной кислоты является N^{+5} , который в зависимости от активности металла принимает от 1 до 4 электронов. Образуя NO_2 , NO , N_2O . Алюминий, хром, железо, кобальт и никель "пассивируются" концентрированной азотной кислотой.

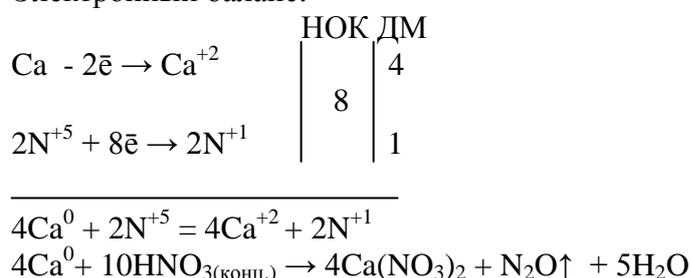
1. Малоактивные металлы, у которых $\varphi_{\text{Me}^{+n}/\text{Me}}^0 < 0$, стоящие в ряду напряжений после водорода восстанавливают N^{+5} до N^{+4} .

2. Металл средней активности $\varphi > -0,13 \text{ В}$ и $< -0,13 \text{ В}$ (т.е металлы, стоящие в ряду напряжения от Cr до Pb) восстанавливаются N^{+5} до N^{+2} .

3. Активный металл $\varphi_{\text{Me}^{+n}/\text{Me}}^0 \leq -0,76 \text{ В}$ (стоящий в ряду напряжений от Li до Zn) восстанавливает N^{+5} до N^{+1} .



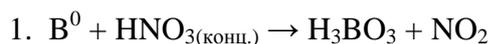
Электронный баланс:



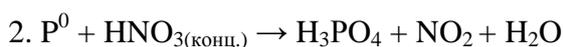
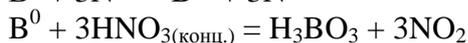
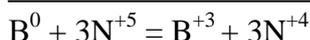
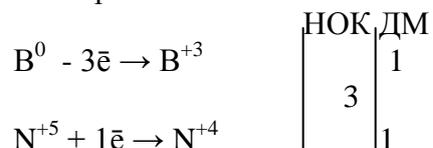
При взаимодействии концентрированной азотной кислоты с неметаллами выделяется NO_2 и образуется кислота, в которой неметалл проявляет высшую степень окисления.

Неметаллы	Кислоты
B	H_3BO_3
C	H_2CO_3
Si	H_2SiO_3
P	H_3PO_4
As	H_3AsO_4
S	H_2SO_4

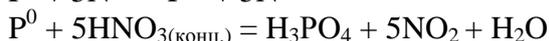
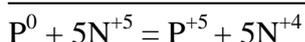
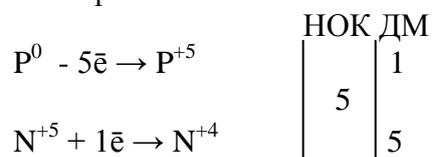
Se

H₂SeO₄

Электронный баланс:



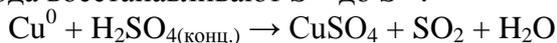
Электронный баланс:



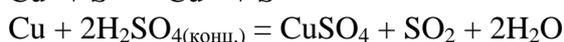
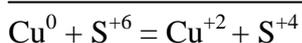
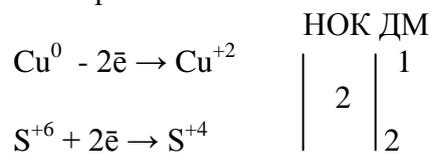
Окислительные свойства концентрированной серной кислоты.

Окислителем в молекуле концентрированной серной кислоты является S⁺⁶, который в зависимости от активности металла принимает от 2 до 8 электронов образуя SO₂, S, H₂S.

1. Малоактивные металлы, у которых $\varphi_{\text{Me}^{+n}/\text{Me}}^0 < 0$, стоящие в ряду напряжений после водорода восстанавливают S⁺⁶ до S⁺⁴.



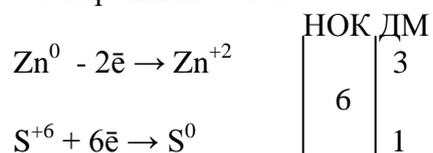
Электронный баланс:

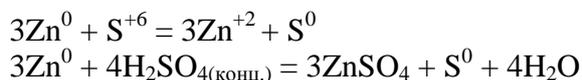


2. Металл средней активности $\varphi_{\text{Me}^{+n}/\text{Me}}^0 > -0,76 \text{ В}$ и $< -0,13 \text{ В}$ (т.е металлы, стоящие в ряду напряжения от Zn до Pb) восстанавливают S⁺⁶ до S⁰.

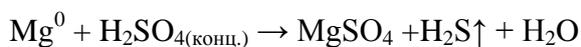


Электронный баланс:

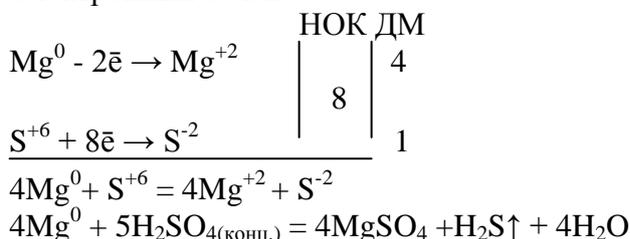




3. Активный металл $\varphi_{\text{Me}^{+n}/\text{Me}}^0 < -0,76 \text{ В}$ (стоящий в ряду напряжений от Li до Zn) восстанавливают S^{+6} до S^{-2} .



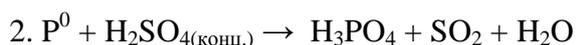
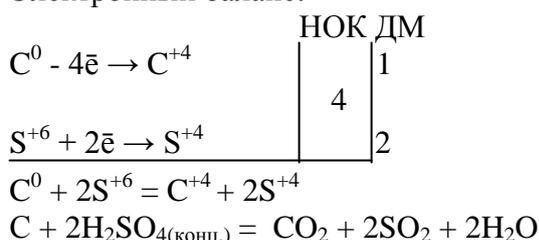
Электронный баланс:



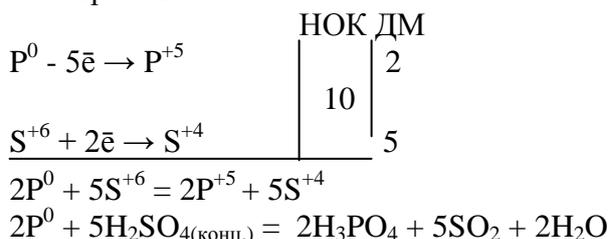
При взаимодействии концентрированной серной кислоты с неметаллами выделяется SO_2 и образуется кислота, в которой неметалл проявляет высшую степень окисления (см. взаимодействие конц. азотной кислоты с неметаллами).



Электронный баланс:



Электронный баланс:



6. 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 ($\text{Mn}^{+7} + 5e = \text{Mn}^{+2}$) Mn^{+7} присоединяет 5 электронов, поэтому $M_{\text{эк(KMnO}_4)} =$

$$\frac{M_{\text{KMnO}_4}}{n_e} = \frac{158}{5} = 31,60 \text{г / моль}$$

в нейтральной среде ($\text{Mn}^{+7} + 3e = \text{Mn}^{+4}$) Mn^{+7} присоединяет 3 электрона, поэтому

$$M_{\text{эк(KMnO}_4)} = \frac{M_{\text{KMnO}_4}}{n_e} = \frac{158}{3} = 52,67 \text{г / моль}$$

в щелочной среде ($\text{Mn}^{+7} + 1e = \text{Mn}^{+6}$) Mn^{+7} присоединяет 1 электрон, поэтому $M_{\text{эк(KMnO}_4)} =$

$$\frac{M_{\text{KMnO}_4}}{n_e} = \frac{158}{1} = 158 \text{г / моль}$$

7. НАПРАВЛЕНИЕ ПРОТЕКАНИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ.

Направление протекания окислительно-восстановительной реакции определяется значением энергии Гиббса. Если энергия Гиббса уменьшается, то реакция протекает в прямом направлении. Изменение энергии Гиббса окислительно-восстановительной реакции можно вычислить зная напряжение (ε) по формуле:

$$\Delta_r G(298\text{K}) = -zF\varepsilon^0$$

где: z - наименьшее общее кратное, в уравнениях электронного баланса или в ионно-электронных уравнениях.

F - постоянная Фарадея, 96500 Кл/моль

ε^0 - стандартное напряжение гальванического элемента, составленного окислительно-восстановительными системами, В.

$$\varepsilon^0 = \varphi_{\text{ок}}^0 - \varphi_{\text{вос}}^0$$

где $\varphi_{\text{ок}}^0$ - $\varphi_{\text{вос}}^0$ - стандартные электродные потенциалы окислителя и восстановителя (см. табл.).

$$\Delta_r G(298\text{K}) = -2,303RT \lg K, \text{ или } -zF\varepsilon^0 = -2,303RT \lg K, \lg K = \frac{zF\varepsilon^0}{2,303RT}$$

подставив значения $F = 96500$ Кл/моль, $R = 8,314$ Дж/мольК и $T = 298\text{K}$ получают формулы:

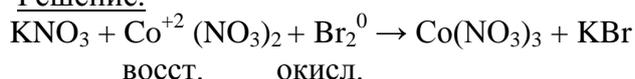
$$\lg K = \frac{z\varepsilon^0}{0,059} \quad K = 10^{\frac{z\varepsilon^0}{0,059}}$$

Пример. Уравнять реакцию. Указать окислитель и восстановитель:

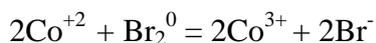


Определить направление протекания и константу равновесия реакции при стандартных условиях.

Решение.



	НОК	ДМ	φ^0 (табл. 1)
восст. $\text{Co}^{+2} - e = \text{Co}^{+3}$	2	2	+ 1,81 В
окисл. $\text{Br}_2^0 + 2e = 2\text{Br}^-$		1	- 1,07 В



Направление протекания реакции зависит от изменения энергии Гиббса реакции ($\Delta_r G^0(298\text{K})$):

если $\Delta_r G^0(298\text{K}) < 0$ - реакция протекает слева направо;

если $\Delta_r G^0(298\text{K}) > 0$ - реакция протекает справа налево.

$$\Delta_r G^0(298\text{K}) = -z \cdot F \cdot \varepsilon^0,$$

где z - наименьшее общее кратное (НОК) из числа отданных или принятых электронов;

F - 96500 Кл/моль;

ε^0 - напряжение ОВР, В.

$$\varepsilon^0 = \varphi_{ок}^0 - \varphi_{вос}^0$$

$$\varphi_{\text{Br}_2^0/2\text{Br}^-}^0 = 1,07 \text{ В}, \quad \varphi_{\text{Co}^{+3}/\text{Co}^{+2}}^0 = 1,81 \text{ В (табл.1)}$$

$$\varepsilon^0 = \varphi_{\text{Br}_2^0/2\text{Br}^-}^0 - \varphi_{\text{Co}^{+3}/\text{Co}^{+2}}^0 = 1,07 - 1,81 = -0,74 \text{ В}$$

$$\Delta_r G^0(298\text{K}) = -2 \cdot 96500 \cdot (-0,74) = 142820 \text{ Дж}$$

т.к. $\Delta_r G^0(298\text{K}) > 0$, то реакция протекает справа налево.

$$\lg K = \frac{z \cdot \varepsilon^0}{0,059} \quad K = 10^{\frac{z \cdot \varepsilon^0}{0,059}}$$

$$K = 10^{\frac{2 \cdot (-0,74)}{0,059}} = 10^{-25}$$

Ответ: $K = 10^{-25}$, $\Delta_r G^0(298\text{K}) = 142,82$ кДж реакция протекает справа налево; окислитель - Br_2 ; восстановитель - $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$.

2.12. Гальванические элементы. Коррозия металлов

1. Электродный потенциал, его измерение, стандартный электродный потенциал.
2. Ряд стандартных потенциалов металлических электродов. Зависимость значения электродного потенциала от концентрации и рН электролита.
3. Гальванические элементы (ГЭ), напряжение ГЭ. Современные ГЭ.
4. Аккумуляторы (щелочные и кислотные). Материалы анода и катода. Процессы, протекающие при зарядке и разрядке аккумуляторов.
5. Химическая коррозия металлов.
6. Электрохимическая коррозия металлов.
7. Показатели коррозии (весовой, объемный и глубинный).
8. Методы защиты металлов от коррозии.

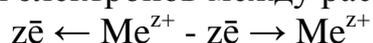
Электродный потенциал, его измерение. Стандартный Электродный потенциал.

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

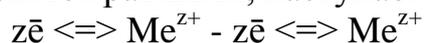
Таким образом, вследствие гидратации происходит частичное разделение ионов металла и электронов между раствором и металлом:



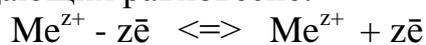
в металле на границе в растворе
металл-раствор

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 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.

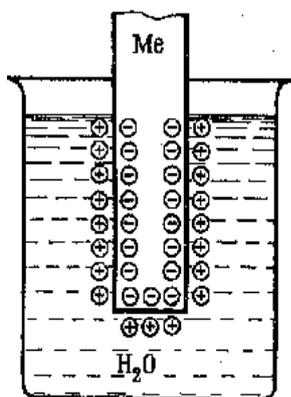


Рис. 1. Образование двойного электрического слоя при погружении металлического электрода в воду

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 SO_4^{2-} - отрицательно (рис. 2).

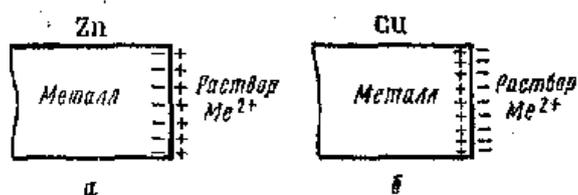


Рис. 2. Различные механизмы образования двойного электрического слоя при погружении металла в раствор собственной соли

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 pH 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 H_2SO_4 с активностью ионов водорода, равной единице (что соответствует примерно их концентрации, равной 1 моль/л). Через раствор при 298 К (25°C) под давлением 101,325 кПа пропускается газообразный водород (рис. 3), который поглощается платиной. Таким образом, поверхность платинового электрода фактически насыщена водородом.

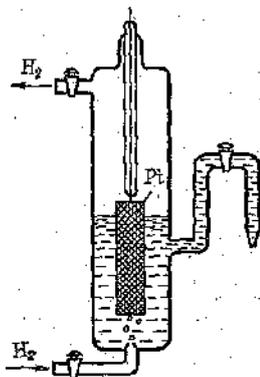


Рис. 3 Схема стандартного водородного электрода при $p_{H_2} = 10 \text{ кПа}$ и $\alpha_{H^+} = 1 \text{ моль/л}$

Молекула водорода в состоянии в этом состоянии распадается на атомы, которые ионизируются $H - e \rightarrow H^+$

Ионы H^+ переходят в раствор подобно ионами металла. Одновременно ионы H^+ из раствора, находящиеся у поверхности платины принимают электроны $H^+ - e \rightarrow H$

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** φ_{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.

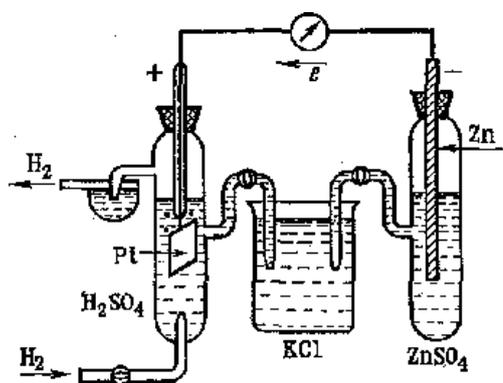
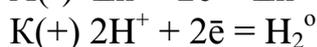
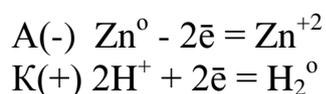
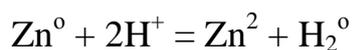


Рис. 4. Схема измерения стандартного электродного потенциала относительно водородного электрода

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 $(\varphi_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}^0)$.

Металлы, расположенные в порядке возрастания их стандартных электродных потенциалов, составляют их электрохимический ряд напряжений металлов (табл. 1).

Таблица 1

ЭЛЕКТРОД	ЭЛЕКТРОДНЫЙ ПРОЦЕСС	ПОТЕНЦИАЛ
Li^+ / Li	$\text{Li}^+ + 1\bar{e} \rightleftharpoons \text{Li}$	-3,02
K^+ / 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
Na^+ / 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
Fe^3 / Fe	$\text{Fe}^3 + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0,036
$2\text{H}^+ / \text{H}_2$	$2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{H}_2$	$\pm 0,000$
$\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$	$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0,34
$\text{Hg}^{2+} / \text{Hg}$	$\text{Hg}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Hg}$	+0,70
Hg^+ / Hg	$\text{Hg}^+ + 1\bar{e} \rightleftharpoons \text{Hg}$	+0,798
Ag^+ / 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
Au^+ / 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

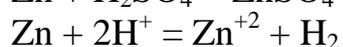
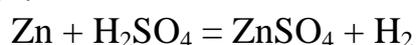
S/S^{2-}	$S + 2\bar{e} \rightleftharpoons S^{2-}$	- 0,51
$I_2/ 2I^-$	$I_2 + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2I^-$	+0,536
$Br_2/ 2Br^-$	$Br_2 + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2Br^-$	+1,06
$Cl_2/ 2Cl^-$	$Cl_2 + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2Cl^-$	+1,358

Ряд напряжений характеризуют следующие химические свойства

1. Чем меньше значение стандартного электродного потенциала металла ($\varphi_{Me^{Z+}/Me}^0$), тем более сильными восстановителями являются его ионы в низшей степени окисления.

2. Чем больше значение ($\varphi_{Me^{Z+}/Me}^0$), тем более сильным окислителем являются ионы в высшей степени окисления.

3. Металлы, имеющие отрицательные значения ($\varphi_{Me^{Z+}/Me}^0$), т.е. стоящие в ряду напряжений левее водорода, способны вытеснять его из разбавленных растворов кислот.



4. Металлы, имеющие положительное значение ($\varphi_{Me^{Z+}/Me}^0$), 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 ($\varphi_{Me^{Z+}/Me}^0$).

Приведенные в табл. 1 значения $\varphi_{Me^{Z+}/Me}^0$ относятся только к концентрациям ионов металлов ($C_{Me^{Z+}}$) равным 1 моль/л при температуре 298 К (25°C). При измерении этих условий изменяется величина, а иногда и знак электродного потенциала ($\varphi_{Me^{Z+}/Me}^0$).

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.

$$\varphi_{Me^{Z+}/Me} = \varphi_{Me^{Z+}/Me}^0 + \frac{RT}{zF} \ln C_{Me^{Z+}} \quad (1)$$

где $\varphi_{Me^{Z+}/Me}$ - электродный потенциал металла в растворе, содержащем катионы Me^{Z+} , в

$\varphi_{Me^{Z+}/Me}^0$ - 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;

α_1 - кажущаяся степень диссоциации.

Приближенные значения кажущейся степени диссоциации солей в зависимости от их концентрации приведены в таблице 2.

Таблица 2

Соли (приближенные значения, α_1 при 18⁰С)

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, $BaCl_2$)	0,75	0,87	0,95
$(A^+)_2B^{2-}$ (например, K_2SO_4)	0,75	0,87	0,95
$A^{2+}B^{2-}$ (например, $MgSO_4$)	0,40	0,65	0,85

Кислоты (приближенные значения α_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_2SO_4	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
 $C_{Al_2(SO_4)_3} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ 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

$$\varphi^0_{Al^{3+}/Al} = -1,67 \text{ В}$$

Записываем уравнение электродного процесса, протекающего на поверхности алюминиевого электрода в растворе своей соли:

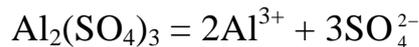


z - число электронов, участвующих в электродном процессе.

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

$$\varphi_{Zn^{2+}/Zn} = -0,86 \text{ В}$$

$C_{Zn^{2+}} - ?$

Откуда:

РЕШЕНИЕ

Электродный потенциал цинка рассчитываем по уравнению Нернста:

$$\varphi_{Zn^{2+}/Zn} = \varphi^0_{Zn^{2+}/Zn} + \frac{0,059}{z} \lg C_{Zn^{2+}}$$

$$\lg C_{Zn^{2+}} = \frac{(\varphi_{Zn^{2+}/Zn} - \varphi^0_{Zn^{2+}/Zn}) \cdot z}{0,059}$$

По таблице 9 [1] определяем стандартный электродный потенциал цинка

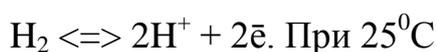
$$\varphi^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76 \text{ В}, z \text{ равно заряду иона цинка } Zn^{2+} (z = 2)$$

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:



$$\varphi_{2H^+/H_2} = \varphi_{2H^+/H_2}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[H^+]^2}{P_{H_2}}$$

Но так как $\varphi_{2H^+/H_2}^0 = 0$, то

$$\varphi_{2H^+/H_2} = \frac{0,059}{n} \lg \frac{[H^+]^2}{P_{H_2}} = 0,0591 \lg \frac{[H^+]^2}{P_{H_2}^{1/2}},$$

а при давлении водорода, равном 1 атм,

$$\varphi_{2H^+/H_2} = 0,0591 \lg [H^+]$$

Так как $pH = \lg [H^+]$ то $\varphi_{2H^+/H_2} = -0,059 \text{ pH}$

Например:

в нейтральной среде ($pH = 7$) $\varphi_{2H^+/H_2} = -0,059 \times 7 = -0,41 \text{ в}$

в кислой среде ($pH = 1$) $\varphi_{2H^+/H_2} = -0,059 \times 1 = -0,059 \text{ в}$

в щелочной среде ($pH = 10$) $\varphi_{2H^+/H_2} = -0,059 \times 10 = -0,59 \text{ в}$

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.

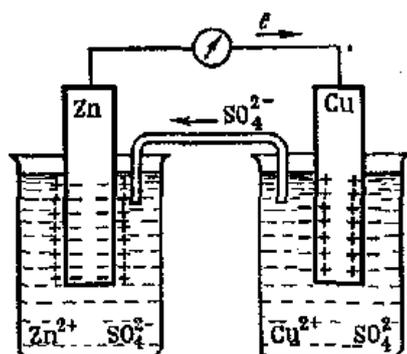


Рис. 5. Схема медно-цинкового гальванического элемента Даниэля—Якоби

Гальванический элемент состоит из двух электродов, каждый из которых опущен в сосуд с соответствующим раствором соли: цинковый электрод погружен в раствор соли $ZnSO_4$. Медный электрод погружен в раствор $CuSO_4$. Сосуды соединены электролитическим мостиком, заполненным концентрированным раствором электролита (например, $NaCl$, NH_4NO_3 или KNO_3), 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:



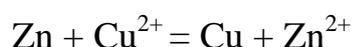
Процессы окисления в электрохимии получили название анодных процессов, а электроды, на которых идут процессы окисления, называют анодами;



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_4^{2-}) к аноду, катионов (Cu^{2+} , Zn^{2+}) 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 ε - напряжение гальванического элемента.

В то же время максимальная полезная работа $W_{м.р.}$, 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

$$\varepsilon_0 = -[\Delta G / (nF)]$$

	$[Zn]$	$+ \{Cu^{2+}\}_{ag}$	$= [Cu]$	$+ \{Zn^{2+}\}_{ag}$
ΔH_f^0 <small>$_{f,298 Дж / моль}$</small>	0,0	64,4	0	-152,4
S_{298}^0 <small>$_{298 Дж / мольК}$</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°C . $\Delta_r G^0 = -212,3 \cdot 10^3$ 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 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: (-)Zn / ZnSO₄ // H₂SO₄ / Pt(+) H⁺/1/2H₂

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 марганцово-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.

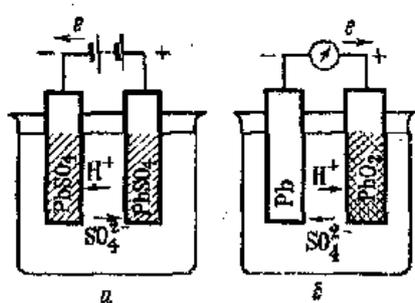


Рис. 6. Схема работы свинцового кислотного аккумулятора при заряде (а) и разряде (б)

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:

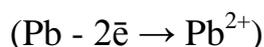
(-) Pb | H₂SO₄ | PbO₂ (+) с напряжением около 2 в (при 18⁰С в 20%-ый H₂SO₄
 $\varphi_{Pb^{2+}/Pb} = (-0,24)$, $\varphi_{Pb^{4+}/Pb^{2+}} = 1,786$ в, $E_{акк} = 1,78 - (-0,24) = 2,02$ в).

При разрядке аккумулятора на электродах протекают следующие реакции:

на катоде (+) $PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2\bar{e} = PbSO_4 + 2H_2O$



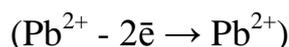
на аноде (-) $Pb + SO_4^{2-} - 2\bar{e} = PbSO_4$



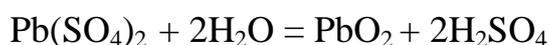
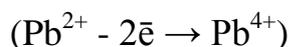
Вещества катода и анода превращаются в серноокислый свинец, а химическая энергия - в электрическую.

При зарядке аккумулятора на электродах протекают следующие реакции:

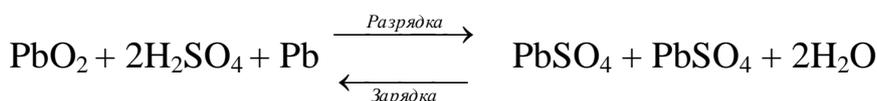
на катоде (-) $PbSO_4 + 2H^+ + 2\bar{e} = Pb + H_2SO_4$



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 φ_{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 40⁰С.

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 дм² поверхности пластин. Аккумулятор считают практически разряженным, если его напряжение на зажимах упало на 10% (от 2 в).

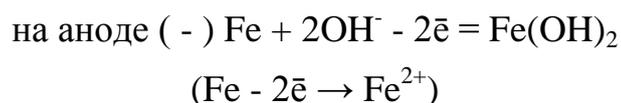
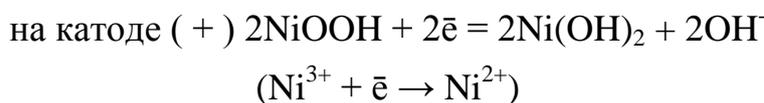
В щелочном аккумуляторе Эдиссона электродами служат порошкообразное железо и (гидрат окиси никеля, который частично дегидратируется до NiOOH), в качестве электролита берут 21%-ный раствор КОН:



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.

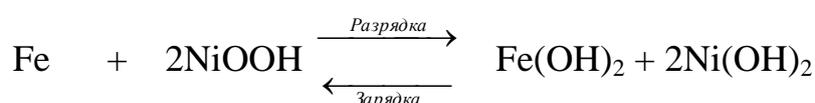
При разрядке на электродах протекают следующие процессы:



Напряжение щелочного аккумулятора равна 1,33 - 1,40 в.

При зарядке на катоде железо из гидрата закиси восстанавливается до металлического; на аноде Ni²⁺ окисляется до Ni³⁺. 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

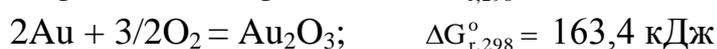
Коррозией называется процесс самопроизвольного разрушения металлов под действием окружающей среды. При этом металл из свободного состояния переходит в химически связанное.

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 кислородом¹. 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.

Химическая коррозия - 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 точке поверхности металла.

Электрохимическая коррозия - 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.

Газовая коррозия протекает в окислительной газовой среде в условиях, исключающих образование на поверхности металла слоя конденсированной влаги.

Жидкостная коррозия 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 Δm – масса металла, превратившегося в продукт коррозии, г;

S - площадь поверхности, m^2 ;

τ - время коррозии, (ч, год).

Применяется только для характеристики равномерной коррозии.

Глубинный показатель коррозии, Π -глубина проникновения коррозии в металл в единицу времени

$$\Pi = \frac{\delta}{\tau} \text{ (мм/год)}$$

где δ - глубина проникновения коррозии в металл, мм;

τ - 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, $см^3$;

S - площадь поверхности металла, m^2 ;

τ - время коррозии, ч.

Весовой K и глубинный Π 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, $г/м^2ч$;

ρ - плотность металла, $г/см^3$;

8760- число часов в году.

Объемный показатель коррозии K_v связан с весовым показателем коррозии K_m следующим уравнением:

$$K_v = \frac{K_m}{M_{эк}(Me)} \cdot V_{эк(газа)} \text{ (см}^3\text{/м}^2\text{ч)}$$

где K_m - весовой показатель коррозии, г/м²ч;

$V_{\text{эк(газа)}}$ - эквивалентный объем газа, см³/моль;

$M_{\text{эк(Ме)}}$ - 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 I. 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/см³.

Решение.

Рассчитываем весовой показатель коррозии K по уравнению (3)

$$K_m = \frac{\Delta m}{S \cdot \tau}$$

Изменение массы образца при коррозии

$$\Delta m = m_0 - m_1 = 4,053 - 4,0189 = 0,0341 \text{ г.}$$

$$S = 2ab + c(2a + 2b) = 2 \cdot 5 \cdot 3 + 0,1(2 \cdot 5 + 2 \cdot 3) = 31,6 \text{ см}^2 = 0,00316 \text{ м}^2.$$

Время коррозии

$$\tau = 24 \times 8 = 192 \text{ ч.}$$

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/см³.

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 $V_{\text{эк}}(\text{H}_2) = 11200$ см³/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 - ΔG_r° . 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.

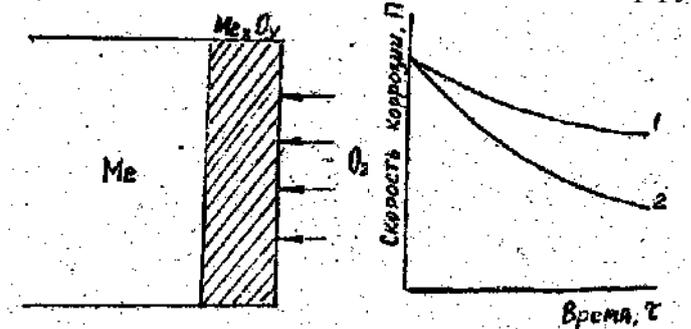


Рис. 7. Схема образования слоя оксида на поверхности металла

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 - α , характеризующего сплошность пленки.

$$\alpha = \frac{v_{\text{окс}}}{v_{\text{ме}}}$$

где $v_{\text{окс}}$ - молярный объем оксида металла, см³/моль;
 $v_{\text{ме}}$ - молярный объем металла, см³/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 с большой величиной α (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 O^{2-} через оксидный слой к поверхности раздела металл - оксид или диффузией ионов металла Me^{z+} через оксидный слой к внешней его поверхности.

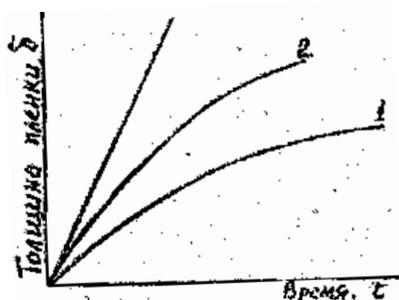


Рис. 9.

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 δ_1 - толщина оксидного слоя; τ – 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 пленка 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

А н о д н ы е п р о ц е с с ы. 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

$$\varphi_{\text{ан}} = \varphi_{\text{Me}^{Z+}/\text{Me}}$$

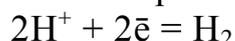
К а т о д н ы е п р о ц е с с ы. За счет перетекания свободных электронов с анодных участков к катодным происходит их поляризация. При восстановлении на катодных участках различных окислителей из раствора происходит деполяризация этих участков. Деполяризация катодных участков может осуществляться по 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 **к о р р о з и е й м е т а л л о в с в о д о р о д н о й д е п о л я р и з а ц и е й.**

Согласно уравнению (17) самопроизвольное протекание коррозии с водородной деполяризацией возможно только при условии

$$\varphi_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}} < \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2}$$

Величина электродного потенциала водорода зависит от кислотности и парциального давления водорода и может быть рассчитана по уравнению

$$\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,0591g \frac{C_{\text{H}^+}}{P_{\text{H}_2}^{1/2}}$$

где C_{H^+} - молярная концентрация ионов водорода в растворе, моль/л;

P_{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 депполяризации происходит в растворах кислот, а для активных металлов с низким значением электродного потенциала и в воде.

Рассмотрим схему электрохимической коррозии с водородной депполяризацией..

П р и м е р. Составить схему коррозии технического железа в серной кислоте в отсутствии кислорода (рис.10).

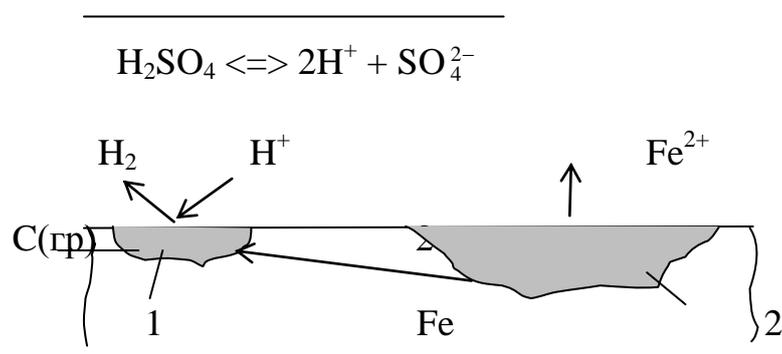


Рис.10. Схема электрохимической коррозии с водородной депполяризацией.

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:

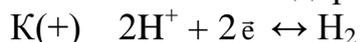


При работе такого элемента на анодных участках происходит окисление железа:

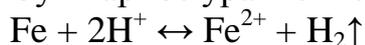


Ионы железа будут переходить в раствор. Железо начнет разрушаться. Электроны будут перетекать от анодных участков к катодным, поляризуя их

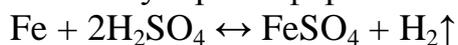
отрицательно. На катодных участках, будет происходить восстановление окислителя – ионов водорода – деполяризация катодных участков.



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 φ_{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 φ_{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 $\varphi_{\text{Me}^{2+}/\text{Me}}$ 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.

Пример 1. Составить схему коррозии железа, частично покрытого оловом, погруженного в воду ($\text{pH} = 7$), находящуюся в контакте с воздухом (рис.11).

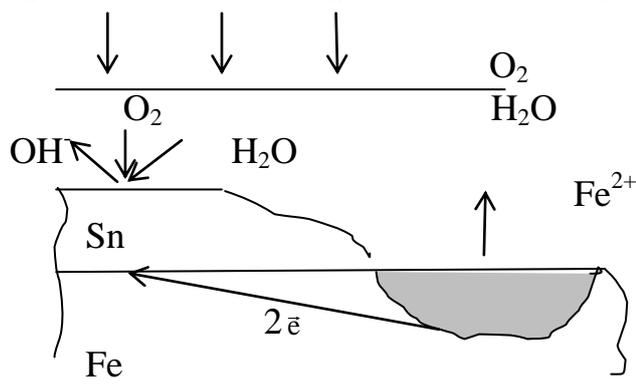
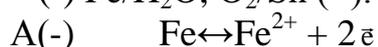


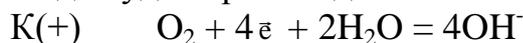
Рис. 11. Схема электрохимической коррозии с кислородной деполяризацией в нейтральной среде.

Решение. При контакте железа с оловом образуется короткозамкнутый гальванический элемент, в котором железо, как более активный металл ($\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}$), будет являться анодом, а олово, как менее активный металл ($\varphi_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0 = -0,14 \text{ В}$), будет являться катодом. Электролитом является вода. Схему коррозионного гальванического элемента можно записать в виде

(-) Fe/H₂O, O₂/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.

Пример 2. Составить схему коррозии железа, частично покрытого цинком, погруженного в раствор серной кислоты, находящейся в контакте с воздухом (рис.12).

Решение. 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.

(-) Zn/H₂SO₄, O₂/Fe (+)

Тогда на электродах будут протекать следующие процессы:

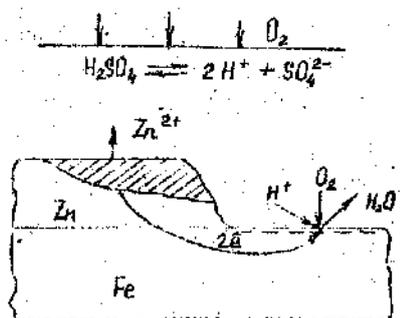
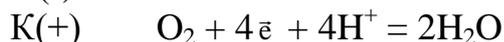
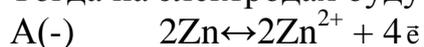


Рис. 12. Схема электрохимической коррозии с кислородной депполяризацией в кислой среде

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. Л е г и р о в а н и е м е т а л л о в - введение в защищаемый металл в процессе его получения легирующих элементов - хрома, никеля, вольфрама к другим, приводящее к получению сплавов с высокой коррозионной стойкостью. Антикоррозионное 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 $NiCr_2O_4$ и $FeCr_2O_4$, 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° .

И з о л я ц и я м е т а л л о в о т о к р у ж а ю щ е й с р е д ы - создание на поверхности защищаемого металла органических, неорганических или металлических заданных слоев.

К о р г а н и ч е с к и м 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 н е о р г а н и ч е с к и м 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_3O_4 . Этот процесс называют "воронением". При электрохимическом оксидировании защищаемую деталь помещают в электролизную ванну с окисляющим электролитом, содержащим ионы SO_4^{2-} , $Cr_2O_7^{2-}$ 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.

Ф о с ф а т н ы е покрытия на стали (фосфотирование) получают путем обработки ее растворами ортофосфорной кислоты и гидрофосфатов цинка или марганца ($H_3PO_4 + ZnHPO_4$). 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.

М е т а л л и ч е с к и е 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 к а т о д н ы м покрытиям относятся покрытия, металл которых имеет более положительное значение стандартного электродного потенциала, чем потенциал защищаемого металла. Например, покрытия железа ($\phi_{Fe^{2+}/Fe} = -0,44V$), оловом ($\phi_{Sn^{2+}/Sn} = -0,15V$), медью ($\phi_{Cu^{2+}/Cu} = +0,34V$) 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).

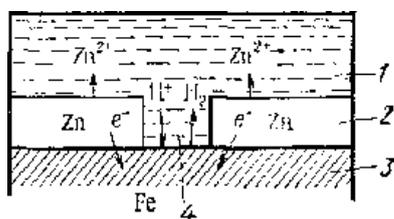


Рис. 14. Схема коррозии металла в кислом растворе при нарушении анодного покрытия: 1 — раствор; 2 — покрытие; 3 — основной металл; 4 — пора

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.

П л а к и р о в а н и е - нанесение на защищаемый металл слоя защитного металла путем совместной прокатки обоих металлов, метод применим в основном для листового металла.

Э л е к т р о х и м и ч е с к и е методы нанесения покрытия основаны на электролизе. Изделие, на которое наносится покрытие, является катодом, плотность и толщина защитной пленки определяется составом электролита и режимом электролиза. Применяется при хромировании, никелировании, цинковании и других процессах.

О б р а б о т к а а г р е с с и в н о й 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 дициклогексиламина.

Э л е к т р о х и м и ч е с к а я з а щ и т а заключается в создании на поверхности защищаемого металла отрицательного потенциала.

П р о т е к т о р н а я а н о д н а я з а щ и т а 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.

Э л е к т р о з а щ и т а (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.

2.13. Электролиз растворов и расплавов.

В машиностроении, приборостроении, металлургии, в химической промышленности и др. отраслях техники широко применяют процессы электролиза. В основу всех используемых процессов положены катодные и анодные реакции. Катодные реакции, протекающие с выделением водорода, используют для обезжиривания поверхностей металлических изделий и снятия жидкостных пленок. Катодные реакции с выделением металлов применяют в гальванопластике, гальваностегии, при формовании изделий, восстановлении размеров деталей.

Анодные реакции используют при электрохимическом полировании, травлении, сверлении, фрезеровании, шлифовании и заточке инструмента, а так же при оксидировании поверхностей металлических изделий для декоративных целей (оксидирование стали, алюминия, титана, медных сплавов).

1. Последовательность электродных процессов.

Электролизом называют процессы, происходящие на электродах под действием электрического тока, подаваемого от внешнего источника тока. Ячейка для электролиза, называемая электролизером, состоит из двух электродов и электролита. Электрод, на котором протекает реакция окисления (анод), подключен к положительному полюсу источника тока. Электрод, на котором идет реакция восстановления (катод), подключен к отрицательному полюсу внешнего источника тока (рис.1).

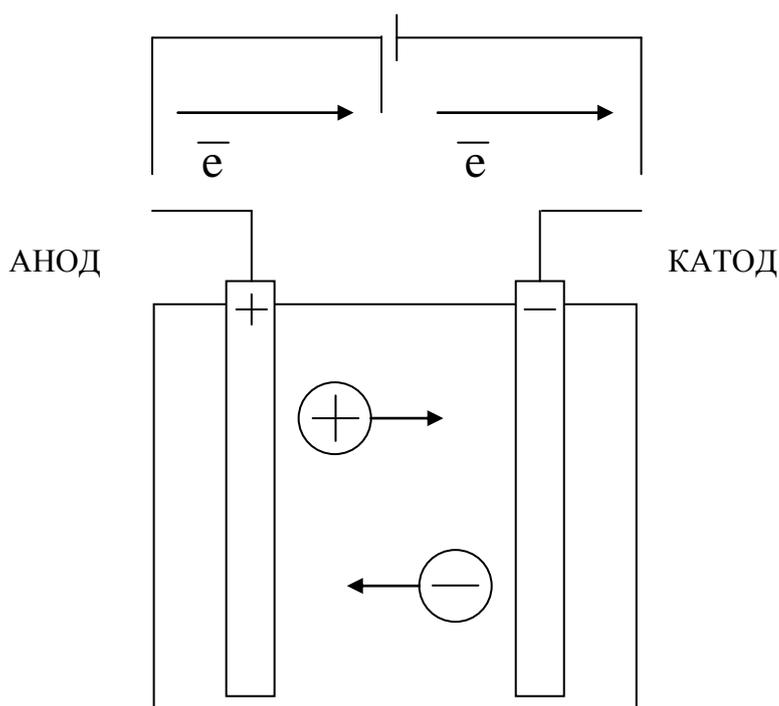


Рис.1 Схема установки для электролиза

Электролизу могут подвергаться как растворы, так и расплавы электролитов. Различают электролиз с инертными электродами, т.е. электродами не принимающими участия в процессе и растворимыми (обычно анодом) электродами. Первые изготавливаются из угля, графита, платины; вторые – из меди, серебра, цинка, кадмия, никеля и др. металлов. Растворимые аноды в процессе электролиза переходят в раствор в виде ионов, т.е. разрушаются. Для того чтобы определить, какой процесс преимущественно протекает на катоде или аноде, необходимо знать окислительно-восстановительные потенциалы в заданных условиях всех возможных процессов восстановления и окисления. На катоде преимущественно протекает процесс восстановления, для которого в условиях электролиза окислительно-восстановительный потенциал наибольший. На аноде протекает процесс окисления, для которого окислительно-восстановительный потенциал наименьший. При электролизе водных растворов необходимо учитывать возможность восстановления и окисления молекул воды, а при электролизе с растворимым анодом возможность окисления (растворения) материала анода. Электролиз – гетерогенный процесс, в котором все электрохимические реакции протекают на границе раздела фаз электрод-электролит. Электролиз зависит от следующих факторов: от материала электродов и характера их поверхности; плотности тока и температуры; агрегатного состояния веществ, выделяющихся на электродах; состава электролита.

Окислительно-восстановительное действие электрического тока может быть во много раз сильнее действия химических окислителей и восстановителей. Меняя напряжение на электродах, можно создать почти любой силы окислители и восстановители, которыми являются электроды электролизера. Известно, что ни один самый сильный химический окислитель не может отнять у фторид-иона его электрон. Но это осуществимо при электролизе расплава соли NaF или CaF₂.

Рассмотрим электродные реакции на примере электролиза расплава хлорида натрия. При плавлении происходит термическая диссоциация соли: $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$

Если погрузить в расплавленную соль два графитовых электрода и подключить их к полюсам внешнего источника тока, то в электролите начнется направленное движение ионов и на электродах будут протекать следующие реакции:



Алюминий получают электролизом раствора оксида алюминия в расплавленном криолите Na₃AlF₆ с добавкой CaF₂ (параметры процесса: T=950-980⁰C; U=5-8A;J=80000A. Алюминий в расплаве криолита диссоциирует на ионы: $\text{Al}_2\text{O}_3 = 2\text{Al}^{3+} + 3\text{O}^{2-}$ При прохождении тока на катоде выделяется алюминий, а на аноде – атомарный кислород

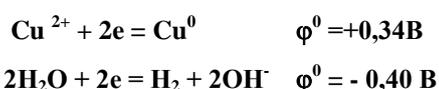


Выделяющийся кислород окисляет угольный анод : $\text{C} + \text{O}_2 = \text{C O}_2$

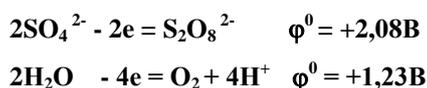
Более сложные процессы протекают при электролизе водных растворов электролитов.

Рассмотрим электролиз раствора CuSO₄ с инертными электродами.

На катоде возможны процессы:



На аноде возможны процессы:



Сопоставляя значения φ^0 для приведенных процессов можно сделать вывод о том, что на катоде протекает процесс восстановления меди, а на аноде – окисление молекул воды с выделением кислорода. Рассматривая процессы электролиза в первом приближении можно пользоваться следующим правилом для установления катодной и анодной электродных реакций.

Таблица 1

Катодные процессы

Электродный потенциал процесса восстановления	$\varphi^0 \text{ Me} / \text{Me}^{n+} > 0$	$\varphi^0 \text{ Me} / \text{Me}^{n+} = 0 \dots -1,4\text{В}$	$\varphi^0 \text{ Me} / \text{Me}^{n+} < -1,4\text{В}$
Группы металлов	Au, Pt, Hg, Ag, Cu, Bi, Sb	Pb, Sn, Ni, Co, Cd, Fe, Cr, Zn, Mn	Ti, Al, Mg, Na, Ca, Sr, Ba, K, Rb, Li
Катодный процесс	$\text{Me}^{n+} + ne = \text{Me}$	$\text{Me}^{n+} + ne = \text{Me}$ $2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	$2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$
Описание процесса	Восстанавливаются только ионы металла Me^{n+}	Одновременно восстанавливаются только ионы металла Me^{n+} и молекулы воды	Восстанавливаются только молекулы воды, ионы металла не восстанавливаются

Следовательно, чем левее стоит металл в ряду стандартных электродных потенциалов (ряд напряжений), тем труднее выделить этот металл электролизом водного раствора. Если к раствору, содержащему несколько катионов приложить постепенно возрастающее напряжение, то электролиз начнется тогда, когда достигается потенциал осаждения катиона с самым высоким электродным потенциалом. Так, при электролизе раствора, содержащего ионы цинка ($\varphi^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76\text{В}$) и меди ($\varphi^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,34\text{В}$), на катоде вначале выделяется медь, и лишь после того, как почти все ионы меди разрядятся, начнет выделяться цинк.

Таблица 2

Анодные процессы

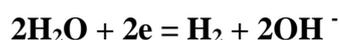
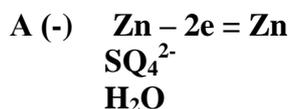
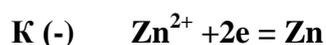
Вид анода	Инертный анод (С, Pt и др.)		Растворимый (металлический) анод
Электродный потенциал процесса окисления	$\varphi^0_{\text{A/A}^{n-}} \leq +1,5\text{В}$	$\varphi^0_{\text{A/A}^{n-}} > +1,5\text{В}$	$\varphi^0_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} > -1,4\text{В}$
Вид анионов	Анионы бескислородных кислот: Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} и др.	Анионы кислородсодержащих кислот: SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} и др.	—
Анодный процесс	$\text{A}^{n-} - ne = \text{A}$	$2\text{H}_2\text{O} - 4e = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$ ($\text{pH} \leq 7$) $4\text{OH}^- - 4e = \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{pH} > 7$)	$\text{Me} - ne = \text{Me}^{n+}$
Описание процесса	Окисляются только анионы бескислородных кислот	Окисляются только молекулы воды ($\text{pH} \leq 7$) или OH^- - ионы ($\text{pH} > 7$). Анионы кислородсодержащих кислот не окисляются.	Окисляется только металл анода.

Если в растворе содержатся несколько анионов, то в первую очередь разряжается анион, характеризующийся самым низким значением потенциала (или самым высоким отрицательным значением электродного потенциала реакции, проходящей на аноде).

Рассмотрим электролиз водного раствора ZnSO_4 с растворимым цинковым анодом.



На катоде выделяется цинк и водород На аноде растворяется цинк.



2. Поляризация электродов. Перенапряжение. Потенциал разложения.

Реальные электрохимические процессы при электролизе существенно отличаются от равновесных, так как проходящий через систему электрический ток вызывает изменения в двойном электрическом слое. Эти изменения являются следствием отставания электродных процессов, т.е. процессов переноса зарядов через границу раздела электрод-электролит и перетока электронов по металлическому проводнику от анода к катоду.

Явление перестройки двойного электрического слоя называется **поляризацией**. Количественно поляризация для анодных и катодных процессов определяется как разность потенциала электрода под током и равновесного потенциала этого электрода:

$$\Delta\varphi (\text{А}) = \varphi_{\text{i}} (\text{А}) - \varphi_{\text{р}} (\text{А}), \quad \Delta\varphi (\text{К}) = \varphi_{\text{i}} (\text{К}) - \varphi_{\text{р}} (\text{К}).$$

Для анодных процессов поляризация положительна, а для катодных – отрицательна. Вследствие катодной поляризации потенциал катода становится более отрицательным, а из-за анодной поляризации потенциал анода становится более положительным. Поляризация зависит от многих факторов и прежде всего от плотности тока. Плотностью тока называется отношение силы тока к площади поверхности электрода :

$$i = I/S,$$

где I – сила тока, А; S – площадь поверхности электрода, см^2 .

Если причиной поляризации является замедленность непосредственного переноса заряда через границу раздела фаз, то она называется электрохимической. В этом случае зависимость поляризации от небольших плотностей тока описывается уравнением :

$$\pm \Delta\varphi = Ki,$$

где K – постоянная, зависящая от природы и состояния поверхности электродов, температуры и др. факторов, i – плотность тока.

При больших плотностях тока зависимость поляризации от плотности тока описывается уравнением Таффеля:

$$\pm \Delta\varphi = a + b \lg i,$$

где a – постоянная, зависящая от природы и состояния поверхности электрода, температуры, b – постоянная, связанная с механизмом возникновения поляризации.

Постоянная b для всех металлов близка к 0,12. В кислых растворах при $i = 1 \text{ а/см}^2$ a имеет следующие значения:

Таблица 3

Значения постоянных a и b

платина	0,1	олово	1,2
железо	0,7	цинк	1,24
медь	0,87	свинец	1,56

Графически поляризационная кривая для больших плотностей тока имеет вид :

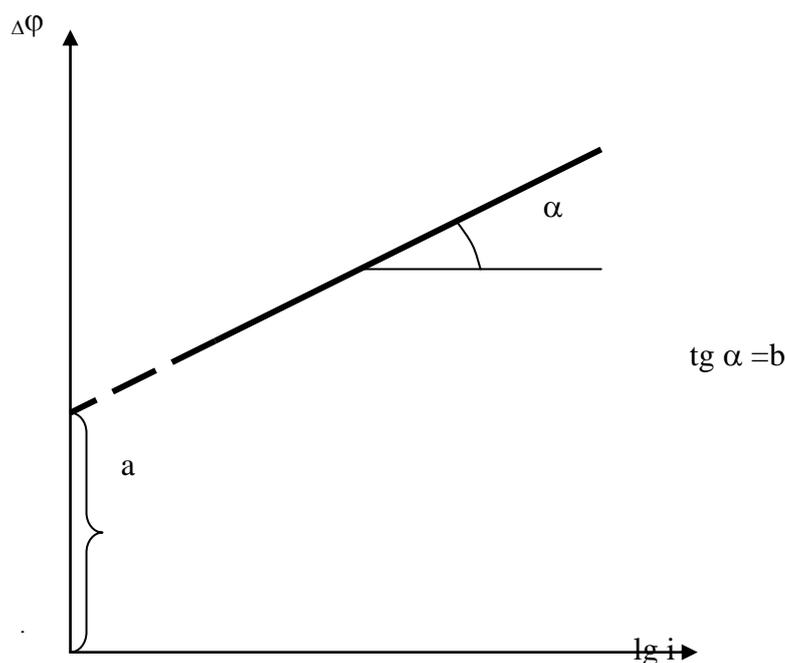


Рис.2

Поляризационная кривая

Графическую зависимость потенциала от плотности тока называют поляризационной кривой. В полулогарифмических координатах из поляризационной кривой можно найти постоянные **a** и **b**.

Если причиной поляризации является замедление подвода реагентов к электроду или отвода продуктов реакции от электрода, то поляризация называется концентрационной. Зависимость поляризации от плотности тока в этом случае определяется по формуле:

$$\pm \Delta \varphi = \frac{RT}{zF} \ln (1 - i/i_{\text{пр}}),$$

где $i_{\text{пр}}$ – предельная плотность диффузионного тока.

Концентрационная поляризация – возникает за счет неодинакового изменения концентраций веществ в тонком слое раствора, прилежащего к поверхности электродов. Например, при электролизе раствора AgNO_3 с серебряными электродами концентрация электролита в катодном пространстве уменьшается, а в анодном увеличивается, что приводит к возникновению концентрационного элемента, напряжение которого направлено против рабочей разности потенциалов. Кроме того, благодаря адсорбции или осаждению на электродах продуктов электролиза химическая природа поверхности электродов в той или иной степени изменяется. В электролизере возникает гальваническая цепь, так называемое поляризационное напряжение, направленное противоположно рабочему току, вследствие чего сила последнего уменьшается, а следовательно, затрудняется и работа электролизера. Иногда продукты электролиза образуют на поверхности электрода пленку труднорастворимого вещества (пленочная поляризация).

В связи с поляризацией необходимо дополнительное повышение напряжения на клеммах электролизера, чтобы он работал бесперебойно. Вот почему на практике всегда принимают меры для деполяризации, т. е. уменьшения или почти полного устранения поляризации.

Для устранения химической поляризации в качестве деполяризаторов используют соединения, взаимодействующие с веществами, адсорбируемыми электродами и, следовательно, вызывающими поляризацию. В случае концентрационной поляризации используют по возможности невысокую плотность тока, что обуславливает не слишком интенсивное протекание процесса электролиза, а это уменьшает опасность возникновения концентрационной поляризации. Концентрационную поляризацию можно также снизить энергичным перемешиванием электролита.

При электролизе поляризация приводит к тому, что чем больше сила тока, проходящего через электролизер, тем выше реальная разность потенциалов, необходимая для ведения электролиза и тем ниже коэффициент полезного действия электролиза.

Для того чтобы протекал процесс электролиза, разность потенциалов, приложенная к электродам, должна быть не меньше некоторой определенной величины, характерной для этого процесса.

Наименьшая разность потенциалов, необходимая для проведения данного процесса электролиза, называется потенциалом разложения или напряжением разложения. Эта величина обычно выражается в вольтах и равна напряжению элемента, построенного на продуктах электролиза.

Потенциалы разложения находят опытным путем. Потенциалы разложения простых веществ (H_2 , HBr , HCl) почти совпадают с их стандартными потенциалами. Менее отчетливо это совпадение наблюдается в более сложных случаях.

Как указано выше, процессы, протекающие в гальванических элементах и при электролизе, являются окислительно-восстановительными. Но процессы электролиза в принципе обратны процессам работы соответствующих гальванических элементов. Следовательно, для проведения электролиза теоретически напряжение должно быть равно напряжению гальванического элемента,

но иметь противоположное направление. Так, например, напряжение гальванического элемента $(-)\text{Ni}/\text{Ni}^{2+} // 2\text{Cl}^-/\text{Cl}_2(+)$, возникающего при электролизе соли NiCl_2 , равно:

$$E^0 = \varphi_{2\text{Cl}^-/\text{Cl}_2}^0 - \varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = 1,36 + 0,25 = 1,61\text{В}$$

Данной величине теоретически равен и потенциал разложения соли. Однако фактически величина потенциала разложения соли NiCl_2 равна несколько большей величине, а именно 1,85 В. **Разность между опытным (экспериментальным) и теоретическим значением потенциала разложения и есть перенапряжение (η).** Иначе, перенапряжением называют разность между потенциалом разложения, действительно необходимым для протекания электролиза в данной электрохимической системе, и напряжением гальванического элемента, отвечающего этой системе. В приведенном нами примере оно равняется:

$$\eta = 1,85 - 1,61 = 0,24\text{В.}$$

Катодное перенапряжение можно рассматривать как дополнительное напряжение, прикладываемое к катоду (при этом происходит смещение потенциала катода далее в отрицательную сторону), а анодное – к аноду (при этом потенциал анода также смещается далее в положительную сторону). Перенапряжение для катодных реакций, сопровождающихся выделением металлов, обычно близко к нулю. Исключениями являются железо ($\eta = 0,24\text{В}$) и никель ($\eta = 0,23\text{В}$). При выделении на катоде водорода перенапряжение может достигнуть значительных величин. Например, при электролизе кислых растворов солей цинка на цинковом катоде должен был бы выделяться водород, но величина катодного перенапряжения на цинке порядка 0,7В, что близко к стандартному электродному потенциалу цинка (-0,76В), для которого перенапряжение практически равно нулю. Это приводит к совместному выделению на катоде водорода и цинка

Особое практическое значение имеет перенапряжение водорода и кислорода.

Таблица.4.

Перенапряжение водорода и кислорода на некоторых электродах

Электрод	Перенапряжение водорода, в	Электрод	Перенапряжение кислорода, в
Палладий	0	Никель	+0,12
Золото	-0,02	Кобальт	+0,13
Платина	-0,08	Платина	+0,44
Серебро	-0,10	Железо	+0,24
Никель	-0,14	Медь	+0,30
Графит	-0,14	Свинец	+0,40
Железо	-0,17	Серебро	+0,42
Медь	-0,19	Палладий	+0,42
Кадмий	-0,39	Платина (чернь)	+0,24
Свинец	-0,40	Золото	+0,52
Цинк	-0,48		
Ртуть	-0,57		

Перенапряжение зависит от нескольких факторов, лимитирующих скорость электродных реакций. Быстрые электродные реакции при данной плотности тока идут при потенциалах, близких к термодинамическим, а следовательно, при малом перенапряжении. Для медленных реакций характерно высокое перенапряжение. Скорости электродных реакций, а значит, и перенапряжение зависят от концентрации реагентов, температуры, растворителя, материала

электрода, способа и скорости переноса массы, плотности тока. Наибольшее влияние на процесс электролиза оказывает концентрационное перенапряжение.

Концентрационное перенапряжение обуславливается тем, что при прохождении тока изменяется концентрация реагирующего иона на поверхности электрода, поскольку в этой области расходуются электроактивные вещества и образуются продукты реакции. Рассмотрим восстановление Cu^{2+} на медном электроде. Вначале концентрация Cu^{2+} в растворе равна 1М. В отсутствие тока в цепи потенциал медного электрода близок к стандартному потенциалу пары Cu/Cu^{2+} , т.е. $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,34 \text{ В}$. По мере прохождения катодного тока концентрация ионов Cu^{2+} на поверхности электрода уменьшается, а катодный потенциал в соответствии с уравнением Нернста становится все более отрицательным. Свежие порции реагента поступают из раствора к электроду разными способами: в результате диффузии, конвекции, миграции. Чем больше скорость этих процессов (например, чем интенсивнее перемешивание), тем меньше концентрационное перенапряжение. Эту составляющую суммарного перенапряжения часто удается рассчитать. Если концентрационная поляризация дает основной вклад в общее перенапряжение (это означает, что скорость остальных этапов электродной реакции велика), то реакция называется обратимой или нернстовской.

3. Законы Фарадея. Выход по току.

Количественные соотношения при электролизе между выделившимся веществом и прошедшим через электролит электричеством выражаются двумя законами Фарадея.

I закон Фарадея. Количества веществ, выделяющихся на электродах при электролизе, прямо пропорциональны количеству электричества, прошедшего через электролит. Количество вещества, выделяющегося при прохождении через электролит 1 кулона электричества, называется электрохимическим эквивалентом.

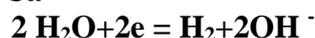
II закон Фарадея. Количества веществ, выделившихся на электродах при прохождении одинакового количества электричества, прямо пропорциональны их химическим эквивалентам.

Рассмотрим электролиз растворов :а) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, б) AgNO_3 , если на аноде выделяется 560 мл газа (н.у.).

а) Схема электролиза

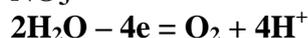


К (-)
Ca²⁺



А (+) (инертный)

NO₃⁻



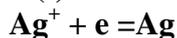
На катоде выделяется H_2 , на аноде выделяется O_2 . По закону электролиза $n_{\text{эк.}}(\text{O}_2) = n_{\text{эк.}}(\text{H}_2)$. или $V_{0(\text{O}_2)} / V_{\text{Мэк.}(\text{O})} = V_{0(\text{H}_2)} / V_{\text{Мэк.}(\text{H}_2)}$, откуда

$$V_{0(\text{H}_2)} = 560 \cdot 11200 / 5600 = 1120 \text{ см}^3$$

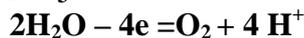
б) Схема электролиза



К(-)

H₂O

А(+)(инертный)



По закону электролиза

$$n_{\text{эк}}(\text{O}_2) = n_{\text{эк}}(\text{Ag}) \text{ или } m_{\text{Ag}}/M_{\text{эк.}(\text{Ag})} = V_{\text{O}(\text{O}_2)}/V_{\text{Mэк.}(\text{O})},$$

$$\text{где } M_{\text{эк.}(\text{Ag})} = 108/1 = 108 \text{ г/моль.}$$

$$m_{\text{Ag}} = M_{\text{эк.}(\text{Ag})} \cdot V_{\text{O}(\text{O}_2)}/V_{\text{Mэк.}(\text{O})} = 108 \cdot 560/5600 = 10,8 \text{ г.}$$

Для восстановления на катоде и окисления на аноде одного грамм-эквивалента любого вещества необходимо затратить одно и то же количество электричества, а именно 96487 кулонов. Эта константа называется числом Фарадея. Из законов Фарадея вытекает

$$m_{\text{в}} = M_{\text{эк.}(\text{В})} I \tau / F,$$

где m – масса вещества, г; $M_{\text{эк.}(\text{В})}$ – молярная масса эквивалента выделяющегося вещества, г/моль; I – сила тока, А; τ – продолжительность электролиза, с или часы, F – постоянная Фарадея, равная ~96500 А·с/моль или 26,8 А·ч/моль.

Для газообразных веществ удобнее пользоваться объемами. В этом случае закон Фарадея имеет вид:

$$V_{\text{в}} = V_{\text{Mэк.}(\text{В})} I \tau / F$$

где $V_{\text{в}}$ – объем выделившегося вещества, л; $V_{\text{Mэк.}(\text{В})}$ – эквивалентный объем этого вещества, л/моль.

Однако не все электричество расходуется на основной процесс. Часть электричества затрачивается на побочные процессы, т.е. на разряд других частиц. Поэтому введено понятие выхода по току (ВТ), которое определяют как отношение фактически выделившегося вещества к теоретически возможному:

$$\text{ВТ} = m_{\text{пр}} / m_{\text{теор.}}$$

Выход по току обычно меньше единицы. С учетом выхода по току закон Фарадея имеет вид:

$$m_{\text{в}} = M_{\text{эк.}(\text{В})} I \tau \text{ ВТ} / F$$

4. Применение электрохимических процессов в промышленности.

Электрохимия имеет много практических применений. На электрохимическом синтезе основано крупнотоннажное производство многих веществ. При электролизе рассола в хлор-щелочном процессе образуются хлор и щелочь, которые затем применяются для получения органических соединений и полимеров, а также в целлюлозно-бумажной промышленности. Продуктами электролиза являются такие соединения, как хлорат натрия, персульфат, перманганат натрия. Электрохимические процессы служат основой для синтеза некоторых органических соединений; например, гидродимеризацией акрилонитрила получают адипонитрил (полупродукт в синтезе нейлона). В химической промышленности электролизом получают фтор, перхлораты, надсерную кислоту и персульфаты, химически чистые водород и кислород и т. д. При этом одни вещества получают путем восстановления на катоде (альдегиды, парааминофенол и др.), другие электроокислением на аноде (хлораты, перхлораты, перманганат калия и др.) При электрохимической очистке воды (удалении из нее растворимых примесей) получается мягкая вода по своим свойствам близкая к дистиллированной. В цветной металлургии электролиз используется для извлечения металлов из руд и их очистки. Электролизом расплавленных сред получают алюминий, магний, титан, цирконий, уран, бериллий и др. В качестве электролитов

лучше использовать расплавы солей, поскольку в этом случае. В отличие от водных растворов, восстановление металлов не осложняется выделением водорода. При катодном осаждении металлов на структуру и свойства образующегося слоя металла влияет ряд факторов: 1) состав и природа электролита; 2) плотность тока; 3) температура электролита; 4) природа металла, служащего электродом, и др. Для рафинирования (очистки) металла электролизом из него отливают пластины и помещают их в качестве анодов в электролизер. При пропускании тока металл, подлежащий очистке, подвергается анодному растворению, т. е. переходит в раствор в виде катионов. Затем эти катионы металла разряжаются на катоде, благодаря чему образуется компактный осадок уже чистого металла. Примеси, находящиеся в аноде, либо остаются нерастворимыми (анодный шлам), либо переходят в электролит и удаляются. Например, рафинирование (очистка) меди основана на анодном растворении металла. В больших ваннах подвешивают ряд пластин из черновой меди, а между ними – тонкие пластинки чистой меди, заливают электролит и пропускают ток. Анод (черновая медь) растворяется, а на пластинках из чистой меди, которые служат катодом, нарастает слой очищенной меди. Электролитическая медь содержит 99,97% чистой меди.

Гальванотехника – область прикладной электрохимии, занимающаяся процессами нанесения металлических покрытий на поверхность как металлических, так и неметаллических изделий при прохождении постоянного электрического тока через растворы их солей. Гальванотехника подразделяется на гальваностегию и гальванопластику.

Гальваностегия (от греч. покрывать) – это электроосаждение на поверхность металла другого металла, который прочно связывается (сцепляется) с покрываемым металлом (предметом), служащим катодом электролизера.

Перед покрытием изделия необходимо его поверхность тщательно очистить (обезжирить и протравить), в противном случае металл будет осаждаться неравномерно, а кроме того, сцепление (связь) металла покрытия с поверхностью изделия будет непрочной. Применяемые в гальваностегии виды металлических покрытий можно условно разделить на следующие основные группы:

- защитные покрытия с анодным характером защиты стали в атмосферных условиях (цинк, кадмий) и с катодным характером защиты стали (свинец, олово, никель, хром и их сплавы).
- защитно-декоративные покрытия (медь с последующим оксидированием, никель, хром, золото, серебро, кобальт и их сплавы).;
- покрытия, увеличивающие поверхностную твердость и износостойкость (хром, железо, никель, родий и их сплавы);
- покрытия, повышающие отражательную способность поверхности металла (родий, серебро, золото, хром, никель);
- покрытия, защищающие отдельные участки поверхности изделий от цементации углеродом (медь) и от азотирования (олово);
- покрытия, сообщающие поверхности антифрикционные свойства (олово, медь, серебро, свинец, индий и их сплавы).

Гальванопластика – получение путем электролиза точных, легко отделяемых металлических копий относительно значительной толщины с различных как неметаллических, так и металлических предметов, называемых матрицами.

С помощью гальванопластики изготавливают бюсты, статуи и т. д. Гальванопластика используется для нанесения сравнительно толстых металлических покрытий на другие металлы (например, образование «накладного» слоя никеля, серебра, золота и т. д.).

Кроме указанных выше, электролиз нашел применение при обработке поверхностей металлических изделий (полировка). Электрохимическим полированием производят обработку металлических покрытий, деталей с незначительно завышенными размерами для уменьшения этих размеров, для удаления заусенцев и заточки игл. Электрохимическое полирование применяется в

металлографии, медицинской промышленности, приборостроении и др. Обработка металлов основана на высокоскоростном локальном анодном растворении металлов.

2.14. Получение и свойства металлов.

ВВЕДЕНИЕ

Успешное развитие многих отраслей техники зависит от качества массовой металлопродукции, от создания новых материалов, в частности металлов и их сплавов, работающих в экстремальных условиях. При дефиците и экономии материальных ресурсов на первый план выходят вопросы создания рациональных процессов производства и извлечения металлов из сырья с относительно низким содержанием полученных компонентов. Будущие инженеры-технологи должны обладать навыками и приемами интенсификации тех или иных технологических процессов. Это возможно при использовании знаний химических и физических свойств металлов, химической термодинамики и кинетики в теории металлургических процессов. Особенно это важно при выборе тех или иных способов получения металлов и методов их очистки.

Металлы составляют более 75% от всех известных в настоящее время химических элементов. Основой их классификации является Периодическая система элементов Д.И. Менделеева. На основании структуры электронной оболочки атомов к металлам относятся s-элементы (кроме водорода и гелия). Все f- и d-элементы, а также частично р-элементы (Al, Ge, In, Te и др.). Металлы – это элементы, на внешнем энергетическом уровне которых находится в основном от одного до трех электронов. Они легко образуют электроположительные ионы.

Металлы встречаются в природе как в самородном состоянии, так и в виде различных соединений. В самородном состоянии находятся химически малоактивные металлы: благородные и полублагородные. Химически же активные металлы встречаются только в виде соединений.

Получение металлов из руд и дальнейшая их переработка в сплавы связаны с различными физическими процессами и химическими превращениями. Направляя в нужную сторону физико-химические процессы, можно получать из оксидов и различных соединений чистые металлы или их сплавы.

В настоящей работе рассматриваются основные свойства и способы получения металлов.

1. Общая характеристика металлов.

Металлами называют непрозрачные простые вещества, хорошо отражающие свет и обладающие высокой электро- и теплопроводностью. Обычно, чем сильнее металл отражает свет, тем лучшим проводником электричества и тепла он является (Cu, Ag, Au). Кроме того, металлы характеризуются ковкостью и пластичностью. Однако эти свойства присущи не всем металлам. Есть металлы хрупкие, ковкость и прокатка которых затруднена (например, марганец).

1.1. Классификация металлов.

Все металлы делятся на две группы: черные и цветные.

К черным металлам относятся железо и его сплавы, а также марганец, ванадий и хром, так как их производство тесно связано с выплавкой железа и его сплавов.

Цветные металлы подразделяются на следующие группы:

- тяжелые цветные металлы, которые делятся на основные – медь, никель, свинец, цинк, олово и младшие – кадмий, кобальт, мышьяк, сурьма, висмут, ртуть, которые производятся в значительно меньших количествах по сравнению с основными металлами. Плотность их изменяется от 5 – 6 (As, Zn, Sb) до 13,6 г/см³ (Hg).
- легкие цветные металлы также подразделяются на основные – алюминий, магний, титан, натрий и младшие – бериллий, барий, кальций, стронций, калий. Плотность их находится в пределах от 0,53 (Li) до 4,5 г/см³ (Ti).
- благородные металлы - золото, серебро, платина и металлы платиновой группы – осмий, иридий, родий, рутений, палладий.

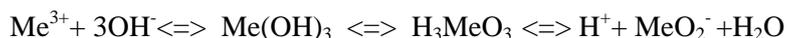
- редкие металлы – подразделяются на ряд групп:
 - тугоплавкие – вольфрам, молибден, тантал, ниобий, цирконий, ванадий;
 - рассеянные – таллий, галлий, германий, индий, рений, гафний, рубидий, цезий и другие;
 - редкоземельные - лантан и лантаноиды;
 - радиоактивные - полоний, радий, уран, торий, актиний, плутоний, нептуний и остальные трансуранные металлы.

2. Положение в Периодической системе Д.И. Менделеева.

Металлами s – электронного семейства являются элементы главных подгрупп I и II групп Периодической системы Д.И. Менделеева (или элементы IA и IIA групп). Их сокращенная электронная формула - $\dots ns^{1-2}$. Все эти элементы - сильные восстановители. В соединениях они выступают только в качестве катионов. Большинство соединений щелочных металлов хорошо растворяются в воде.

S – элементы второй группы тоже образуют лишь положительно заряженные ионы. По восстановительной способности они уступают s – элементам первой группы: их гидроксиды слабее и менее растворимы в воде. Это обусловлено увеличением заряда и меньшим радиусом ионов. Увеличение радиуса ионов от Be^{2+} до Ba^{2+} приводит к изменению щелочных свойств гидроксидов: $Be(OH)_2$ - амфотерен, $Mg(OH)_2$ – основание средней силы, $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$ – щелочи, а $Ba(OH)_2$ – самое сильное основание во II группе. Из соединений s – элементов II группы легко растворимы галлиды, нитраты, ацетаты, сульфиды. Трудно растворимы карбонаты, фосфаты, сульфиты, некоторые сульфаты.

Для p – элементов сокращенная электронная формула имеет вид: $\dots ns^2 np^{1-6}$. В пределах группы с увеличением атомного номера p – элемента усиливаются его металлические свойства. Например, для элементов IIIA группы Периодической системы наиболее ярко металлический характер выражен у таллия. В периодах же наблюдается ослабление металлических свойств, что обусловлено увеличением числа валентных электронов. Так, по сравнению с s – элементами второй группы, p – элементы IIIA группы проявляют амфотерные свойства. Это характерно для оксидов и гидроксидов Al, Ga, In:



Таким образом, алюминий и его аналоги в соединениях выступают в виде катионов Me^{3+} . Они же входят в состав и анионов: $[Me(OH)_4]^{-1}$, $[Me(OH)_6]^{-3}$.

K d - металлам относятся элементы I – IIIВ групп Периодической системы Д.И. Менделеева. Их сокращенная электронная формула $\dots (n-1)d^{0-10} ns^{1-2}$.

Все d – элементы делятся на два семейства - от d^1s^2 до d^5s^2 и от d^6s^2 до $d^{10}s^2$ – отличающиеся по химическим свойствам. Для первого семейства характерны соединения, соответствующие высшей степени окисления, тогда как для второго семейства эти соединения мало характерны, за исключением аналогов железа Ru и Os, последний из которых встречается в природе в виде солей осмиевой кислоты (H_2OsO_5).

Все соединения d - металлов зависимости от степени окисления можно разделить на три группы (таблица 1.):

- а) соединения высшей степени окисления (+8; +4);
- б) соединения промежуточной степени окисления (+4; +3);
- в) соединения низшей степени окисления (+2; +1);

Являясь металлами, d – элементы в свободном состоянии могут быть только восстановителями. Для d – элементов характерны комплексные соединения. Причем сложные комплексные ионы, образуемые этими элементами, могут быть как положительными, так и отрицательными: $[Cr(H_2O)_6]^{3+}Cl$ и $K_4[Fe(CN)_6]^{4-}$.

Таблица 1: Степени окисления d – металлов 4 – го периода.

Степень окисления	III	IV	V	VI	VII	VIII			I	II
	d^1s^2	d^2s^2	d^3s^2	d^5s^1	d^5s^2	d^6s^2	d^7s^2	d^8s^2	$d^{10}s^1$	$d^{10}s^2$
R^0	Sc^0	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
R^+									Cu^+	

R ²⁺		Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
R ³⁺	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	
R ⁴⁺		Ti	V		Mn			Ni		
R ⁵⁺			V							
R ⁶⁺				Cr	Mn	Fe				
R ⁷⁺					Mn					

1.3. Металлическая связь.

Взаимодействие, удерживающее атомы металлов в едином кристалле, называется металлической связью.

Природа металлической связи подобна ковалентной связи: оба типа связи основаны на обобществлении валентных электронов. Однако в атомах металлов количество таких электронов значительно меньше количества вакантных орбиталей, поэтому они могут переходить с одной орбитали на другую.

Невысокие энергии ионизации металлов обуславливают легкость отрыва валентных электронов от атомов и перемещение по всему объему кристалла. Благодаря свободному перемещению электронов металлы обладают высокой электрической проводимостью и теплопроводностью.

Таким образом, относительно небольшое количество электронов обеспечивает связывание всех атомов в кристалле металла. Связь такого типа, в отличие от ковалентной, является нелокализованной и ненаправленной. Именно этим объясняется пластичность металлов - способность необратимо менять свою форму под действием механических сил.

Упрощенно металл можно рассматривать как гигантскую молекулу, построенную из катионов, связанных между собой относительно свободными валентными электронами (электронным газом).

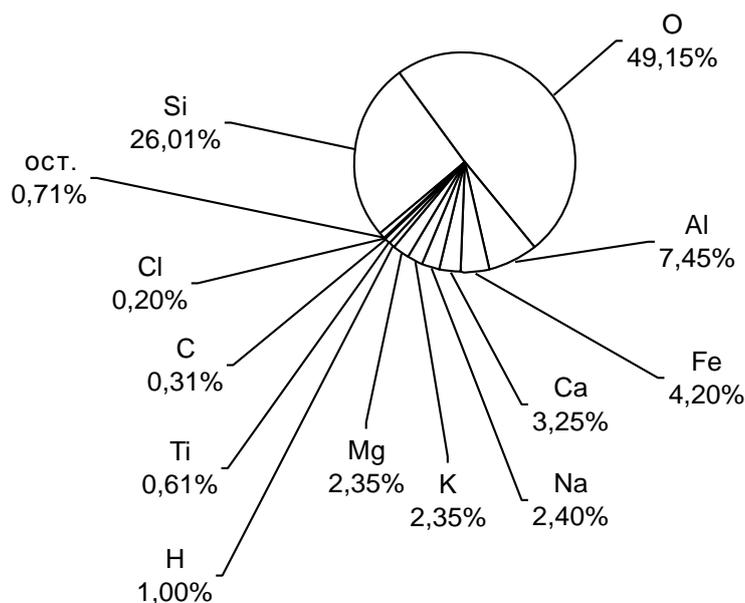
2. Нахождение металлов в природе.

Распространенность химических элементов в природе определяется строением их атомных ядер и, как следствие, зависит от положения их в Периодической системе Д.И. Менделеева. Преобладают атомы с малыми порядковыми номерами. Причем содержание элементов с четными порядковыми номерами больше (86%), чем с нечетными (14%).

На рис.1 показано содержание (в мас.%) наиболее распространенных химических элементов в верхних слоях земной коры (условно до 16 км.). Самыми распространенными элементами в земной коре являются кислород (49,13%) и кремний (26,00%). На долю 12 элементов, указанных на рисунке, приходится свыше 99% массы вещества земной коры. Все остальные элементы составляют лишь 0,71%.

Из элементов – металлов главных подгрупп чаще других встречаются натрий и калий, магний и кальций, алюминий. Из элементов - металлов побочных подгрупп наиболее распространены скандий, титан, ванадий, хром, марганец, железо, кобальт, никель, медь и цинк. Более тяжелые аналоги перечисленных выше элементов встречаются в земной коре, как правило, в значительно меньших количествах. Из всех металлов побочных подгрупп более распространено в земной коре железо, на долю которого приходится 1,5% от всех элементов, составляющих земную кору. Далее следует титан ($2 \cdot 10^{-1}\%$) и марганец ($3 \cdot 10^{-2}\%$). Распространенность остальных металлов побочных подгрупп, а также лантаноидов и актиноидов в земной коре невелика ($10^{-3} - 10^{-8}\%$).

Рис. 1: Содержание наиболее распространенных элементов в земной коре (мас.%)



В самородном состоянии встречаются лишь немногие металлы - это шесть элементов VIII группы (рутений, родий, палладий, осмий, иридий, платина), называемые все вместе семейством платины; элементы побочной подгруппы I группы (серебро, золото, реже – медь), а также ртуть и висмут.

Большинство же металлов находятся в земной коре в виде соединений – оксидов или солей различных кислот. Минералы и горные породы, содержащие соединения металлов и пригодные для их получения в промышленном масштабе, называются рудами. В качестве примера в таблице 2 приведены химические формулы и названия некоторых из них.

Руды, содержащие более одного цветного металла, называют полиметаллическими. Например, титаномагниты содержат железо и титан ($\text{FeTiO}_3 \cdot n\text{Fe}_3\text{O}_4$). Если в состав руды, кроме соединений металла, входят соединения неметаллов, поддающиеся извлечению, руды называют комплексными.

Таблица 2: Рудные минералы.

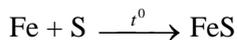
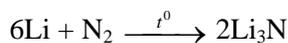
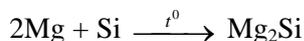
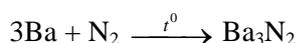
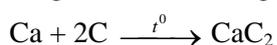
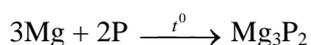
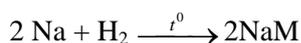
Формула	Название	Формула	Название
Оксидные		Сульфидные	
Fe_3O_4	Магнитный Железняк	PbS	Галенит, Свинцовый блеск
Fe_2O_3	Герматит, красный Железняк	Cu_2S	Халькозин, медный блеск
$2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Лимонит, бурый Железняк	Ag_2S	Аргенит, серебряный блеск
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Гетит	FeS_2	Пирит, железный колчедан
Al_2O_3	Корунд	ZnS	Сфалерит, цинковая обманка
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Боксит	HgS	Киноварь
TiO_2	Рутил		

Cu_2O	Куприт, красная медная руда		
Карбонатные		сульфатные	
MgCO_3	Магнезит	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Гипс
CaCO_3	Мел, известняк, мрамор	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Глауберова соль, мирабилит
$\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$	Доломит		Тяжелый шпат
$(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$	Малахит	$\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Кизерит
FeCO_3	Железный шпат, Сидерит	галогенидные	
ZnCO_3	Цинковый шпат, Смитсонит	$\text{NaCl} \cdot \text{KCl}$	Сильвинит
PbCO_3	Белая свинцовая руда, церуссит	NaCl	Каменная соль, галит
		$\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Карналлит
		CaF_2	Плавиновый шпат
		AgCl	Кераргирит, роговое серебро

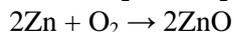
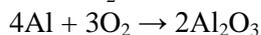
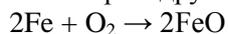
3. Химические свойства металлов.

3.1. Взаимодействие металлов с неметаллами.

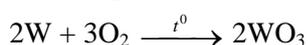
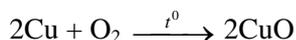
Металлы взаимодействуют практически со всеми неметаллами (кроме инертных газов). Реакции между металлами и неметаллами протекают тем легче, чем активнее металл и неметалл. В результате образуются бинарные соединения - оксиды, гидриды, карбиды, нитриды, фосфиды, силициды, сульфиды, хлориды и т.д.

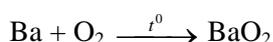
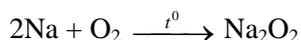
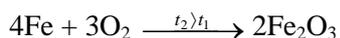
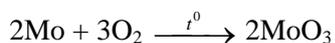


На воздухе металлы медленно (щелочные и щелочно-земельные - быстро) окисляются, покрываясь оксидными пленками. Этот процесс - один из составных процессов химической коррозии металлов. Только Au, Pt и некоторые другие металлы не взаимодействуют с молекулярным кислородом.



Металлы горят в атмосфере кислорода. При этом обычно образуются высшие оксиды, а при горении щелочных и щелочноземельных металлов - пероксиды.

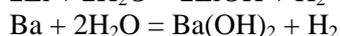
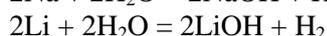
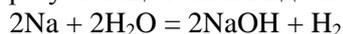




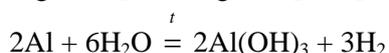
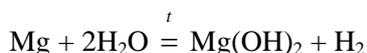
3.2. Взаимодействие металлов с водой.

Металлы с водой взаимодействуют по-разному.

Щелочные и щелочно-земельные металлы взаимодействуют с водой при обычных условиях. При этом образуется щелочь и выделяется водород.

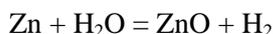
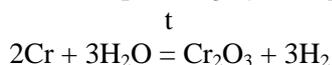
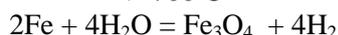


Магний и алюминий (очищенный от оксидной пленки) реагируют с горячей водой.

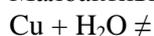


Металлы средней активности, расположенные в ряду напряжений между щелочными металлами и водородом, реагируют с водой при температуре $\gg 100^\circ\text{C}$ (с перегретым водяным паром).

$> 700^\circ\text{C}$

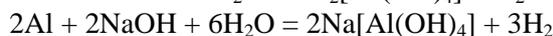
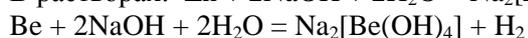
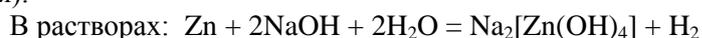


Малоактивные металлы, стоящие в ряду напряжений после водорода, с водой не взаимодействуют.



3.3. Взаимодействие металлов со щелочами

Некоторые металлы, образующие амфотерные оксиды и гидроксиды, взаимодействуют со щелочами. При этом выделяется водород и образуется соль (в растворах - комплексная, а в расплавах - средняя).



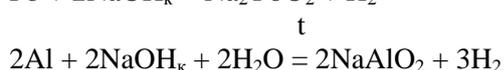
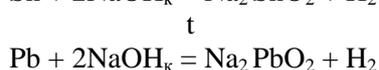
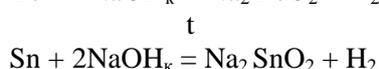
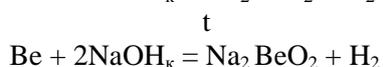
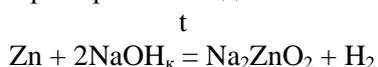
Исключение составляют Fe и Cr, которые, в отличие от их амфотерных оксидов Cr_2O_3 и Fe_2O_3 и гидроксидов $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$, с растворами щелочей не взаимодействуют.

С растворами щелочей при комнатной температуре практически не взаимодействуют в отсутствие окислителей Ge, Sn, Pb, но растворяются в них при добавлении пероксида водорода:

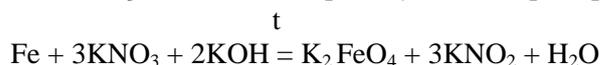
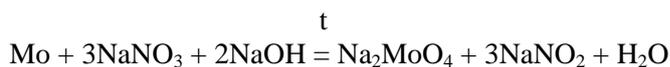


Олово и свинец образуют аналогичные комплексные соли: $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ и $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$.

Примеры взаимодействия металлов с расплавами щелочей:

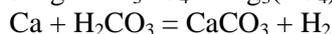
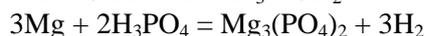
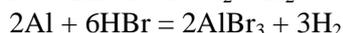
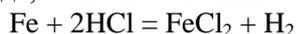


Хром, железо, молибден, вольфрам взаимодействуют с расплавами щелочей в присутствии окислителей:

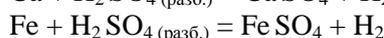
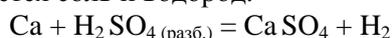


3.4. Взаимодействие металлов с кислотами

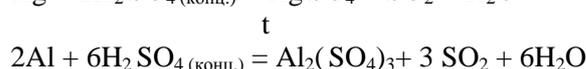
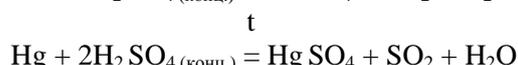
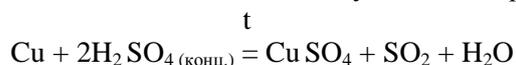
Кислоты, обладающие слабыми окислительными свойствами (подавляющее большинство кислот), реагируют с металлами, стоящими в ряду напряжений до водорода. При этом образуется соль и выделяется водород. Причем, сильные кислоты и кислоты средней силы реагируют со всеми металлами, стоящими до водорода, а слабые – только со щелочными и щелочноземельными.



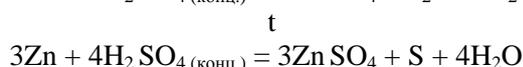
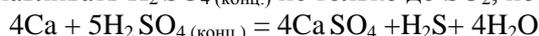
Разбавленная серная кислота обладает слабыми окислительными свойствами и подобно большинству кислот действует только на металлы, стоящие в ряду напряжений левее водорода. При этом образуется соль и водород.



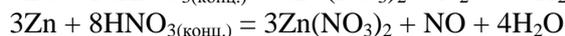
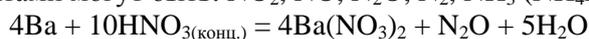
Кислоты, обладающие сильными окислительными свойствами – HNO_3 (концентрированная и разбавленная), H_2SO_4 (конц.) взаимодействуют как с металлами, стоящими в ряду напряжений до водорода, так и с металлами, стоящими после водорода, однако водород при этом не выделяется. Образуется соль, вода и один из продуктов восстановления кислоты. Вид продукта восстановления определяется её концентрацией, активностью металла и температурой. Обычно образуется несколько продуктов восстановления, из которых в уравнении указывают основной. Концентрированная серная кислота с большинством металлов взаимодействует только при нагревании с образованием SO_2 :



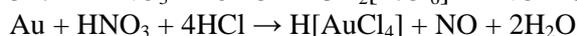
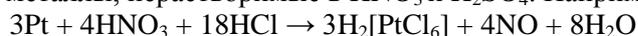
Щелочные и щелочно-земельные металлы, а также Mg, Zn и др. в зависимости от условий могут восстанавливать H_2SO_4 (конц.) не только до SO_2 , но и до S или H_2S .



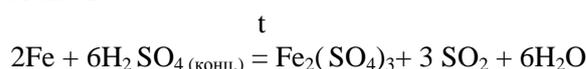
Взаимодействие металлов с азотной кислотой сопровождается образованием соли и продуктов восстановления кислоты. В зависимости от концентрации кислоты и активности металлов такими продуктами могут быть: NO_2 , NO , N_2O , N_2 , NH_3 (NH_4NO_3).



Концентрированная HNO_3 при смешивании с концентрированной HCl в соотношении 1:3 по объему, образует раствор, называемый "царской водкой", в котором растворяются Au, Pt, Rh, Pd, Ru, Os и другие металлы, нерастворимые в HNO_3 и H_2SO_4 . Например:



На холоду и при обычной температуре концентрированные азотная и серная кислоты не действуют на Fe, Al, Cr, Co, Ni, а также на нержавеющие стали вследствие их пассивации. Однако при нагревании реакция протекает:





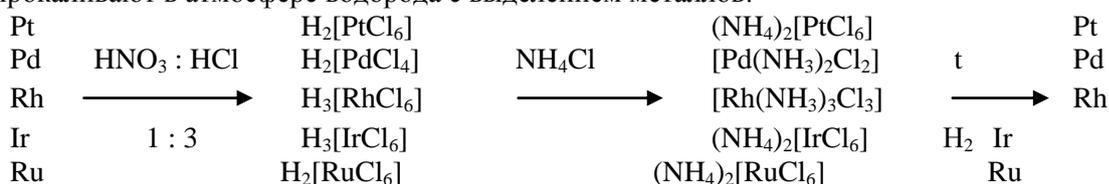
4. Методы получения металлов.

4.1. Методы обогащения руд.

В горных породах чаще всего, кроме соединений металлов, содержатся примеси – “пустая порода”. Поэтому руду предварительно обогащают, т. е. освобождают по возможности от пустой породы. Важнейшим методом обогащения руд является флотация. Этот метод основан на том, что измельченные частицы руды, покрыты тонким слоем флотореагента (органические кислоты: керосин, олеиновая кислота, сосновое масло и т.д.), не смачиваются водой и прилипают к пузырькам воздуха, пропускаемого через водную взвесь измельченной руды. Минерал руды вместе с образующейся пеной поднимается вверх, а пустая порода (например, SiO_2), частицы которого хорошо смачиваются водой, оседает на дно.

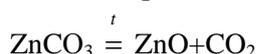
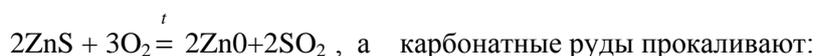
Другим методом обогащения руд является аффинаж, который необходим в случаях сложной очистки платиновых металлов от примесей и отделения их друг от друга. Например, при электролитическом рафинировании никеля и меди образуется анодный шлам, содержащий металлы Pt-группы.

Процесс аффинажа включает несколько стадий: обработку шлама “царской водкой”, раствором хлорида аммония, в результате чего металлы Pt-группы переходят в состав комплексных солей, которые затем прокаливают в атмосфере водорода с выделением металлов:



В отличие от указанных металлов, осмий остается в шламе, который затем сплавляют с пероксидом бария и выделяют оксид осмия (VIII).

Кроме флотации и аффинажа для обогащения руд применяются методы электрической или магнитной сепарации, разделение по плотности и др. В ряду случаев целесообразно использование химических методов обогащения руд. Так, сульфидные руды предварительно подвергают окислительному обжигу:



Обогащенная тем или иным способом руда (концентрат) далее подвергается процессам восстановления. Промышленные способы получения металлов можно разделить на две группы: пирометаллургические и гидрометаллургические.

4.2. Пирометаллургические методы.

Пирометаллургия включает ряд методов, связанных с восстановлением металлов из руд при нагревании до высоких температур:

- карботермия;
- металлотермия;
- электролиз расплавов;
- водородное восстановление;
- термическая диссоциация.

Для оценки возможности протекания процессов восстановления используют изменение стандартной энергии Гиббса, рассчитанной по уравнению:

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

Если металл получают в жидком или парообразном состояниях, то $\Delta_r S^0(298\text{K}) > 0$ в этих случаях при вычислении $\Delta_r G^0(298\text{K})$ необходимо учитывать как энтальпийный так и энтропийный факторы.

Для твердофазных реакций, $\Delta_r S^0(298\text{K}) \approx 0$, поэтому о возможности протекания процесса можно судить по величине изменения стандартной энтальпии реакции, которая рассчитывается по формуле:

$$\Delta_r H^0(298\text{K}) = \sum \Delta_f H^0(298\text{K})_{\text{прод.}} - \sum \Delta_f H^0(298\text{K})_{\text{исх.}}$$

$$\Delta rG^0(298K) = 1196,5 \times 1000 - 298 \times 893,6 = 930,2 \text{ кДж}$$

Такой процесс при стандартных условиях невозможен ($\Delta rG^0(298K) = 870,4$ кДж).

Температура же начала процесса восстановления оксида ванадия (V) $\Delta rG^0(298K)=0$, рассчитанная по формуле:

$$\Delta rH^0(298K) - T\Delta rS^0(298K) = 0$$

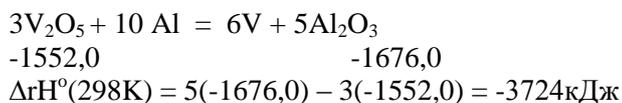
$$T = \frac{\Delta rH^0(298K)}{\Delta rS^0(298K)} = \frac{11196,5 \cdot 1000}{806,9} = 1483K$$

высока и составляет 1483K.

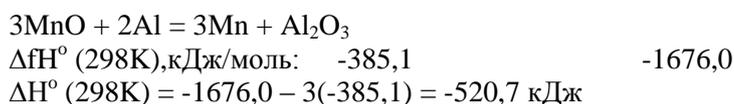
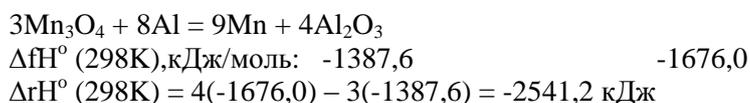
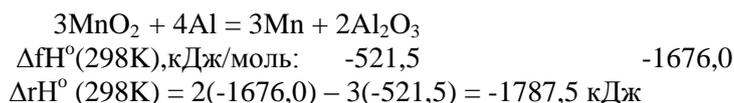
Кроме того, углерод растворяется в металле, загрязняя его. Поэтому в таких случаях используют более сильные восстановители, например, металлы.

4.2.2. Металлотермия.

Метод основан на восстановлении металлов из их соединений более активными металлами. Металлотермический способ применяется для получения главным образом тугоплавких металлов и металлов, легко взаимодействующих с углем при высоких температурах с образованием карбидов. Наиболее широкое применение получил метод алюминотермии. Процесс алюминотермии идет с большим выделением энергии, так как энтальпия образования оксида алюминия меньше энтальпий образования оксидов большинства других металлов. Например:



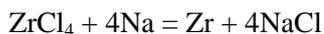
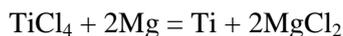
По величине теплового эффекта можно судить о характере протекания процесса. Так для оксидов марганца:



В пересчете на 1 моль атомов марганца тепловые эффекты первого, второго и третьего процессов соответственно составят: $\Delta rH^0(298K,1) = -595,8$ кДж, $\Delta rH^0(298K,2) = -282,4$ кДж и $\Delta rH^0(298K,3) = -173,6$ кДж

Известно, что избыток выделяемого тепла может привести взрывному характеру реакции. Следовательно, реакция 1 будет носить неуправляемый, бурный характер. В реакции 3 выделяемого тепла недостаточно для поддержания процесса и для ее осуществления требуется подвод тепла. Только для реакции 2 количества выделяемого тепла достаточно для самопроизвольно управляемого процесса получения марганца, поэтому в практике получения металлического марганца алюминотермическим способом оксид марганца (IV), обжигая, переводят в Mn_3O_4 и затем проводится восстановление Mn_3O_4 до Mn.

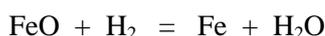
Титан, цирконий и гафний обычно получают путем восстановления их хлоридов магнием или натрием:



Однако метод металлотермии также не всегда обеспечивает достаточно высокую степень чистоты получаемого металла. Поэтому часто в качестве восстановителя используют водород.

4.2.3. Восстановление водородом.

Этот метод широко используют для получения железа, кобальта, никеля, молибдена, вольфрама и других металлов из их оксидов. Например, для процесса восстановления железа:



$$\Delta_f H^\circ (298\text{K}), \text{кДж/моль} \quad -264,8 \quad \quad \quad -241,8$$

$$S^\circ (298\text{K}), \text{Дж/моль К} \quad 60,8 \quad 130,5 \quad 27,1 \quad 188,7$$

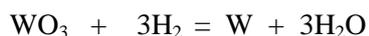
$$\Delta_r H^\circ (298\text{K}) = -241,8 - (-264,8) = 23 \text{ кДж}$$

$$\Delta_r S^\circ (298\text{K}) = 188,7 + 27,1 - 60,8 - 130,5 = 24,55 \text{ Дж/К}$$

$$\Delta_r G^\circ (298\text{K}) = 23000 - 298 \cdot 24,55 = 15,68 \text{ кДж}$$

$$T = \frac{\Delta_r H^\circ (298\text{K})}{\Delta_r S^\circ (298\text{K})} = \frac{23 \cdot 1000}{24,55} = 937 \text{ K}$$

или процесса восстановления вольфрама:



$$\Delta_f H^\circ (298\text{K}), \text{кДж/моль} \quad -842,7 \quad \quad \quad -241,8$$

$$S^\circ (298\text{K}), \text{Дж/моль К} \quad 75,9 \quad 130,5 \quad 32,7 \quad 188,7$$

$$\Delta_r H^\circ (298\text{K}) = 3(-241,8) - (-842,7) = 117,3 \text{ кДж}$$

$$\Delta_r G^\circ (298\text{K}) = 117,3 \cdot 1000 - 298 \cdot 131,4 = 78,14 \text{ кДж}$$

$$\Delta_r S^\circ (298\text{K}) = 3 \cdot 188,7 + 32,7 - 75,9 - 3 \cdot 130,5 = 131,4 \text{ Дж/К}$$

$$T = \frac{\Delta_r H^\circ (298\text{K})}{\Delta_r S^\circ (298\text{K})} = \frac{117,3 \cdot 1000}{131,4} = 862 \text{ K}$$

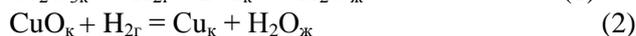
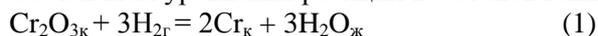
Эти и ряд других реакций восстановления оксидов металлов водородом являются эндотермическими ($\Delta_r H^\circ (298\text{K}) > 0$) и самопроизвольно не протекают ($\Delta_r G^\circ (298\text{K}) > 0$). Поэтому для получения металлов, согласно принципу Ле-Шателье, необходимо повышение температуры и отвод паров воды из зоны реакции.

Пример 1.

Какой из оксидов металлов Cr_2O_3 или CuO можно восстановить водородом до металла при стандартных условиях? Ответ подтвердить расчетом $\Delta_r G^\circ (298\text{K})$ по $\Delta_f G^\circ (298\text{K}, \text{В})$.

Решение:

Составляем уравнения реакций восстановления оксидов металлов водородом:



Рассчитываем изменение стандартной энергии Гиббса $\Delta_r G^\circ (298\text{K})$ реакций, используя I следствие из закона Гесса. Значения стандартных энергий Гиббса образования веществ $\Delta_f G^\circ (298\text{K}, \text{В})$ определяем из таблицы 5[1].

$$\Delta_r G^\circ (298\text{K}, 1) = 3\Delta_f G^\circ (298\text{K}, \text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}) - \Delta_f G^\circ (298\text{K}, \text{Cr}_2\text{O}_3) = 3 \cdot (-237,3) - (-1050) = 338,1 \text{ кДж}$$

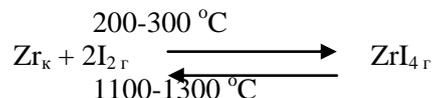
$$\Delta_r G^\circ (298\text{K}, 2) = \Delta_f G^\circ (298\text{K}, \text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}) - \Delta_f G^\circ (298\text{K}, \text{CuO}) = (-237,3) - (-129,9) = -107,4 \text{ кДж}$$

Так как $\Delta_r G^\circ (298\text{K}, 2) < 0$, а $\Delta_r G^\circ (298\text{K}, 1) > 0$, то возможно самопроизвольное протекание только реакции (2).

Ответ: возможно только восстановление оксида меди (II) CuO .

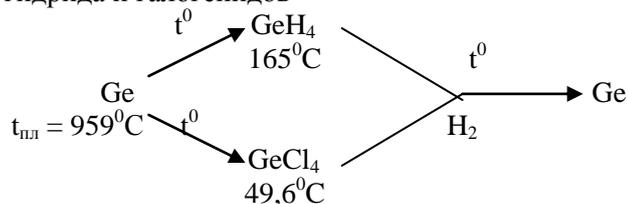
4.2.4. Термическая диссоциация.

Этот метод применяется для получения некоторых металлов высокой степени чистоты. Одним из способов термической диссоциации является метод транспортных реакций. Транспортными называют обратимые гетерогенные реакции, при протекании которых парообразное вещество способно переноситься из одной зоны реактора в другую при наличии между этими зонами разности температур или давлений. Примером метода транспортных реакций является иодидный способ очистки циркония и титана. Порошковый металл нагревают в вакуумированной ампуле до 200-300 °С вместе с кристаллами иода. При этом протекает обратимая реакция по уравнению:



Образовавшийся газообразный ZrI_4 разлагается затем на циркониевой проволоке, нагретой до 1100–1300 °С, причем чистый цирконий оседает на ней в виде кристаллов, а выделившийся иод реагирует с исходным металлом.

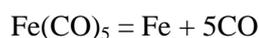
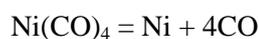
Аналогичным образом получают и германий, температура плавления которого выше, чем его гидрида и галогенидов



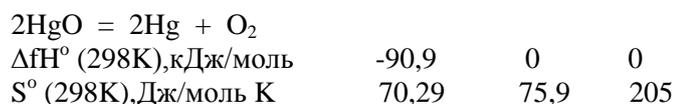
Преимущества метода транспортных реакций заключаются в стерильности всех операций, возможности очистки малых количеств материала, а также получении его в удобной для практических целей форме, например в виде пленок, пластинок или монокристаллов.

К недостаткам метода следует отнести малую скорость процесса, низкий выход продукта, а также невозможность глубокого разделения элементов-аналогов.

Метод термической диссоциации применяется также для получения никеля и железа высокой степени чистоты. Подлежащий очистке металл нагревают в присутствии оксида углерода, образующийся летучий карбонил $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ($t_{\text{кип.}} = 43^\circ\text{C}$) или $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ($t_{\text{кип.}} = 103^\circ\text{C}$) отгоняют. Затем карбонил нагревают до более высокой температуры; при этом он разлагается с выделением чистого металла



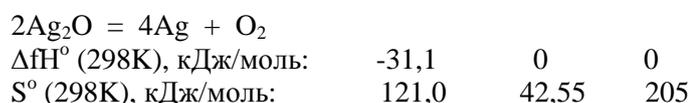
В ряде случаев для получения неактивных металлов используют метод термического разложения их оксидов. Температуры начала разложения их относительно не высоки. Это показано на примере оксидов ртути и серебра.



$$\Delta_r H^\circ (298\text{K}) = -2 \cdot (-90,9) = 181,0 \text{ кДж}$$

$$\Delta_r S^\circ (298\text{K}) = 2 \cdot 75,9 + 205 - 2 \cdot 70,29 = 216,22 \text{ Дж/К}$$

$$T = \frac{\Delta_r H^\circ (298\text{K})}{\Delta_r S^\circ (298\text{K})} = \frac{181,0 \cdot 1000}{216,22} = 837 \text{ К}$$



$$\Delta_r H^\circ (298\text{K}) = -2(-31,1) = 62,2 \text{ кДж}$$

$$\Delta_r S^\circ (298\text{K}) = 4 \cdot 42,55 + 205 - 2 \cdot 121 = 133,2 \text{ Дж/К}$$

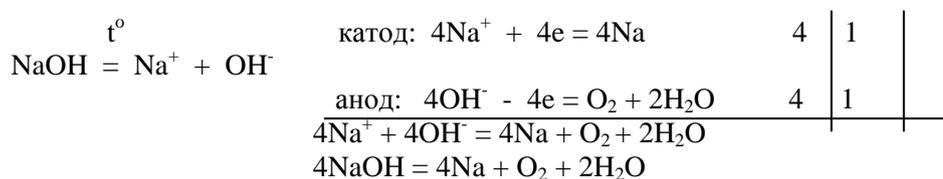
$$T = \frac{\Delta_r H^\circ (298\text{K})}{\Delta_r S^\circ (298\text{K})} = \frac{62,2 \cdot 1000}{133,2} = 467 \text{ K}$$

4.2.5. Электролиз расплавов и расплавов .

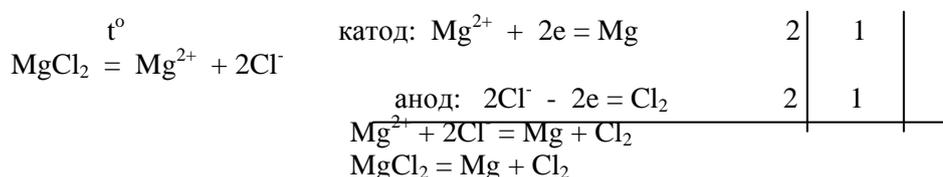
Электролиз расплавленных солей в современной металлургии является одним из важнейших способов производства ряда цветных металлов. Реакции восстановления в этом методе осуществляется самым сильным восстановителем – электрическим током. Особенно большое значение электролиз расплавленных солей имеет для металлургии легких металлов, где он является не только основным, но иногда и единственным способом их промышленного производства. Такие легкие металлы, как алюминий, магний, кальций, бериллий, литий, натрий и другие получают электролизом расплавленных солей, причем нередко в весьма больших масштабах (например, алюминий).

Будучи наиболее электроотрицательными элементами в ряду напряжений, легкие металлы не могут быть выделены электролизом водных растворов их солей. На катоде в этом случае выделяется водород и образуются лишь гидроксиды соответствующих металлов. Поэтому выделить легкие металлы в элементарном виде можно только из электролитов, не содержащих ионов водорода. Такими электролитами и являются расплавленные гидроксиды и соли.

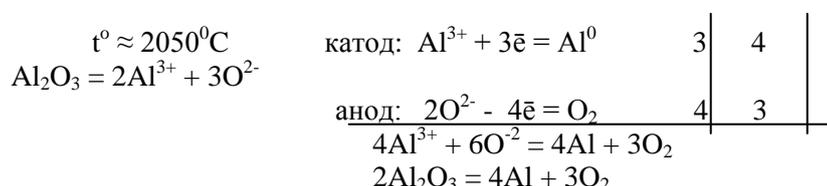
Литий, натрий и калий получают из расплавленных гидроксидов. Например, процесс электролиза расплава гидроксида натрия:



Бериллий, магний и щелочно-земельные металлы получают электролизом расплавов галогенидов, например:



Технический способ получения алюминия – электролиз его оксида, растворенного в расплавленном криолите ($\text{Na}_3 [\text{AlF}_6]$). Температура плавления Al_2O_3 высока, поэтому готовят состав, включающий 10% Al_2O_3 и 90% криолита. Это позволяет снизить температуру плавления Al_2O_3 до 95%. Упрощенная схема процесса электролиза имеет вид:



4.3. Гидрометаллургические методы.

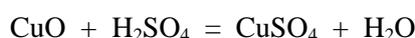
Гидрометаллургия включает ряд методов извлечения металлов из руд в виде того или иного химического соединения путем обработки руд различными жидкостями (водными растворами кислот, щелочей, ртути). Этот процесс называют выщелачиванием. В качестве восстановителя ионов металла, переведенных в раствор, используют электрический ток. Если его получают от внешнего источника, то такой способ восстановления называют электролизом (в настоящей работе не рассматривается). Если же от «внутреннего» источника тока (за счет окислительно-восстановительной реакции), то этот способ восстановления называют внутренним электролизом или цементацией.

Из полученных методом выщелачивания растворов, металлы могут быть выделены и химическими способами, например, методом цианидного выщелачивания. Так получают цинк, кадмий, медь и др.

4.3.1. Выщелачивание.

Возможность взаимодействия реагента с ценными минералами также определяется знаком изменения энергии Гиббса. Причем, чем больше убыль энергии Гиббса, тем больше вероятность протекания реакции растворения. Если же реакция сопровождается ростом энергии Гиббса, то реагент не будет выщелачивать интересующий нас компонент сырья. Для иллюстрации этих положений в табл. 3 приведены изменения энергии Гиббса в реакциях с наиболее распространенными растворителями. Из табл. 3 следует, что металлическая медь в присутствии кислорода легко растворяется в серной и соляной кислоте, в то время как без кислорода реакция не идет, так как сопровождается положительным изменением энергии Гиббса.

Подбор вида растворителя в каждом конкретном случае индивидуален. Например, если руда содержит медь в виде оксида, ее обрабатывают, кроме серной, растворами соляной, азотной кислот; если в виде сульфида – растворами солей трехвалентного железа:



Аналогично тому, как это сделано для меди, можно произвести термодинамическую оценку возможности реакции растворения для соединений других металлов и, если необходимо, для минералов пустой породы.

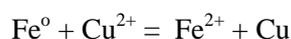
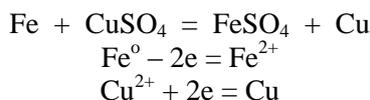
Таблица 3

Изменение энергии Гиббса процессов растворения меди в кислотах.

Уравнение реакции	$\Delta_r G^\circ$ кДж/моль (298K)	Вероятность протекания реакции
$\text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CuSO}_4 + \text{H}_2$	80,3	не протекает
$\text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_4 + 1/2\text{O}_2 = \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-156,5	легко протекает
$\text{Cu} + 2\text{HCl} = \text{CuCl}_2 + \text{H}_2$	86,6	не протекает
$\text{Cu} + 2\text{HCl} + 1/2\text{O}_2 = \text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-150,6	легко протекает

4.3.2. Цементация.

Цементацией называется процесс вытеснения из раствора ионов одного металла другим, причем первый из них переходит из ионного состояния в металлическое, а второй – из металлического в ионное. Этот процесс возможен, если сопровождается уменьшением значения энергии Гиббса. Например, для реакции выделения меди из раствора сульфата меди:



Изменение энергии Гиббса данного окислительно-восстановительного процесса можно рассчитать по формуле:

$$\Delta rG^{\circ} (298K) = - ZF \varepsilon^{\circ}$$

Напряжение, возникающего при этом гальванического элемента равно:

$$\varepsilon^{\circ} = \varphi_{\text{к}}^{\circ} - \varphi_{\text{а}}^{\circ} = 0,34 - (-0,44) = 0,78 \text{ В}$$

Тогда $\Delta rG^{\circ} (298K) = -2 \cdot 96500 \cdot 0,78 = -150,54 \text{ кДж}$

что свидетельствует о возможности его самопроизвольного протекания. Значения же константы равновесия этого процесса (K_c), рассчитанное по формуле:

$$\Delta rG^{\circ} (298K) = -2,3 RT \lg K_c, \quad \text{откуда}$$

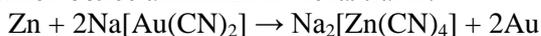
$$K_c = 10^{-\Delta rG^{\circ}(298K) / 2,3RT} = 10^{-(-150540) / 2,3 \cdot 8,314 \cdot 298} = 10^{26}, \quad \text{что}$$

свидетельствует о необратимости его протекания.

Таким образом, аналогичным способом выделяют Ag и Au. Для этого данные металлы предварительно переводят в раствор цианидно-щелочным способом:



а затем выделяют более активными металлами:



$$\varphi_{\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}}^{\circ} = -0,76 \text{ В}$$

$$\varphi_{\text{Au}^+ / \text{Zn}}^{\circ} = 1,7 \text{ В}$$

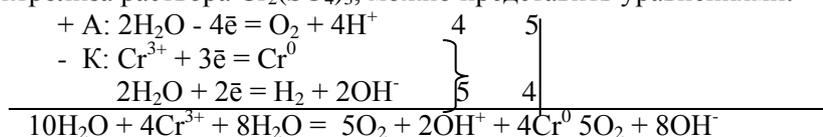
В принципе каждый более электроотрицательный металл ряда напряжений вытесняет из раствора ионы более электроположительного металла. На практике цементация осуществляется двумя способами:

- просачиванием раствора через слой порошка или стружки, вытесняющего металла, иногда перемешанного с инертным наполнителем и;
- перемешиванием порошка цементирующего металла с раствором в аппаратах с тем или иным способом перемешивания.

4.3.3. Электролиз растворов

Электролизом растворов солей получают медь, цинк, кадмий, никель, кобальт, марганец, хром и другие металлы.

В этих процессах используют нерастворимые аноды. На катоде происходит разряд ионов металла из растворов, которые получают при физической и химической обработке руд. Например, процесс электролиза раствора $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, можно представить уравнениями:



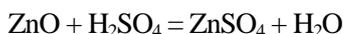
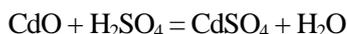
Как видно, одновременно на катоде образуется и водород, который частично поглощается образующимся хромом, в результате чего металл становится пористым. Этот недостаток, а также лишний расход электроэнергии на получение водорода компенсируется тем, что после удаления водорода нагреванием хром переходит в другую модификацию, обладающую большой твердостью. В других случаях благоприятным является высокое перенапряжение выделения водорода. В частности, если сернокислый раствор не содержит примесей, снижающих перенапряжение, то из него удастся осадить цинк ($\varphi_{\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}}^{\circ} = -0,76 \text{ В}$) без заметного выделения водорода. Если же металл еще более электроотрицателен, как например, (скандий $\varphi_{\text{Sc}^{3+} / \text{Sc}}^{\circ} = -2,08 \text{ В}$), алюминий ($\varphi_{\text{Al}^{3+} / \text{Al}}^{\circ} = -1,67 \text{ В}$) и др. то применяется более сложный способ электролиза расплава.

Пример 2. Составить схему получения металлического кадмия из смеси оксидов CdO и ZnO гидрометаллургическим методом. В качестве растворителя оксидов использовать серную кислоту, в качестве восстановителя - оксид углерода (II). Написать уравнения протекающих реакций.

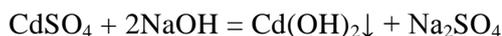
РЕШЕНИЕ:

Составляем схему разделения оксидов и записываем уравнения реакций по операциям:

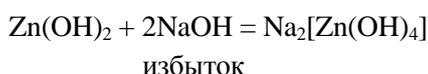
1. Растворение оксидов кадмия и цинка в H_2SO_4 :



2. Осаждение гидроксидов кадмия и цинка гидроксидом натрия при стехиометрическом соотношении солей и гидроксида натрия:



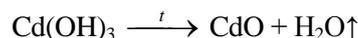
3. Растворение амфотерного гидроксида цинка в избытке щелочи:



В раствор переходит гидроксид цинка, в осадке остается гидроксид кадмия

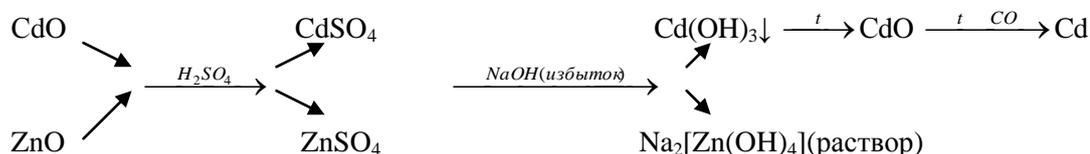
4. Отделение осадка $Cd(OH)_2$ от раствора фильтрацией.

5. Разложение осадка $Cd(OH)_2$ нагреванием:



6. Восстановление CdO оксидом углерода (II) при нагревании: $CdO + CO \xrightarrow{t} Cd + CO_2$

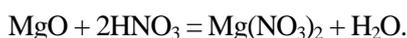
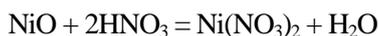
Общая схема получения металлического кадмия из смеси оксидов будет иметь вид:



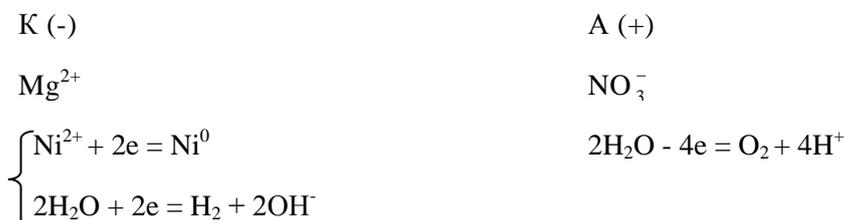
Пример 3. Составить схему получения металлического никеля из смеси оксидов NiO и MgO гидрометаллургическим методом. В качестве растворителя использовать азотную кислоту. Никель из раствора выделить методом электролиза. Написать уравнения реакций и составить схему электролиза.

РЕШЕНИЕ:

Составляем уравнения реакций растворения оксидов никеля и магния в азотной кислоте:



Составляем схему электролиза полученного раствора солей с инертным анодом. В соответствии с таблицей 1 и 2 (см. электролиз) схема электролиза будет иметь вид:

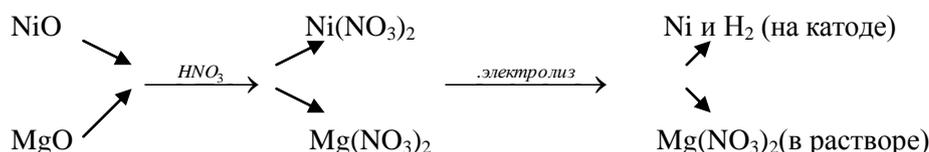


На катоде выделяется Ni и H₂.

На аноде выделяется O₂.

В растворе остается Mg(NO₃)₂

Общая схема получения металлического никеля из смеси оксидов будет иметь вид:



4.3.4. Хроматография. Экстракция.

В металлургии методом экстракции и хроматографии выделяют лантаноиды - редкоземельные элементы. Добыча лантаноидов из руд представляет собой сложную задачу, так как, во-первых, это рассеянные элементы, и, во-вторых, в природе они обычно встречаются совместно, при этом их разделение затруднено большим химическим сходством.

В настоящее время лантаноиды разделяют посредством ионнообменной хроматографии - физико-химического метода, основанного на различной скорости вымывания катионов, адсорбированных на активной поверхности, путем перевода их в растворимые комплексы.

Иногда для этой цели применяется экстракция - селективное извлечение отдельных компонентов из раствора растворителем, не смешивающимся с исходным.

5. Методы очистки.

Среди металлургических процессов различают первичные (выплавка из руд передельных сортов, например, чугуна, черновой меди); вторичные (дающие чистый металл путем окисления примесей, находящихся в передельных сортах и удаления их в виде шлаков) и рафинирование (дающее металлы большой степени чистоты (~ 99,99 - 99,999 %) путем иногда очень сложной доочистки металлов, полученных при вторичных процессах).

Рафинирование осуществляют различными приемами: дистилляцией; возгонкой (применяемой для олова, сурьмы, цинка, кадмия, ртути); электролизом; переводом в карбонильные соединения с последующим термическим их разложением (например, для никеля) и др. Рассмотрим важнейшие из них.

5.1. Электролитическое рафинирование.

Для его осуществления электрический ток соответствующей силы и напряжения пропускают через раствор соли данного металла, причем с анодом источника тока соединяют пластины очищаемого металла, а с катодом - тонкие пластины чистого металла. В результате металл анода растворяется, переходя в раствор в виде ионов, которые, разряжаясь на катоде, оседают на нем, образуя слой металла высокой чистоты.

Так, например, рафинируют медь.

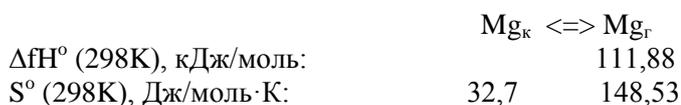
Процессы



часть примесей, содержащихся в металле анода, образуют шлак, другая (более электроотрицательные элементы) накапливается в растворе. Анодный шлак идет на переработку для извлечения золота, серебра, селена, теллура, что в значительной степени оправдывает большие затраты электроэнергии на рафинирование меди. На катоде восстанавливаются только ионы Cu^{2+} . Содержание меди в катодной меди достигает 99,98%, а в особых условиях - 99,995%.

5.2. Перегонка металлов в вакууме.

Этот метод основан на том, что очищаемый металл обладает большей летучестью, чем примеси. В условиях высокой температуры и низкого давления металл отгоняется от примесей. Та, например, очищают магний от алюминия и получают магний чистой 99,9% при однократной сублимации. Температура возгонки магния может быть рассчитана по значениям $\Delta_f H^\circ(298\text{K})$ и $\Delta_f S^\circ(298\text{K})$ процесса:



$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(298\text{K}) &= 111,88 \text{ кДж} \\ \Delta_f S^\circ(298\text{K}) &= 148,53 - 32,7 = 115,83 \text{ Дж/К} \end{aligned}$$

$$T = \frac{\Delta_f H^\circ(298\text{K})}{\Delta_f S^\circ(298\text{K})} = \frac{111,88 \cdot 1000}{115,83} = 1380\text{K}$$

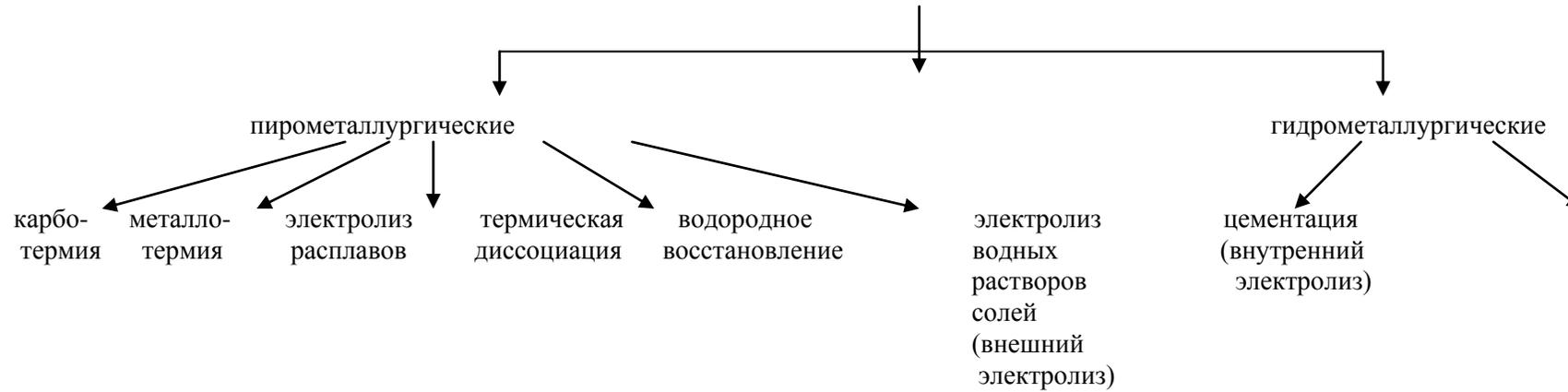
Температура возгонки алюминия, рассчитанная аналогичным образом, составляет 2773К. Этим методом очищают свинец ($t_{\text{кип.}} = 1740^\circ\text{C}$) от цинка ($t_{\text{кип.}} = 907\text{K}$), примеси которого после произведения очистки снижаются до сотых долей процента вместо 2-3 % до очистки.

5.3. Зонная плавка.

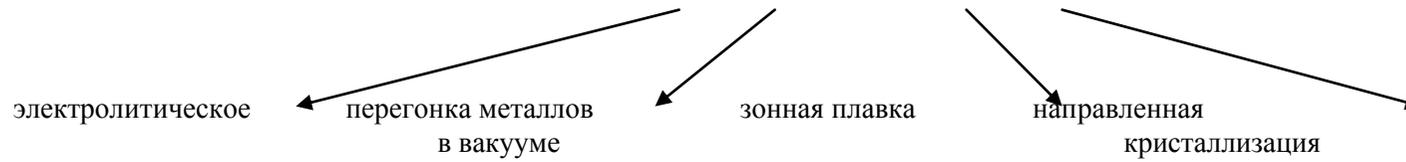
В основе этого метода лежит то, что при частичной кристаллизации расплавленного металла примеси распределяются между кристаллами и расплавом неравномерно. Обычно они концентрируются в жидкой фазе. Если же степень очищаемого металла (или полупроводника) нагреть до плавления с одного конца, а затем зону нагрева медленно перемещать к другому его концу, то вместе с перемещающейся зоной плавления перемещаются и примеси. Процесс зонной плавки повторяют для одного образца несколько раз. Так и получают чистые германий, кремний, висмут, сурьму, индий, олово, свинец, цинк, алюминий и др.

Блок-схема

Способы получения металлов



Способы очистки металлов



3. ОСНОВНЫЕ ВОПРОСЫ КУРСА

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. Эквивалент, закон эквивалентов. Расчет молярных масс эквивалентов простых и сложных веществ.
8. Растворы. Способы выражения состава растворов: молярная концентрация; эквивалентная концентрация растворенного вещества, моляльность.
9. Массовая и молярная доля растворенного вещества, титр раствора вещества. Плотность раствора.
10. Химическая термодинамика. Изохорный тепловой эффект химической реакции. Внутренняя энергия.
11. Изобарный тепловой эффект химической реакции. Энтальпия. Стандартные энтальпии образования, сгорания и растворения химических веществ.
12. I и II закон термохимии, I и II следствия из закона Гесса.
13. Энтропия. Стандартная энтропия химических соединений. Расчет изменения энтропии химических реакций.
14. Энергия Гиббса. Стандартная энергия Гиббса образования химических соединений. Расчет изменения энергии Гиббса химических реакций.
15. Энергия Гиббса и направленность протекания химических реакций.
16. Скорость химических реакций. Средняя и истинная скорость реакций. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ.
17. Правило Вант-Гоффа. Уравнение Аррениуса. Энергия активации.
18. Скорость химических реакций в гетерогенных системах. Катализ.
19. Химическое равновесие. Выражение константы равновесия для гомогенных и гетерогенных систем. Константа равновесия и ее связь с термодинамическими функциями.
20. Принцип Ле Шателье.
21. Физические и химические свойства воды. Диаграмма состояния воды.
22. Законы Рауля и Вант-Гоффа для растворов неэлектролитов.
23. Основы теории электролитической диссоциации. Степень и константа диссоциации. Сильные и слабые электролиты.
24. Кажущаяся степень диссоциации. Изотонический коэффициент. Законы Рауля и Вант-Гоффа для растворов электролитов.
25. Ионное произведение воды, pH растворов. Произведение растворимости.
26. Ионно-молекулярные уравнения. Основные случаи гидролиза однозарядных ионов.
27. Гидролиз многозарядных ионов. Усиление и ослабление процесса гидролиза.
28. Константа, степень и pH гидролиза.
29. Реакции окисления-восстановления. Типичные окислители и восстановители.
30. Метод электронного баланса. Молярные массы эквивалентов окислителей и восстановителей.
31. Направление протекания и константа равновесия окислительно-восстановительных реакций.
32. Электродный потенциал, его измерение, стандартный электродный потенциал.

33. Ряд стандартных потенциалов металлических электродов. Зависимость значения электродного потенциала от концентрации и рН электролита.
34. Гальванические элементы (ГЭ), напряжение ГЭ. Современные ГЭ.
35. Аккумуляторы (щелочные и кислотные). Материалы анода и катода. Процессы, протекающие при зарядке и разрядке аккумуляторов.
36. Химическая коррозия металлов.
37. Электрохимическая коррозия металлов.
38. Показатели коррозии (весовой, объемный и глубинный).
39. Методы защиты металлов от коррозии.
40. Электролиз расплавов и растворов. Поляризация электродов. Потенциал разложения. Перенапряжение.
41. Последовательность электродных процессов на аноде и катоде при электролизе растворов. Схемы электролиза растворов с инертными электродами и растворимым анодом.
42. Законы Фарадея. Выход по току.
43. Общие свойства металлов. Взаимодействие металлов с водой, кислотами и щелочами.
44. Способы получения металлов. Пирометаллургические процессы.
45. Способы получения металлов. Гидро- и электрометаллургические процессы.
46. Комплексные соединения, их строение и классификация.
47. Номенклатура и диссоциация комплексных соединений в растворах.
48. Водоподготовка. Способы очистки воды от примесей.
49. Жесткость воды и способы ее устранения.
50. Поверхностные явления. Адсорбция. Поверхностно-активные вещества.
51. Коллоидные растворы. Коагуляция.
52. Нанохимия и нанотехнологии в отдельных отраслях промышленности.

4.ВАРИАНТЫ ЗАДАЧ ПРЕДЛАБОРАТОРНОГО КОНТРОЛЯ

4.1. Классы неорганических соединений

1

А) 1. Назвать следующие химические соединения и определить степень окисления всех элементов соединений:

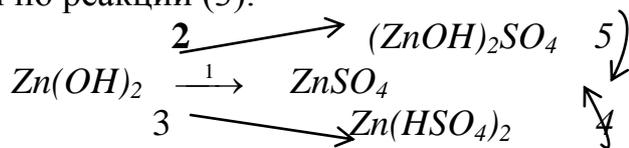


2. Написать формулы следующих химических соединений:
оксид хлора (VII), гидроксид железа (II), хлорид аммония,
сульфат гидроксомеди (II).

1. В) Определить состав смеси (% масс.), содержащий карбонат кальция (26 г) и оксид кальция, если после прокаливания 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 (см^3) выделившейся парообразной воды при 180°C и давлении 98,5 кПа.

3

А) 1. Назвать следующие химические соединения и определить степень окисления всех элементов соединений:

BeO , $\text{Ni}(\text{OH})_2$, H_3PO_4 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Co}(\text{HSO}_3)_2$, CrOHCl_2

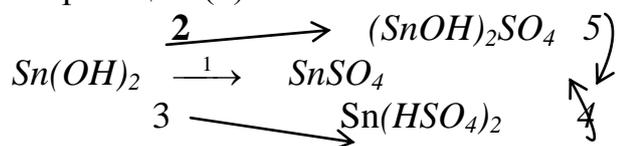
2. Написать формулы следующих химических соединений:

оксид кальция, гидроксид аммония, азотистая кислота, гидрокарбонат магния.

3. В) При взаимодействии 1,4 г технического карбоната натрия с HCl выделилось $300\text{см}^3 \text{CO}_2$, собранного над водным раствором 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 Na_2CO_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 прокаливании 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:

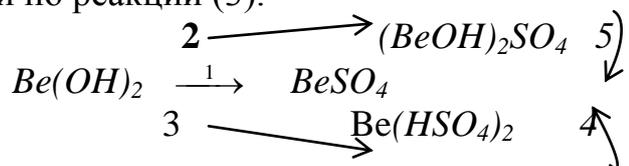
CO_2 , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, HCl , K_2S , $\text{Mg}(\text{HSO}_3)_2$, FeOHNO_3

2. Написать формулы следующих химических соединений:
оксид кальция, гидроксид кобальта (II), ортофосфат никеля (II), гидрокарбонат стронция.

5. В) Определить количество молей 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 0,9 г. Определить объем (см^3) выделившейся парообразной воды при 200°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 HCl выделилось 350см^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.

7

А) 1. Назвать следующие химические соединения и определить степень окисления всех элементов соединений:

N_2O_5 , NaOH , HBr , K_2SO_3 , $\text{Ba(HCO}_3)_2$, FeOHCl

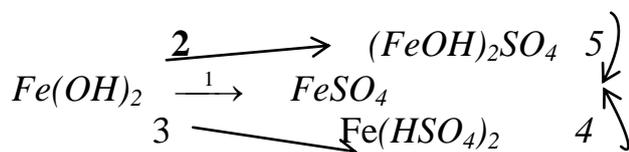
2. Написать формулы следующих химических соединений:

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 прокаливании 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).



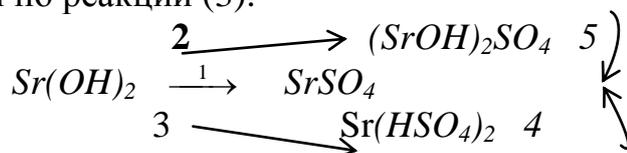
8. В) Определить количество моль воды в формуле кристаллогидрата $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, если в результате прокаливании его масса изменилась от 0,76 до 0,6 г. Определить объем (см^3) выделившейся парообразной воды при 180°C и давлении 99,2 кПа.

9

- А) 1. Назвать следующие химические соединения и определить степень окисления всех элементов соединений:
 CrO_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_2$, HPO_3 , MnCl_2 , $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{OH})_2\text{NO}_3$
 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 $400 \text{ см}^3 \text{ CO}_2$, собранного над водным раствором NaHCO_3 и измеренного при температуре 283K и давлении $759,21 \text{ мм рт.ст.}$ Давление паров воды при 283 K равно $9,21 \text{ мм рт.ст.}$ 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).



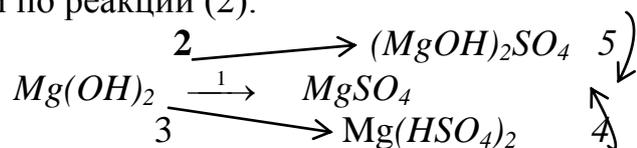
10. В) Определить состав смеси (% масс.), содержащий карбонат кадмия (12 г) и оксид кадмия, если после прокаливании этой смеси полученный продукт вступил в реакцию с ортофосфорной кислотой и образовалось 41 г ортофосфата кадмия. Составить уравнения реакций.

11

- А) 1) Назвать следующие химические соединения и определить степень окисления всех элементов соединений:
 Cr_2O_3 , AgOH , HF , NiS , $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$, LiHCO_3
 2) Написать формулы следующих химических соединений:
 оксид азота (V), гидроксид никеля (II), гидроортофосфат стронция, нитрат дигидроксиалюминия.
11. В) Определить количество моль воды в формуле кристаллогидрата $\text{FeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, если в результате прокаливании его масса изменилась от 1,62 г до 0,88 г. Определить объем (см^3) выделившейся парообразной воды при 165°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 HCl выделилось 450 см³ CO₂, собранного над водным раствором NaHCO₃ 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 SrCO₃ в техническом карбонате стронция в процентах.

13

А) 1) Назвать следующие химические соединения и определить степень окисления всех элементов соединений:



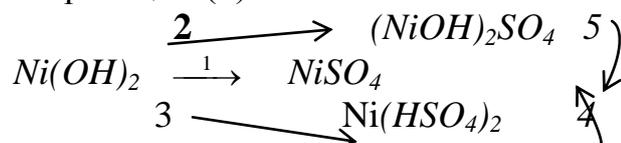
2) Написать формулы следующих химических соединений:

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

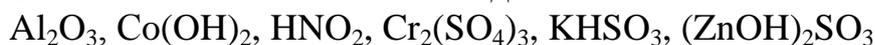
А) Составить реакции (1-5), расставить коэффициенты. Назвать соли, полученные по реакциям (1,2,3) и определить молярную массу соли, полученной по реакции (3).



14. В) Определить количество моль воды в формуле кристаллогидрата BeCl₂ · nH₂O, если в результате прокаливания его масса изменилась от 0,63 г до 0,43 г. Определить объем (см³) выделившейся парообразной воды при 150⁰С и давлении 98 кПа.

15

А) 1) Назвать следующие химические соединения и определить степень окисления всех элементов соединений:

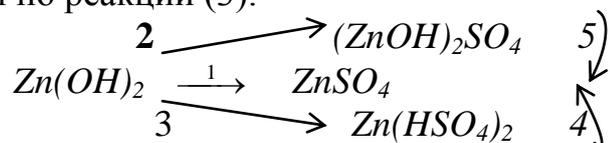


2) Написать формулы следующих химических соединений:
оксид хлора (III), сероводородная кислота, нитрат железа (III), гидрокарбонат бария.

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 прокаливания 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 см^3 CO_2 , собранного над водным раствором NaHCO_3 и измеренного при температуре 283К и давлении 759,21 мм рт.ст. Давление паров воды при 283 К равно 9,21 мм рт.ст. Определить содержание BaCO_3 в техническом карбонате бария в процентах.

4.2. Способы выражения состава раствора.

1

А) Определить массу хлорида хрома (III), содержащуюся в 500 см^3 0,1 н раствора хлорида хрома (III), если реакция с участием 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 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 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 Na_2CO_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 $1,0257 \text{ г/см}^3$.

5. В) 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.

6

А) Сколько граммов нитрата натрия потребуется для приготовления 300 см^3 6% -ного раствора плотностью $1,05 \text{ г/см}^3$?

6. В) Плотность 10%-го водного раствора хлорида магния равна $1,084 \text{ г/см}^3$. Рассчитать: а) молярную концентрацию, б) моляльность, в) молярную долю соли в растворе.

А) Определить массу хлорида хрома(III), содержащуюся в 800 см^3 0,2 н раствора хлорида хрома(III), если реакция с участием CrCl_3 протекает по уравнению: $\text{CrCl}_3 + 3\text{KOH} = \text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{KCl}$

7. 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 1 литра раствора, содержащего 10% (масс.) безводной соли. Плотность 10%-го раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ равна $1,082 \text{ г/см}^3$.

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 $1,10 \text{ г/см}^3$, 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^3 раствора содержится 0,02 моль гидроксида натрия

9. В) Плотность 20%-го раствора серной кислоты равна $1,139 \text{ г/см}^3$. 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 Na_2SO_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 моляльность 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) моляльность, в) молярную долю соли в растворе

13

А) Определить массу хлорида железа (III), содержащуюся в 600 см^3 $0,1 \text{ н}$ раствора хлорида железа (III), если реакция с участием 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 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 $0,5 \text{ М}$ раствора данного вещества. Пояснить процесс приготовления раствора.

15

А) Определить титр раствора вещества, если в 100 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 $1,082 \text{ г/см}^3$.

4.3. 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 Na_2SO_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

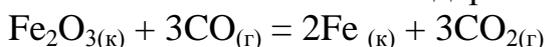
А. Стандартная энтальпия реакции сгорания этилового спирта (C_2H_5OH) равна (-1367) кДж/моль. Написать термохимическое уравнение сгорания этилового спирта и вычислить стандартную энтальпию его образования.

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 $\Delta G_{г,298}^{\circ}$ по значениям $\Delta G_{ф,298}^{\circ}(В)$.

3В. Найти массу этана (C_2H_6), при полном сгорании которого до $CO_{2(г)}$ и $H_2O_{(г)}$ 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: $2CuO_{(к)} + 4NO_{2(г)} + O_{2(г)} = 2Cu(NO_3)_{2(к)}$

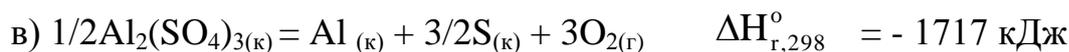
4В. При растворении в воде 13,6 г безводного $BaCl_2$ выделилось 685 Дж теплоты, а при растворении в воде 12 г кристаллогидрата $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ поглотилось 990 Дж. Определить изменение стандартной энтальпии реакции получения кристаллогидрата из безводной соли и воды.

5

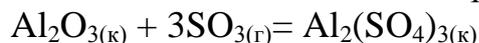
А. Стандартная энтальпия реакции сгорания глицерина ($C_3H_8O_3$) равна (-1661 кДж/моль). Написать термохимическое уравнение сгорания глицерина и вычислить стандартную энтальпию его образования.

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 $\Delta G_{\text{г},298}^{\circ}$ по значениям $\Delta G_{\text{ф},298}^{\circ}$ (В).

6В. Найти массу ацетилена (C_2H_2), 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 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: $4\text{NO}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} + 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} = 4\text{HNO}_{3(\text{ж})}$

7В. При растворении в воде 10 г безводного 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 ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) 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 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 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 $\Delta G_{r,298}^{\circ}$ по значениям $\Delta G_{f,298}^{\circ}$ (В).

9В. Найти массу этилена (C_2H_4), при полном сгорании которого до $CO_{2(g)}$ и $H_2O_{(r)}$ 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

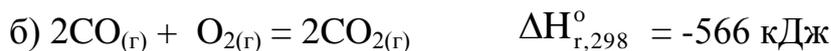
А. Рассчитать значения стандартных энтальпии и энтропии химической реакции: $2PbO_{(к)} + O_{2(r)} + 4NO_{2(r)} = 2Pb(NO_3)_{2(к)}$

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.

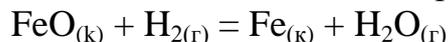
11

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 $\Delta G_{r,298}^{\circ}$ по значениям $\Delta G_{f,298}^{\circ}$ (В).

12В. Найти массу метана (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: $2\text{Mg}(\text{NO}_3)_{2(\text{к})} = 2\text{MgO}_{(\text{к})} + 4\text{NO}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})}$

13В. При растворении в воде 5 г безводного 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 $\text{CaCO}_{3(\text{к})}$ из простых веществ.

15

А. Можно ли восстановить водородом оксид цинка и оксид свинца (II) до металлов при стандартных условиях? Ответ подтвердить расчетом $\Delta G_{\text{г},298}^{\circ}$ по значениям $\Delta G_{\text{ф},298}^{\circ}$ (В).

15В. Найти массу этана (C_2H_6), при полной сгорании которого до $\text{CO}_{2(\text{г})}$ и $\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$ в тепловом агрегате выделяется теплота, достаточная для нагревания 15 л воды от 20 до 100°C. Мольная теплоемкость воды равна 75,3 Дж/моль·К. КПД теплового агрегата составляет 45%.

16

А. Рассчитать значения стандартных энтальпии и энтропии химической реакции: $2\text{PbS}_{(\text{к})} + 3\text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{PbO}_{(\text{к})} + 2\text{SO}_{2(\text{г})}$

16В. 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 $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ поглотилось 4686 Дж. Определить изменение стандартной энтальпии реакции получения кристаллогидрата из безводной соли и воды.

4.4. Коллигативные свойства растворов.

1

А. Вычислить температуру кипения водного раствора, содержащего 0,2 моль глюкозы ($C_6H_{12}O_6$) в 800 г раствора.

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

1. В. Определить осмотическое давление 1%-ного раствора хлорида алюминия при 18°C . Плотность раствора равна $1,010 \text{ г/см}^3$. Кажущаяся степень диссоциации хлорида алюминия равна 0,9.

2

А. В 90 г воды содержится 3,5 г неэлектролита. Раствор обладает при 25°C осмотическим давлением, равным 633,7 кПа. Определить молярную массу неэлектролита. Плотность раствора равна $1,031 \text{ г/см}^3$.

2. В. Определить давление насыщенного пара над 0,07М раствором сульфата железа (II) ($\rho_{p-ра} = 1,008 \text{ г/см}^3$) 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

А. Определить давление насыщенного пара над 2,0%-ным водным раствором карбамида $CO(NH_2)_2$ при 373К, если давление насыщенного пара над водой при этой же температуре равно 101,325 кПа.

3. В. Определить кажущуюся степень диссоциации соли, если водный раствор карбоната натрия с массовой долей 0,26% кристаллизуется (замерзает) при температуре $(-0,10^{\circ}\text{C})$. $\mathcal{K}_T^{H_2O} = 1,86 \text{ кг}\cdot\text{К/моль}$.

4

А. Вычислить температуру замерзания водного раствора, содержащего 0,05 моль глюкозы ($C_6H_{12}O_6$) в 400 г раствора. $\mathcal{K}_T^{H_2O} = 1,86 \text{ кг}\cdot\text{К/моль}$.

4. В. Определить осмотическое давление 2%-ного водного раствора хлорида натрия при 32°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°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) ($\rho_{\text{р-ра}} = 1,008 \text{ г/см}^3$) 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 ($\text{C}_3 \text{H}_8\text{O}_3$) при 373К, если давление насыщенного пара над водой при этой же температуре равно 101,325 кПа.

6. В. Определить кажущуюся степень диссоциации соли, если водный раствор хлорида кальция с массовой долей 1,2 % кристаллизуется (замерзает) при температуре (-0,57⁰С). $K_T^{\text{H}_2\text{O}} = 1,86 \text{ кг}\cdot\text{К/моль}$

7

А. Вычислить температуру кипения водного раствора, содержащего 0,1 моль глюкозы ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) в 700 г раствора. $\Delta_T^{\text{H}_2\text{O}} = 0,52 \text{ кг}\cdot\text{К/моль}$

7. В. Определить осмотическое давление 2,0%-ного раствора нитрата калия при 25⁰С. Плотность раствора равна 1,009 г/см³. Кажущаяся степень диссоциации нитрата калия равна 0,9.

8

А. В 500 г воды содержится 2 г неэлектролита. Раствор обладает при 0⁰С осмотическим давлением, равным 51 кПа. Определить молярную массу неэлектролита. Плотность раствора равна 1,015 г/см³.

8. В. Определить давление насыщенного пара над 0,09М раствором нитрата алюминия ($\rho_{\text{р-ра}} = 1,014 \text{ г/см}^3$) 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 ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) при 373К, если давление насыщенного пара над водой при этой же температуре равно 101,325 кПа.

9. В. Определить кажущуюся степень диссоциации соли, если водный раствор иодида калия с массовой долей 1,5 % кристаллизуется (замерзает) при температуре (-0,32⁰С).

$$K_T^{\text{H}_2\text{O}} = 1,86 \text{ кг}\cdot\text{К/моль}$$

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 $1,009 \text{ г/см}^3$. Кажущаяся степень диссоциации хлорида калия равна 0,9.

11

А. 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 $1,015 \text{ г/см}^3$.

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 ($-0,26^{\circ}\text{C}$). $K_T^{H_2O} = 1,86 \text{ кг}\cdot\text{К/моль}$

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°C . Плотность раствора равна $1,010 \text{ г/см}^3$. Кажущаяся степень диссоциации хлорида алюминия равна 0,9.

14

А. В 450 г воды содержится 5 г неэлектролита. Раствор обладает при 20°C осмотическим давлением, равным 228,7 кПа. Определить молярную массу неэлектролита. Плотность раствора равна $1,012 \text{ г/см}^3$.

14. В. 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.

15

А. Определить давление насыщенного пара над 4,0%-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.

15. В. Определить кажущуюся степень диссоциации соли, если водный раствор бромида меди (II) с массовой долей 1,5 % кристаллизуется (замерзает) при температуре (-0,318⁰С).

$$K_T^{\text{H}_2\text{O}} = 1,86 \text{ кг}\cdot\text{К}/\text{моль}$$

16

А. Вычислить температуру замерзания водного раствора, содержащего 0,5 моль бутанола ($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$) в 900 г раствора. $K_T^{\text{H}_2\text{O}} = 1,86 \text{ кг}\cdot\text{К}/\text{моль}$.

16. В. Определить осмотическое давление 2,0%-ного раствора хлорида кальция при 293К. Плотность раствора равна 1,015 г/см³. Кажущаяся степень диссоциации хлорида кальция равна 0,75.

4.5. Растворы сильных и слабых электролитов

1

А. Вычислить рН 0,1 М водного раствора уксусной кислоты (CH_3COOH).

1. В. Рассчитать рН раствора, полученного смешением 20 см³ 0,1М раствора HCl , 15 см³ 0,3М раствора NaOH и 20 см³ воды.

2

А. Определить произведение растворимости PbBr_2 , если его растворимость в воде при 25⁰С равна $1,32 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

2. В. Вычислить рН 0,01М водного раствора HF , содержащего, кроме того, 0,002 моль/л NaF .

3

А. Вычислить рН следующих водных растворов: а) 0,04М HNO_3 ; б) 0,5М LiOH .

3. В. Определить, образуется ли осадок, если смешано 150 см³ 0,01М водного раствора хлорида кальция и 250 см³ 0,002М водного раствора сульфата натрия.

4

А. Вычислить рН 0,2 М водного раствора муравьиной кислоты (HCOOH).

4. В. Рассчитать pH раствора, полученного смешением 35 см^3 $0,3\text{M}$ раствора HCl , 20 см^3 $0,5\text{M}$ раствора NaOH и 10 см^3 воды.

5

A. Определить произведение растворимости Ag_2SO_4 , если его растворимость в воде при 25°C равна $1,62 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

5. В. Вычислить pH $0,01\text{M}$ водного раствора HCOOH , содержащего, кроме того, $0,02$ моль/л HCOONa .

6

A. Вычислить pH следующих водных растворов: а) $0,02\text{M}$ HI ; б) $0,05\text{M}$ NaOH .

6. В. Определить, образуется ли осадок, если смешано 100 см^3 $0,01\text{M}$ водного раствора хлорида бария и 300 см^3 $0,02\text{M}$ водного раствора сульфата натрия.

7

A. Вычислить pH $0,01 \text{ M}$ водного раствора бромноватистой кислоты (HOBr).

7. В. Рассчитать pH раствора, полученного смешением 15 см^3 $0,15\text{M}$ раствора HCl , 25 см^3 $0,1\text{M}$ раствора NaOH и 25 см^3 воды.

8

A. Определить произведение растворимости SrF_2 , если его растворимость в воде при 25°C равна $0,85 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

8. В. Вычислить pH $0,1\text{M}$ раствора CH_3COOH , содержащего, кроме того, $0,02$ моль/л CH_3COONa .

9

A. Вычислить pH следующих водных растворов: а) $0,05\text{M}$ HClO_4 ; б) $0,03\text{M}$ RbOH .

9. В. Определить, образуется ли осадок, если смешано 200 см^3 $0,01\text{M}$ водного раствора нитрата свинца и 300 см^3 $0,02\text{M}$ водного раствора сульфата натрия.

10

A. Вычислить pH $0,1\text{M}$ раствора азотистой кислоты (HNO_2).

10. В. Рассчитать pH раствора, полученного смешением 15 см^3 $0,3\text{M}$ раствора HCl , 25 см^3 $0,2\text{M}$ раствора NaOH и 20 см^3 воды.

11

A. Определить произведение растворимости CaF_2 , если его растворимость в воде при 25°C равна $2,05 \cdot 10^{-4}$ 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 см³ 0,001М водного раствора хлорида кальция и 400 см³ 0,02М водного раствора сульфата натрия.

13

А. Вычислить рН 0,2М раствора фтороводородной кислоты (HF).

13. В. Рассчитать рН раствора, полученного смешением 30 см³ 0,3М раствора HCl, 35 см³ 0,2М раствора NaOH и 20 см³ воды.

14

А. Определить произведение растворимости PbI₂, если его растворимость в воде при 25⁰С равна 1,26 · 10⁻³ 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 см³ 0,001М водного раствора хлорида кальция и 400 см³ 0,02М водного раствора карбонат натрия.

16

А. Вычислить рН 0,02 М водного раствора хлорноватистой кислоты (HOCl).

16. В. Рассчитать рН раствора, полученного смешением 20 см³ 0,1М раствора HCl, 15 см³ 0,3М раствора NaOH и 25 см³ воды.

4.6. Гальванические элементы. Коррозия металлов.

1

А. Алюминиевый электрод погружен в 1 · 10⁻³ 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 $\Delta G_{f,298}^{\circ}$ (Me^{n+}) рассчитать стандартное напряжение ГЭ и константу равновесия реакции при 298К.

$$\Delta G_{f,298}^{\circ} (\text{Ag}^+) = 77,11 \text{ кДж/моль}; \quad \Delta G_{f,298}^{\circ} (\text{Hg}^{2+}) = 164,77 \text{ кДж/моль}$$

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 см^2 с никелевой в растворе серной кислоты (H_2SO_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 см^3 водорода (н.у).

3

- А. 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.
3. В. 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.

4

- А. Потенциал медного электрода, погруженного в раствор сульфата меди (II) равен (+0,35В). 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 $\Delta G_{f,298}^{\circ}$ (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 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 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 298 К .

$$\Delta G_{f,298}^{\circ} (\text{Co}^{2+}) = -51,5 \text{ кДж/моль}; \quad \Delta G_{f,298}^{\circ} (\text{Fe}^{2+}) = -84,94 \text{ кДж/моль}$$

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 см^2 с никелевой в растворе серной кислоты (H_2SO_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 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 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 $\Delta G_{\text{f},298}^{\circ} (\text{Me}^{\text{n}+})$ рассчитать стандартное напряжение ГЭ и константу равновесия реакции при 298 К .

$$\Delta G_{\text{f},298}^{\circ} (\text{Cd}^{2+}) = -77,74 \text{ кДж/моль}; \quad \Delta G_{\text{f},298}^{\circ} (\text{Ni}^{2+}) = -64,4 \text{ кДж/моль}$$

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 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 $0,05 \text{ г}$. Плотность цинка равна $7,1 \text{ г/см}^3$.

12

А. Составить схему коррозионного гальванического элемента, возникающего при контакте железа с кадмием в растворе разбавленной серной кислоты (H_2SO_4). Написать уравнения электродных процессов и суммарной реакции.

12. В. Составить схему гальванического элемента (ГЭ), образованного висмутовым электродом, погруженным в $1 \cdot 10^{-2}$ 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^2 с медной в растворе серной кислоты (H_2SO_4). 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^3 водорода (н.у.)

15

А. 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.

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 $1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ раствор сульфата магния. Вычислить значение потенциала магниевого электрода.

16. В. Составить схему коррозионного ГЭ, возникающего при контакте цинковой пластины площадью 20 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 см^3 водорода (н.у).

5.ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

5.1. 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. ($101,325 \text{ кПа}$) составляет $22,4 \text{ л}$.

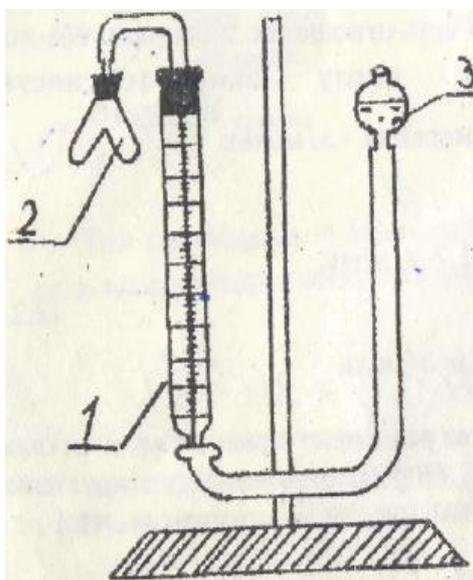
Цель работы: Определить содержание карбоната кальция в выданной навеске технического продукта.

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 см³ 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, см³.

Таблица 1.1. - Зависимость давления насыщенного водяного пара от температуры

Температура, °С	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 см³ – объем одного моль СО₂ при н.у.

Вычислить молярную массу СаСО₃:

$$M_{\text{CaCO}_3} = 40 + 12 + 3 \cdot 16 = 100 \text{ г/моль.}$$

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:

$$\omega = \frac{m_{\text{CaCO}_3}}{m_{\text{CaCO}_3(\text{техн})}} \cdot 100, \% \quad (1.8)$$

5.2. 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 ω_B , единица измерения – доля от единицы или процент) определяется отношением массы растворенного вещества (m_B) к массе раствора ($m_{p-ра}$):

$$\omega_B = \frac{m_B}{m_{p-ра}}, \quad (2.1)$$

или

$$\omega_B = \frac{m_B}{m_{p-ра}} \cdot 100, \% \quad (2.2)$$

Например, $\omega_{NaCl} = 15\%$.

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

$$m_{p-ра} = V_{p-ра} \cdot \rho,$$

где ρ – плотность раствора, $г/см^3$.

2) Молярная доля растворенного вещества (символ χ_B безразмерная величина) определяется как отношение числа моль растворенного вещества (n_B) к сумме числа моль растворенного вещества (n_B) и числа моль растворителя ($n_{p-тель}$) (например, воды):

$$\chi_B = \frac{n_B}{n_B + n_{p-тель}} = \frac{m_B / M_B}{m_B / M_B + m_{p-тель} / M_{p-тель}}, \quad (2.3)$$

где m_B и $m_{p-тель}$ – массы соответственно растворенного вещества и растворителя, г;

M_B и $M_{p-тель}$ – молярные массы растворенного вещества и растворителя, г/моль.

Например, $\chi_{KNO_3} = 0,02$.

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:

$$C_B = \frac{n_B}{V_{p-ра}} = \frac{m_B}{M_B \cdot V_{p-ра}}, \quad (2.4)$$

где m_B – масса растворенного вещества, г;

M_B – молярная масса растворенного вещества, г/моль;

$V_{p-ра}$ – объем раствора, л.

Например, $C_{H_2SO_4} = 0,12$ моль/л или $C_{H_2SO_4} = 0,12$ н.

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

$$C_{эк}(B) = \frac{n_{эк}(B)}{V_{p-ра}} = \frac{m_B}{M_{эк}(B) \cdot V_{p-ра}}, \quad (2.5)$$

где m_B – масса растворенного вещества, г;

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

$V_{p-ра}$ – объем раствора, л.

$$M_{эк}(B) = \frac{M_B}{Z_B},$$

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

Z_B – эквивалентное число, которое определяется

для кислот:

Z_B – основность кислоты,

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

для оснований:

Z_B – кислотность оснований,

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

для солей:

$Z_B = n \cdot B$,

n – число атомов металла в молекуле соли;

B – валентность металла.

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

Например, $C_{эк}(CaCl_2) = 0.15$ моль/л или $C_{эк}(CaCl_2) = 0.15$ 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:

$$n_{эк}(B_1) = n_{эк}(B_2), \quad (2.6)$$

$$C_{эк}(B_1) \cdot V_{B_1} = C_{эк}(B_2) \cdot V_{B_2}. \quad (2.7)$$

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)

$$C_m(B) = \frac{m_B \cdot 1000}{M_B \cdot m_{p-тель}}, \quad (2.8)$$

где m_B и $m_{p-тель}$ – масса соответственно растворенного вещества и растворителя, г.;

M_B – молярная масса растворенного вещества, г/моль.

Например, $C_m(HNO_3) = 0,2$ моль/кг.

6) Титр раствора вещества (символ T_B , единица измерения – г/см³) – это концентрация стандартного раствора, равная массе растворенного вещества (m_B), содержащейся в 1 см³ раствора:

$$T_B = \frac{m_B}{V_{p-ра}}, \quad (2.9)$$

где $V_{p-ра}$ – объем раствора, см³;

m_B – масса растворенного вещества, г.

Например, $T_{KOH} = 0,01$ г/см³.

Опыт 1 Приготовление водного раствора щелочи (NaOH)

Цель работы: приготовить раствор щелочи (NaOH) и вычислить его концентрации (ω_{NaOH} , C_{NaOH} , $C_{эк}(NaOH)$, T_{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 см³. В колбу налить приблизительно половину требуемого объема дистиллированной воды (около 50 см³) 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/см³.

Опыт 2 Определение молярной концентрации эквивалента и титра раствора NaOH, полученного в опыте 1

Чистую бюретку ополоснуть раствором соляной кислоты ($C_{эк}(HCl) = 0,1$ 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^3 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 $0,1 \text{ см}^3$ 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 $0,2 \text{ см}^3$. 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 Δ и ε для T_{NaOH} .

5.3. 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



$$\begin{aligned} \Delta_r H^0(298\text{K}) &= \sum n_i \Delta_f H^0(298\text{K})_{\text{прод.}} - \sum n_g \Delta_f H^0(298\text{K})_{\text{исход.}} = \\ &= [c \Delta_f H^0(298\text{K}, C) + d \Delta_f H^0(298\text{K}, D)] - [a \Delta_f H^0(298\text{K}, A) + b \Delta_f H^0(298\text{K}, B)]. \end{aligned} \quad (3.3)$$

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

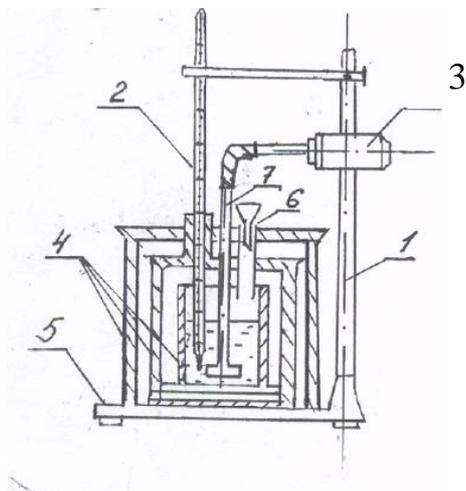


Рис.4.1. Схема калориметра.

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 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:

τ , мин									
t , $^{\circ}\text{C}$									

По полученным данным построить график $t = f(\tau)$, откладывая на оси абсцисс время τ (мин), а на оси ординат – температуру t , $^{\circ}\text{C}$ (рис.4.2).

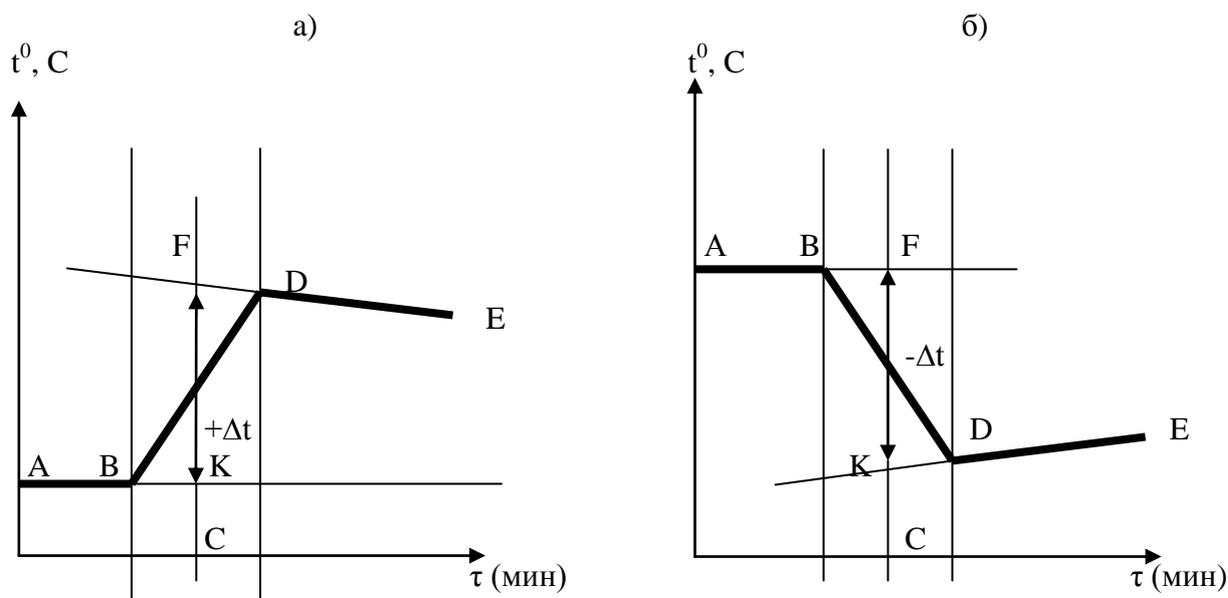


Рис. 4.2 Графический метод определения изменения температуры

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 (Δt), вызванное процессом растворения.

На основании полученных данных по Δt 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.

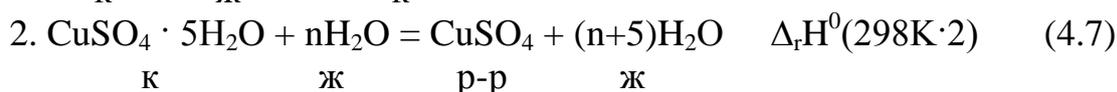
Полученный результат сравнить с теоретическим значением $\Delta_{\text{раст.}}H^0(298\text{K})$ соли (спросить у преподавателя) и рассчитать абсолютную и относительную ошибки опыта.

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.

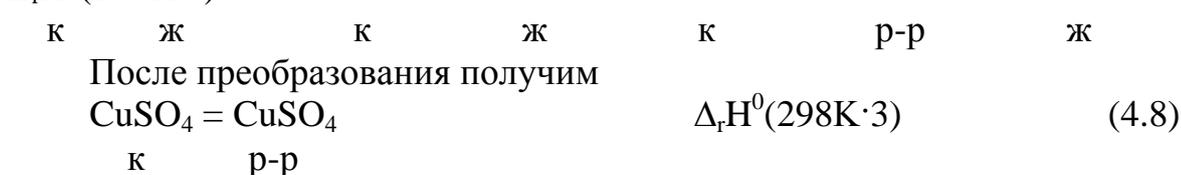
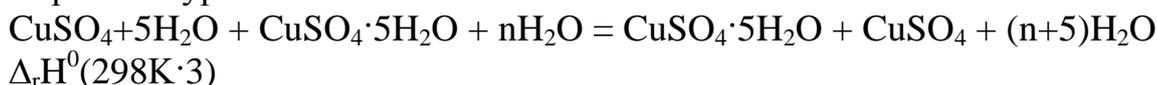
Процесс растворения безводной соли (CuSO_4) можно представить протекающим в две стадии:



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 CuSO_4 . Отмерить цилиндром 300 мл воды для растворения CuSO_4 , и 297 мл воды для растворения навески

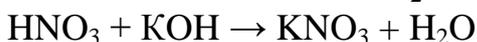
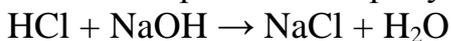
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Разница в 3 г соответствует количеству воды, которое содержится в 7,5 г кристаллогидрата.

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,

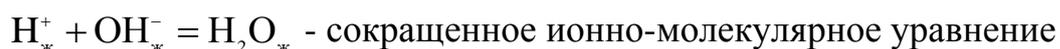


или, в ионной форме,

$\text{H}^+ + \text{Cl}^- + \text{Na}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$ – 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 H^+ и 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 см^3 1н раствора соляной или азотной кислоты и в отдельный стакан – 150 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:

τ , мин							
t , °С							

Для определения Δt построить график $t = f(\tau)$ (см.рис.4.2а). Зная Δt , рассчитать количество теплоты, выделившейся в результате реакции, по формуле

$$Q_p = [C_{\text{см}} \cdot m_{\text{см}} + C_{\text{р-ра}} \cdot m_{\text{р-ра}}] \cdot \Delta t, \quad (4.9)$$

где $m_{\text{см}}$ – масса стеклянных частей прибора, г;

$C_{\text{см}}$ – удельная теплоемкость стекла, равная 0,753 Дж/г·К;

$m_{\text{р-ра}}$ – масса раствора кислоты, г;

$C_{\text{р-ра}}$ – удельная теплоемкость раствора, равная 4,18 Дж/г·К.

Рассчитать теплоту нейтрализации:

$$\Delta_{\text{нейт.}} H^0(298\text{K})_{\text{оп.}} = -Q_p \cdot M_{\text{эк}}(\text{HCl}) / m_{\text{HCl}} \cdot 1000 \text{ (кДж/моль)} \quad (4.10)$$

где m_{HCl} – масса HCl г., участвующая в реакции нейтрализации;

В 1000 см³ 1н раствора HCl содержится – 36,5 г. HCl

В 150 см³ 1н раствора HCl содержится – m_{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 $\Delta_{\text{нейт.}} H^0(298\text{K})_{\text{оп.}}$ с теоретической величиной $\Delta_{\text{нейт.}} H^0(298\text{K})_{\text{теор}}$ и рассчитать абсолютную и относительную ошибки опыта.

5.4. 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°С. 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°С), для северных районов - антифриз А-65 и др.

Наиболее распространенным антифризом в настоящее время является водный раствор этиленгликоля (СН₂ОН – СН₂ОН) с соответствующими добавками. Этиленгликоль - бесцветная вязкая жидкость с температурой кипения 198°С и температурой замерзания (-12°С).

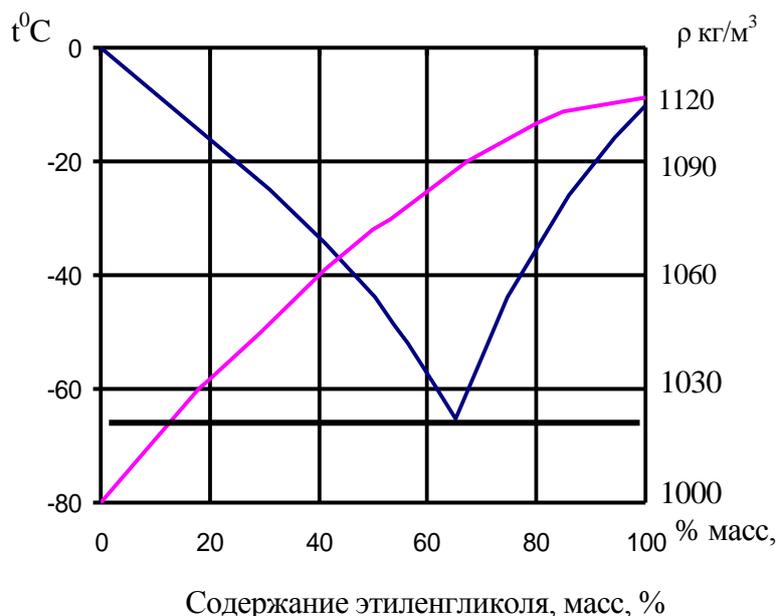


Рис.4.1 Диаграмма состояния водных растворов этиленгликоля:
1 – кривая плотности растворов;
2 – кривая температуры замерзания растворов.

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°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 $1,114 \text{ г/см}^3$.

$$m_{\text{эт}} = \frac{m_{\text{р-ра}} \cdot \omega_{\text{эт}}}{100}, \text{ Г}; \quad (4.2)$$

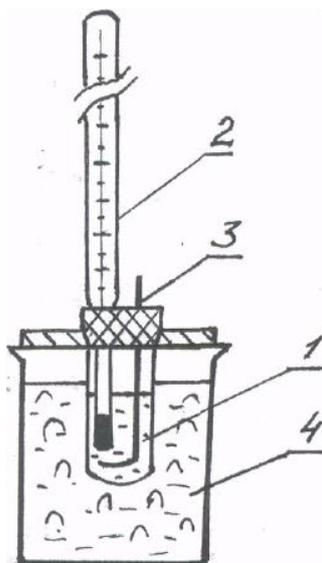
$$m_{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{р-ра}} - m_{\text{эт}}, \text{ Г}; \quad (4.3)$$

$$V_{\text{эт}} = \frac{m_{\text{эт}}}{\rho_{\text{эт}}}, \text{ см}^3; \quad (4.4)$$

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}}, \text{ см}^3 \quad (4.5)$$

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

τ , сек	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
t°, C										

Построить график зависимости изменения температуры раствора от времени - кривую охлаждения (рис. 4.3 а,б). Полученный график может иметь вид а) или б).

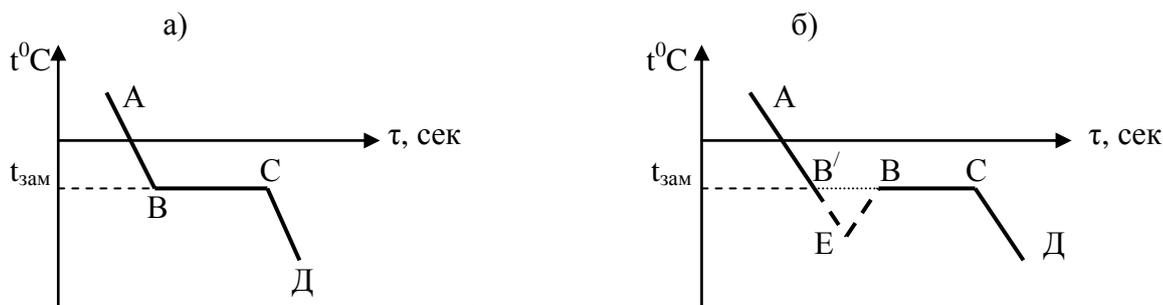


Рис. 4.3 Кривые охлаждения

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

$$t_{\text{зам.р-ра(теор)}} = 0 - \Delta t_{\text{зам.}} = - K_T^{\text{H}_2\text{O}} \cdot \frac{m_{\text{эт}} \cdot 1000}{M_{\text{эт}} \cdot m_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (47.6)$$

Найти абсолютную и относительную погрешности эксперимента.

Приготовленный раствор антифриза сдать лаборанту.

5.5. 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 (α) 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 α 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 ρ 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, см^2 .

Удельная электрическая проводимость (σ) - физическая величина, обратная удельному электрическому сопротивлению (ρ):

$$\sigma = \frac{1}{\rho}, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} \quad (5.7)$$

Молярная электрическая проводимость (λ_m) раствора, содержащего электролит, равна отношению удельной электрической проводимости (σ) 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 λ_∞ , 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.

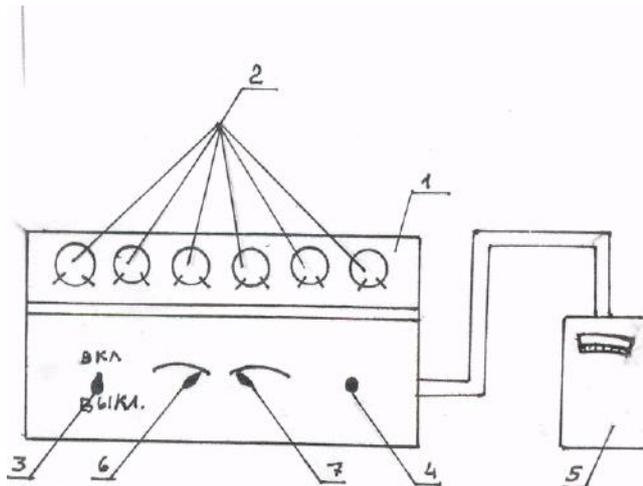


Рис. 5.1. Прибор для определения электропроводности растворов

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).

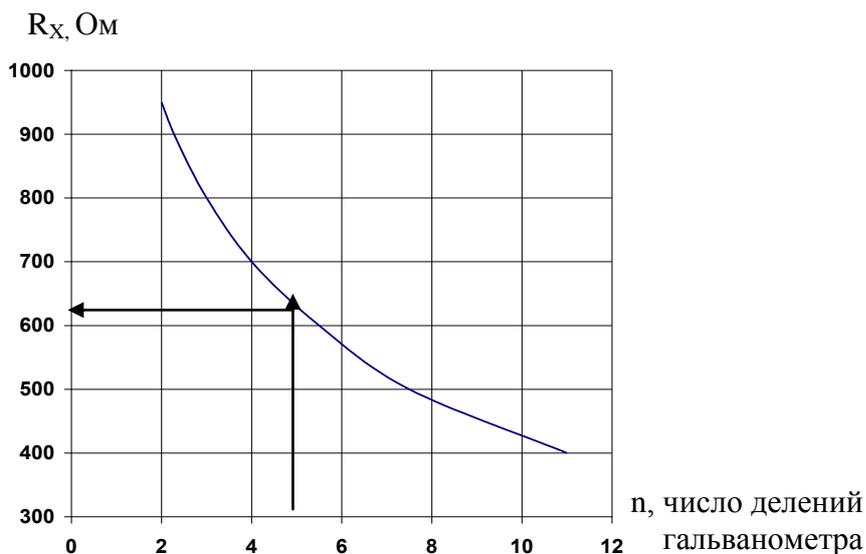


Рис. 5.2. Градуировочный график

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 λ_m по формуле (8.8);

3) степень диссоциации уксусной кислоты α по формуле (8.9)

(молярную электрическую проводимость уксусной кислоты при бесконечном разбавлении (λ_{∞}) 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 _x , Ом	Степень диссоциации кислоты, α %	pH раствора	K _C
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.

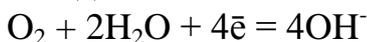
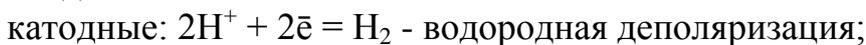
5.6. Коррозия металлов

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.

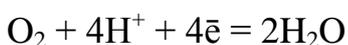
Химическая коррозия представляет собой разрушение металлов вследствие непосредственного взаимодействия их с сухими агрессивными газами O_2 , CO_2 , SO_2 , H_2S , NH_3 , H_2O (газовая коррозия), или с агрессивными компонентами в жидких неэлектролитах, например в нефтепродуктах (коррозия в неэлектролитах).

При контакте металла с водой, растворами электролитов, влажными газами, наблюдается электрохимическая коррозия – наиболее распространенный вид коррозии металлов.

Процессы, протекающие при электрохимической коррозии:

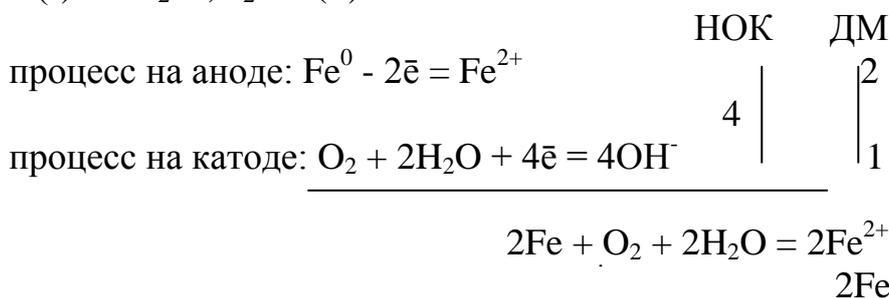


кислородная деполяризация.



Например, схема коррозионного ГЭ, составленного из железа ($\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44\text{В}$), частично покрытого оловом ($\varphi_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0 = -0,14\text{В}$) в атмосферных условиях, имеет вид:

А(-) Fe/H₂O, O₂/Sn (+)К:



Вторичный процесс: 4Fe(OH)₂ + O₂ + 2H₂O = 4Fe(OH)₃ – суммарная реакция процесса коррозии.

Количественно скорость коррозии характеризуется следующими показателями коррозии:

- **весовой показатель** $K_m = \frac{\Delta m_{\text{Me}}}{S \cdot \tau}$, г/м²·ч, (6.1)

где Δm_{Me} – масса металла, превратившегося в продукт коррозии, г;

S – площадь поверхности металла, м²;

τ – продолжительность коррозии, ч.

- **объемный показатель** $K_v = \frac{V}{S \cdot \tau}$, см³/м²·ч, (6.2)

где V – объем газа, выделяющегося (H₂) или поглощенного (O₂) при коррозии, см³;

Объемный и весовой показатели связаны уравнением:

$$K_v = \frac{K_m}{M_{\text{эк}}(\text{Me})} \cdot V_{\text{M}_{\text{эк}}(\text{газа})}, \quad (6.3)$$

где $M_{\text{эк}}(\text{Me})$ – молярная масса эквивалента металла, который подвергается коррозии, г/моль;

$V_{\text{M}_{\text{эк}}(\text{газа})}$ – эквивалентный объем газа, выделяющегося (H₂) или поглощенного (O₂) при коррозии металла, см³/моль.

- **глубинный показатель** $\Pi = \frac{\delta}{\tau}$, мм/год, (6.4)

где δ – глубина проникновения коррозии в металл, мм;

τ – продолжительность коррозии, год.

Весовой и глубинный показатели коррозии связаны уравнением:

$$\Pi = \frac{K_m \cdot 8760}{1000 \cdot \rho_{\text{Me}}}, \quad \text{мм/год} \quad (6.5)$$

где ρ_{Me} – плотность металла, подвергающегося коррозии, г/см³;

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).

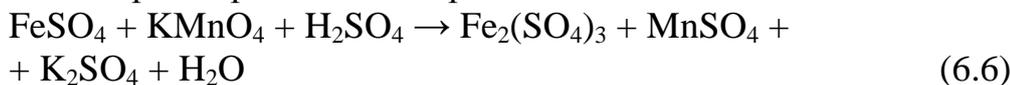
Схема коррозионного гальванического элемента:

A (-) $\text{Fe}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Fe}_3\text{C}$ (+) 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^3 образовавшегося раствора FeSO_4 . Пробы оттитровать 0,01н раствором KMnO_4 до появления бледно-розовой окраски раствора, которая не исчезает при перемешивании в течение одной минуты. Записать объемы титранта, 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 рассчитать массу железа, растворившегося в серной кислоте, следующим образом:

По закону эквивалентов:

$$\frac{m'(\text{Fe}^{2+})}{M_{\text{эк}}(\text{Fe}^{2+})} = C_{\text{эк}}(\text{KMnO}_4) \cdot V_{\text{cp}}(\text{KMnO}_4)$$

где $m'(\text{Fe}^{2+})$ - масса Fe^{2+} в 20 см^3 раствора, г.

$M_{\text{эк}}(\text{Fe}^{2+})$ -молярная масса эквивалентов Fe^{2+} в процессе ($\text{Fe}^{2+} - 1e = \text{Fe}^{3+}$),

равная $\frac{M(\text{Fe}^{2+})}{1} = \frac{56}{1} = 56 \text{ г/моль}$.

$C_{\text{эк}}(\text{KMnO}_4)$ - молярная концентрация эквивалентов KMnO_4 , равная 0,01 моль/л;

$$V_{\text{cp}}(\text{KMnO}_4) = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3} \quad \text{- средний объем раствора } \text{KMnO}_4,$$

израсходованного на титрование, л.

Отсюда, $m'(\text{Fe}^{2+}) = C_{\text{эк}}(\text{KMnO}_4) \cdot V_{\text{cp}}(\text{KMnO}_4) \cdot M_{\text{эк}}(\text{Fe}^{2+})$.

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^3 .

$m'(\text{Fe}^{2+})$ - 20 см^3 .

$m(\text{Fe}^{2+})$ - $V_{\text{H}_2\text{SO}_4}$

$$\text{Отсюда } m(\text{Fe}^{2+}) = \frac{m'(\text{Fe}^{2+}) \cdot V_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{20}, \text{ г}$$

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

Δm_{Fe} - масса растворившегося железа, г;

S – площадь поверхности металла ($S = 2S'$), м²;

τ – 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 см³/моль;

ρ_{Fe} – плотность стали, равная 7,9г/см³.

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		от 0,005 до 0,01	3
		от 0,01 до 0,05	4
	Понижено стойкие	от 0,05 до 0,1	5
4		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 (Fe_3C).

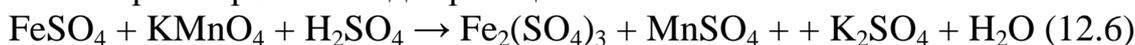
Схема коррозионного гальванического элемента:

A (–) Fe/ H_2SO_4 / Fe_3C (+) 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 см³ образовавшегося раствора FeSO₄. Пробы оттитровать 0,01н раствором KMnO₄ до появления бледно-розовой окраски раствора, которая не исчезает при перемешивании в течение одной минуты. Записать объемы раствора KMnO₄, пошедшие на титрование каждой пробы (V₁, V₂, V₃).

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:

$$n_{\text{эк}}(\text{Fe}) = n_{\text{эк}}(\text{KMnO}_4)$$

$$\frac{m_{\text{Fe}}'}{M_{\text{эк}}(\text{Fe})} = C_{\text{эк}}(\text{KMnO}_4) \cdot V_{\text{ср}}(\text{KMnO}_4).$$

где m_{Fe}' - масса Fe в 20 см³ 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 KMnO₄, равная 0,01 моль/л;

$$V_{\text{ср}}(\text{KMnO}_4) = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3} - \text{средний объем раствора KMnO}_4,$$

израсходованного на титрование, л.

$$\text{Отсюда, } m_{\text{Fe}}' = C_{\text{эк}}(\text{KMnO}_4) \cdot V_{\text{ср}}(\text{KMnO}_4) \cdot M_{\text{эк}}(\text{Fe}).$$

Далее по пропорции находим массу железа m_{Fe} , растворившегося в первоначально взятом объеме серной кислоты $V_{\text{H}_2\text{SO}_4}$, см³.

$$m_{\text{Fe}}' \text{ — } 20 \text{ см}^3.$$

$$m_{\text{Fe}} \text{ — } V_{\text{H}_2\text{SO}_4}$$

$$\text{Отсюда } m_{\text{Fe}} = \frac{m_{\text{Fe}}' \cdot V_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{20}, \text{ г}$$

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

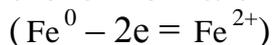
Δm_{Fe} - масса растворившегося железа, г;

S – площадь поверхности металла ($S = 2S'$), м²;

τ – время коррозии, ч;

$$M_{\text{эк}}(\text{Fe}) = \frac{M(\text{Fe})}{2} = \frac{56}{2} = 28 \text{ г/моль, так как при растворении Fe в H}_2\text{SO}_4$$

степень окисления Fe изменяется



$V_{M_{\text{эк}}(\text{H}_2)}$ - объем молярной массы эквивалентов водорода, равный 11200 см³/моль;

ρ_{Fe} - плотность стали, равная 7,9 г/см³.

По величине глубинного показателя коррозии, пользуясь табл. 12.1, определить группу коррозионной стойкости исследуемого образца стали.

6. ВАРИАНТЫ ЗАДАНИЙ РУБЕЖНОГО КОНТРОЛЯ

6.1. Первый рубежный контроль (РК-1)

В-1

РК-1

- Закон сохранения массы-энергии. Закон Авогадро. Атомные и молярные массы. Моль.
- Плотность 22%-го водного раствора серной кислоты 1,155 г/см³. Рассчитать: а) молярную концентрацию, б) моляльность, в) молярную долю кислоты в растворе.
- Используя стандартные энтальпии следующих реакций:

а) $2\text{CO}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{CO}_{2(\text{г})}$	$\Delta_r H^\circ(298\text{K}) = - 566 \text{ кДж}$
б) $2\text{Fe}_{(\text{к})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{FeO}_{(\text{к})}$	$\Delta_r H^\circ(298\text{K}) = 529,6 \text{ кДж}$
в) $4\text{FeO}_{(\text{к})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{к})}$	$\Delta_r H^\circ(298\text{K}) = - 585,2 \text{ кДж}$

 Вычислить изменение стандартной энтальпии реакции:
 $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{к})} + 3\text{CO}_{(\text{г})} = 2\text{Fe}_{(\text{к})} + 3\text{CO}_{2(\text{г})}$
- а) Назвать следующие химические соединения и определить степень окисления всех элементов соединений:
 Al_2O_3 , $\text{Co}(\text{OH})_2$, HNO_2 , $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, 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 титр раствора вещества, если в 100 см³ раствора содержится 0,01 моль хлороводородной кислоты
- Рассчитать значения стандартных энтальпии и энтропии химической реакции: $2\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{к})} + 6\text{SO}_{2(\text{г})} + 3\text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_{3(\text{к})}$

В-2

РК-1

- Химическая термодинамика. Изохорный тепловой эффект химической реакции. Внутренняя энергия.
- При взаимодействии 2,8 г технического карбоната стронция с HCl выделилось 450 см³ CO₂, собранного над водным раствором NaHCO₃ и измеренного при температуре 291 К и давлении 745,48 мм рт.ст. Давление паров воды при 291 К равно 15,48 мм рт.ст. Определить содержание SrCO₃ в техническом карбонате стронция в процентах.

3. 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 SnCl_2 равна $1,073 \text{ г/см}^3$.
4. а) Назвать следующие химические соединения и определить степень окисления всех элементов соединений:
 NiO , $\text{Sr}(\text{OH})_2$, HCl , $\text{Mg}(\text{HS})_2$, KNO_3 , FeOHSO_4
 б) Написать формулы следующих химических соединений:
 оксид меди (II), гидроортофосфат натрия, сернистая кислота, хлорид дигидроксохрома (III).
5. Определить молярность вещества в растворе, если в 150 г водного раствора содержится 15,2 г нитрата кальция.
6. Стандартная энтальпия реакции сгорания ацетона ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) равна $(-1789,79) \text{ кДж/моль}$. Написать термохимическое уравнение сгорания ацетона и вычислить стандартную энтальпию его образования.

В-3**РК-1**

1. Массовая и молярная доля растворенного вещества. Плотность раствора, титр раствора вещества.
2. 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.
3. При растворении в воде 10,1 г безводного Na_2HPO_4 выделилось 1681 Дж, а при растворении в воде 10,3 г кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ поглотилось 1867 Дж. Определить стандартную энтальпию реакции получения кристаллогидрата из безводной соли и воды.
4. а) Назвать следующие химические соединения и определить степень окисления всех элементов соединений:
 N_2O_3 , $\text{Cr}(\text{OH})_3$, H_3BO_3 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$, NaHCO_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl}$
 б) Написать формулы следующих химических соединений:
 оксид цезия, гидроксид железа (II), сульфид калия, бромид дигидроксохрома (III).
5. Определить массу хлорида железа (III), содержащуюся в 600 см^3 0,1 н раствора хлорида железа (III), если реакция с участием FeCl_3 протекает по уравнению:
 $\text{FeCl}_3 + \text{NaOH} = \text{FeO}(\text{HCl})_2 + \text{NaCl}$.
6. Можно ли восстановить водородом оксид кальция, оксид железа (II) и оксид меди (II) до металлов при стандартных условиях? Ответ подтвердить расчетом $\Delta_f G^\circ(298\text{K})$ по значениям $\Delta_f G^\circ(298\text{K}, \text{В})$.

В-4**РК-1**

1. Изобарный тепловой эффект химической реакции. Внутренняя энергия. Энтальпия. Стандартные энтальпии образования и сгорания химических веществ.

2. Определить количество моль воды в формуле кристаллогидрата $\text{BeCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, если в результате прокаливании его масса изменилась от 0,63 г до 0,43 г. Определить объем (см^3) выделившейся парообразной воды при 150°C и давлении 98 кПа.
3. 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.
4. 1) Назвать следующие химические соединения и определить степень окисления всех элементов соединений:
 As_2O_5 , $\text{Cr}(\text{OH})_3$, H_2SO_3 , Al_2S_3 , NaH_2PO_4 , CuOHNO_3
 2) Написать формулы следующих химических соединений:
 оксид калия, гидроксид марганца (II), хлорид гидроксобария, гидрокарбонат стронция.
5. Определить молярность вещества в растворе, если в 250 г водного раствора содержится 10 г нитрата бария.
6. Рассчитать изменения стандартных энтальпии и энтропии химической реакции: $2\text{CuO}_{(к)} + 4\text{NO}_{2(г)} + \text{O}_{2(г)} = 2\text{Cu}(\text{NO}_3)_{2(к)}$

В-5**РК-1**

1. Методы определения молярных масс газообразных веществ. Парциальное давление газа. Закон Дальтона.
2. 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 Na_2SO_4 равна $1,035 \text{ г/см}^3$.
3. Известны изменения стандартных энтальпий следующих реакций:

а) $2\text{Al}_{(к)} + 3/2\text{O}_{2(г)} = \text{Al}_2\text{O}_{3(к)}$	$\Delta_r H^\circ(298\text{K}) = -1676 \text{ кДж}$
б) $2\text{SO}_{3(г)} = 2\text{S}_{(к)} + 3/2\text{O}_{2(г)}$	$\Delta_r H^\circ(298\text{K}) = 791,6 \text{ кДж}$
в) $\text{Al}_{(к)} + 3/2\text{S}_{(к)} + 3\text{O}_{2(г)} = 1/2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_{3(к)}$	$\Delta_r H^\circ(298\text{K}) = -1717 \text{ кДж}$

 Вычислить изменение стандартной энтальпии реакции:
 $\text{Al}_2\text{O}_{3(к)} + 3\text{SO}_{3(г)} = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_{3(к)}$
4. а) Назвать следующие химические соединения и определить степень окисления всех элементов соединений:
 Cr_2O_3 , AgOH , HF , NiS , $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$, LiHCO_3
 б) Написать формулы следующих химических соединений:
 оксид азота (V), гидроксид меди (II), гидроортофосфат стронция, нитрат дигидроксиалюминия.
5. Определить массу серной кислоты, содержащуюся в 500 см^3 0,2 М водного раствора серной кислоты.
6. Стандартная энтальпия реакции сгорания пропана (C_3H_8) равна $(-2220,03) \text{ кДж/моль}$. Написать термохимическое уравнение сгорания пропана и вычислить стандартную энтальпию его образования.

В-6**РК-1**

1. Закон сохранения массы-энергии. Закон Авогадро. Атомные и молярные массы. Моль.
2. 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.
3. При растворении в воде 10,1 г безводного CaCl_2 выделилось 6908 Дж, а при растворении в воде 21,9 г кристаллогидрата $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ поглотилось 1910 Дж. Определить стандартную энтальпию реакции получения кристаллогидрата из безводной соли и воды.
4. а) Назвать следующие химические соединения и определить степень окисления всех элементов соединений:
 Fe_2O_3 , HClO_4 , $\text{Be}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{HS})_2$, FeOHNO_3 , K_2SO_3
б) Написать формулы следующих химических соединений:
оксид хрома (VI), гидроксид железа (III), сульфат никеля (II), гидрокарбонат магния.
5. Определить молярную долю растворенного вещества в 10%-ном водном растворе бромида калия.
6. Можно ли восстановить алюминием оксид кальция, оксид хрома (III) и оксид марганца (II) до металлов при стандартных условиях? Ответ подтвердить расчетом $\Delta_r G^\circ(298\text{K})$ по значениям $\Delta_f G^\circ(298\text{K}, \text{В})$.

В-7**РК-1**

1. Растворы. Молярная концентрация; молярная концентрация эквивалентов растворенного вещества. Моляльность.
2. Определить количество моль воды в формуле кристаллогидрата $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, если в результате прокаливании его масса изменилась от 0,76 до 0,6 г. Определить объем (см^3) выделившейся паробразной воды при 180°C и давлении 99,2 кПа.
3. Найти массу ацетилена (C_2H_2), 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 10 л воды от температуры 20 до 50°C . Молярную теплоемкость воды принять равной $75,3 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}$. КПД теплового агрегата составляет 40%.
4. а) Назвать следующие химические соединения и определить степень окисления всех элементов соединений:
 CrO_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_2$, HPO_3 , MnCl_2 , $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{OH})_2\text{NO}_3$
б) Написать формулы следующих химических соединений:
оксид марганца (II), метасиликат натрия, сульфид гидроксожелеза (III), сульфат бария.
5. Определить титр раствора вещества, если в 150 см^3 раствора содержится 0,02 моль гидроксида натрия
6. Можно ли восстановить оксидом углерода (II) оксид магния, оксид олова (II) и оксид ртути (II) до металлов при стандартных условиях? Ответ подтвердить расчетом $\Delta_r G^\circ(298\text{K})$ по значениям $\Delta_f G^\circ(298\text{K}, \text{В})$.

В-8**РК-1**

1. Энтропия. Стандартная энтропия химических соединений. Расчет изменения энтропии химических реакций.
2. При взаимодействии 3,5 г технического карбоната бария с HCl выделилось $400 \text{ см}^3 \text{ CO}_2$, 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.

3. Найти массы воды и кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, необходимые для приготовления 1 литра раствора, содержащего 10% (масс.) безводной соли. Плотность 10%-го раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ равна $1,082 \text{ г/см}^3$.
4. а) Назвать следующие химические соединения и определить степень окисления всех элементов соединений:
 Cl_2O_7 , H_2SO_3 , $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$, MgOHNO_3 , KHCO_3
 б). Написать формулы следующих химических соединений:
 оксид серы (IV), гидроксид лития, ортофосфорная кислота, гидросульфат кобальта (II).
5. Определить молярность вещества в растворе, если в 150 г водного раствора содержится 14 г гидроксида натрия.
6. Стандартная энтальпия реакции сгорания этана (C_2H_6) равна $(-1426,64) \text{ кДж/моль}$. Написать термохимическое уравнение сгорания этана и вычислить стандартную энтальпию его образования.

В-9 РК-1

1. Оксиды. Классификация. Свойства. Номенклатура.
2. Плотность 10%-го водного раствора хлорида магния равна $1,084 \text{ г/см}^3$. Рассчитать:
 а) молярную концентрацию, б) молярность, в) молярную долю соли в растворе.
3. При растворении в воде 10 г безводного CuSO_4 выделилось 4171 Дж, а при растворении в воде 5 г кристаллогидрата $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ поглотилось 234,8 Дж. Определить стандартную энтальпию реакции получения кристаллогидрата из безводной соли и воды.
4. а) Назвать следующие химические соединения и определить степень окисления всех элементов соединений:
 N_2O_5 , NaOH , HBr , K_2SO_3 , $\text{Ba}(\text{HCO}_3)_2$, FeOHCl
 б) Написать формулы следующих химических соединений:
 оксид марганца (VII), гидроксид стронция, азотистая кислота, сульфат кобальта (II).
5. Определить массу хлорида алюминия, содержащуюся в 200 см^3 0,1 н раствора хлорида алюминия, если реакция с участием AlCl_3 протекает по уравнению:
 $\text{AlCl}_3 + \text{KOH} = \text{AlOHCl}_2 + \text{KCl}$.
6. Рассчитать значения стандартных энтальпии и энтропии химической реакции:
 $2\text{PbO}_{(к)} + \text{O}_{2(г)} + 4\text{NO}_{2(г)} = 2\text{Pb}(\text{NO}_3)_{2(к)}$

В-10 РК-1

1. Изобарный тепловой эффект химической реакции. Внутренняя энергия. Энтальпия. Стандартные энтальпии образования и сгорания химических веществ.
2. При взаимодействии 1,3 г технического карбоната магния с HCl выделилось 350 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. Определить объем 20%-го раствора сульфита натрия плотностью $1,10 \text{ г/см}^3$, необходимого для приготовления 0,5 л 0,1 М раствора данного вещества. Пояснить процесс приготовления раствора.
4. а) Назвать следующие химические соединения и определить степень окисления всех элементов соединений:
 Ag_2O , $\text{Mn}(\text{OH})_2$, H_2S , $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$, $\text{Zn}(\text{HSO}_4)_2$, FeOHBr_2
 б) Написать формулы следующих химических соединений:
 оксид хрома (III), ортокремниевая кислота, нитрат гидроксожелеза (II), дигидроортофосфат калия..

- Сколько граммов нитрата натрия потребуется для приготовления 200 см³ 5% -ного раствора плотностью 1,05 г/см³?
- Можно ли восстановить магнием хлорид титана (IV), хлорид алюминия, и хлорид кальция до металлов при стандартных условиях? Ответ подтвердить расчетом $\Delta_f G^\circ(298\text{K})$ по значениям $\Delta_f G^\circ(298\text{K}, \text{В})$.

В-11**РК-1**

- Массовая и молярная доля растворенного вещества. Плотность раствора, титр раствора вещества.
- 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 (см³) выделившейся паробразной воды при 200⁰С и давлении 95,6 кПа.
- При растворении в воде 13,6 г безводного 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.
- а) Назвать следующие химические соединения и определить степень окисления всех элементов соединений:
 CO_2 , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, HCl , K_2S , $\text{Mg}(\text{HSO}_3)_2$, FeOHNO_3
б) Написать формулы следующих химических соединений:
оксид кальция, гидроксид никеля (II), ортофосфат магния, гидрокарбонат стронция.
- Определить массу гидроксида калия, содержащуюся в 500 см³ 0,2 М водного раствора гидроксида калия.
- Стандартная энтальпия реакции сгорания этиленгликоля ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) равна (-1192,86) кДж/моль. Написать термохимическое уравнение сгорания этиленгликоля и вычислить стандартную энтальпию его образования.

В-12**РК-1**

- Энергия Гиббса. Стандартная энергия Гиббса образования химических соединений. Расчет изменения энергии Гиббса химических реакций.
- 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.
- Определить объем 38%-го раствора хлороводородной кислоты плотностью 1,189 г/см³, необходимого для приготовления 1,3 л 2 М раствора данного вещества. Пояснить процесс приготовления раствора.
- а) Назвать следующие химические соединения и определить степень окисления всех элементов соединений:
 N_2O_3 , $\text{Cr}(\text{OH})_3$, H_3BO_3 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$, NaHS , AlOHCl_2
б) Написать формулы следующих химических соединений:
оксид цезия, гидроксид железа (II), сульфид калия, бромид дигидроксохрома (III).
- Определить молярную долю растворенного вещества в 4,5%-ном водном растворе сульфата натрия.
- Стандартная энтальпия реакции сгорания ацетилена (C_2H_2) равна (-1300 кДж/моль). Написать термохимическое уравнение сгорания ацетилена и вычислить стандартную энтальпию его образования.

В-13**РК-1**

1. Энергия Гиббса и направленность протекания химических реакций.
2. 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.
3. Найти массу метана (CH_4), при полном сгорании которого выделяется теплота, достаточная для нагревания 100 л воды от 15 до 100°C . Молярная теплоемкость воды равна $75,3 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}$. КПД теплового агрегата составляет 42%.
4. а) Назвать следующие химические соединения и определить степень окисления всех элементов соединений:
 BeO , $\text{Ni}(\text{OH})_2$, H_3PO_4 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Co}(\text{HSO}_3)_2$, FeOHCl_2
 б) Написать формулы следующих химических соединений:
 оксид кальция, гидроксид аммония, азотная кислота, гидрокарбонат магния.
5. Определить титр раствора вещества, если в 170 см^3 раствора содержится 0,1 моль сульфида калия..
6. Рассчитать значения стандартных энтальпии и энтропии химической реакции:
 $2\text{Mg}(\text{NO}_3)_{2(\text{к})} = 2\text{MgO}_{(\text{к})} + 4\text{NO}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})}$

В-14**РК-1**

1. Кислоты и основания. Классификация. Свойства. Номенклатура.
2. 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 (см^3) выделившейся паробразной воды при 180°C и давлении 98,5 кПа.
3. 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.
4. а) Назвать следующие химические соединения и определить степень окисления всех элементов соединений:
 N_2O_5 , KOH , HNO_2 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, CrOHBr_2
 б) Написать формулы следующих химических соединений:
 оксид железа (II), гидроксид кобальта (II), метафосфорная кислота, хлорид дигидроксожелеза (III).
5. Определить моляльность вещества в водном растворе, если в 450 г раствора содержится 20 г гидроксида калия.
6. Стандартная энтальпия реакции сгорания бутана (C_4H_{10}) равна $(-2871,69) \text{ кДж/моль}$. Написать термохимическое уравнения сгорания бутана и вычислить стандартную энтальпию его образования.

В-15**РК-1**

1. Соли. Классификация. Свойства. Номенклатура.
2. 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.
3. Найти массы воды и кристаллогидрата $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, необходимые для приготовления 5литров раствора, содержащего 10% (масс.) безводной соли. Плотность 10%-го раствора CuSO_4 равна $1,107 \text{ г/см}^3$.
4. а) Назвать следующие химические соединения и определить степень окисления всех элементов соединений:
 FeO , CsOH , H_2CO_3 , NiSO_4 , KHS , $\text{AlOH}(\text{NO}_3)_2$

- б) Написать формулы следующих химических соединений:
 оксид хлора (VII), гидроксид железа (II), хлорид аммония, сульфат гидроксомеди(II).
5. Определить массу хлорида хрома (III), содержащуюся в 500 см³ 0,1 н раствора хлорида хрома (III), если реакция с участием CrCl₃ протекает по уравнению:
 $\text{CrCl}_3 + 2\text{NaOH} = \text{Cr}(\text{OH})_2\text{Cl} + 2\text{NaCl}$.
6. Можно ли восстановить водородом оксид натрия, оксид железа (III) и оксид ртути (II) до металлов при стандартных условиях? Ответ подтвердить расчетом $\Delta_r G^\circ(298\text{K})$ по значениям $\Delta_f G^\circ(298\text{K}, \text{В})$.

В-16**РК-1**

1. Энергия Гиббса. Стандартная энергия Гиббса образования химических соединений. Расчет изменения энергии Гиббса химических реакций.
2. 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 (см³) выделившейся паробразной воды при 180⁰С и давлении 98,5 кПа.
3. Определить объем 20%-го раствора хлорида железа (III) плотностью 1,182 г/см³, необходимого для приготовления 1,5 л 0,2 М раствора данного вещества. Пояснить процесс приготовления раствора.
4. а) Назвать следующие химические соединения и определить степень окисления всех элементов соединений:
 N_2O_3 , $\text{Cr}(\text{OH})_3$, H_3BO_3 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$, NaHCO_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl}$
- б) Написать формулы следующих химических соединений:
 оксид цезия, гидроксид железа (II), сульфид калия, бромид дигидроксохрома (III).
5. Определить молярную долю растворенного вещества в 15 % - ном водном растворе нитрита натрия.
8. Стандартная энтальпия реакции сгорания глюкозы ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) равна (-1789,79 кДж/моль). Написать термохимическое уравнение сгорания глюкозы и вычислить стандартную энтальпию ее образования.

6.2. Второй рубежный контроль (РК-2)**РК - 2****В - 1**

1. Скорость химических реакций. Средняя и истинная скорость реакций. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ.
2. Ионно-молекулярные уравнения. Гидролиз солей. Основные случаи гидролиза однозарядных ионов.
3. Определить осмотическое давление 1%-ного раствора хлорида алюминия при 18⁰С. Плотность раствора равна 1,010 г/см³. Кажущаяся степень диссоциации хлорида алюминия равна 0,9.
4. Энергия активации некоторой реакции равна 80 кДж/моль. Во сколько раз изменится скорость этой реакции при повышении температуры от 300 К до 350 К ?
5. Вычислить температуру кипения водного раствора, содержащего 0,2 моль глюкозы ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) в 800 г раствора. $\Delta_T^{\text{H}_2\text{O}} = 0,52 \text{ кг}\cdot\text{K}/\text{моль}$
6. Вычислить рН следующих водных растворов: а) 0,04М HNO_3 ; б) 0,5М LiOH .

- 7 Написать ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей:
 а) хлорида алюминия (AlCl_3),
 б) карбоната натрия (Na_2CO_3)
 и указать реакцию среды их водных растворов.

РК - 2**В - 2**

- 1 Физические и химические свойства воды. Диаграмма состояния воды.
- 2 Ионное произведение воды. рН растворов. Произведение растворимости.
- 3 При погружении кадмиевой пластины в раствор хлороводородной кислоты за одно и то же время при температуре 289 К выделилось 10 см^3 водорода, а при температуре 299 К – 18 см^3 водорода. Водород собран над водой при давлении 750 мм рт. ст. Рассчитать энергию активации протекающей реакции. Давление паров воды при температуре 289 К составляет 13,63 мм рт. ст., а при температуре 299 К – 25,21 мм рт. ст.
- 4 Как изменится скорость реакции: $2\text{H}_{2(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} = 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$, если:
 а) уменьшить давление в системе в 3 раза; б) увеличить объем системы в 2 раза?
- 5 В 90 г воды содержится 3,5 г неэлектролита. Раствор обладает при 25°C осмотическим давлением, равным 633,7 кПа. Определить молярную массу неэлектролита. Плотность раствора равна $1,031 \text{ г/см}^3$.
- 6 Вычислить рН 0,1 М водного раствора уксусной кислоты (CH_3COOH).
- 7 Написать ионно-молекулярное и молекулярное уравнения гидролиза нитрата хрома (III) ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$). Как влияет на равновесие гидролиза прибавление к раствору следующих веществ:
 а) гидроксида натрия (NaOH);
 б) хлорида калия (KCl);
 в) бромоводородной кислоты (HBr)?

РК - 2**В - 3**

- 1 Теория электролитической диссоциации. Степень и константа диссоциации. Сильные и слабые электролиты.
- 2 Химическое равновесие в гомогенных и гетерогенных системах. Константа равновесия и ее связь с термодинамическими функциями.
- 3 Рассчитать рН раствора, полученного смешением 20 см^3 0,1М раствора HCl , 15 см^3 0,3М раствора NaOH и 20 см^3 воды.
- 4 Реакция между веществами А и В выражается уравнением: $2\text{A}_{(\text{r})} + \text{B}_{(\text{r})} = 2\text{C}_{(\text{r})}$. Константа скорости этой реакции равна 0,1. Начальные концентрации реагирующих веществ $c_{\text{O}(\text{A})} = 0,3 \text{ моль/л}$, $c_{\text{O}(\text{B})} = 0,7 \text{ моль/л}$. Вычислить начальную скорость реакции и определить во сколько раз она изменится, если концентрация вещества А уменьшится на 0,2 моль/л.

- 5 Какую массу воды необходимо прибавить к 12 г этиленгликоля $C_2H_6O_2$, чтобы давление пара над раствором при температуре 289 К составило 1,708 кПа. Давление пара над водой при этой температуре равно 1,817 кПа
- 6 Определить произведение растворимости $PbBr_2$, если его растворимость в воде при 25⁰С равна $1,32 \cdot 10^{-2}$ моль/л.
- 7 Что произойдет при сливании растворов хлорида магния ($MgCl_2$) и сульфита калия (K_2SO_3)? Написать уравнения реакций гидролиза в ионно-молекулярной и молекулярной формах.

РК - 2**В - 4**

- 1 Константа, степень и рН гидролиза.
- 2 Кажущаяся степень диссоциации. Изотонический коэффициент. Законы Рауля и Вант-Гоффа для растворов электролитов.
- 3 На основании принципа Ле Шателье определить, в каком направлении сместится равновесие: $4HCl_{(г)} + O_{2(г)} \rightleftharpoons 2Cl_{2(г)} + 2H_2O_{(г)}$; $\Delta_r H^0(298K) = -114,4$ кДж при
а) понижении температуры, б) повышении концентрации Cl_2 , в) повышении давления. Записать выражение для константы равновесия реакции. Ответы обосновать.
- 4 Энергия активации некоторой реакции в отсутствие катализатора равна 74,0 кДж/моль, а с катализатором составляет 66,0 кДж/моль. Во сколько раз возрастает скорость этой реакции в присутствии катализатора, если реакция протекает при 298К?
- 5 Вычислить температуру замерзания водного раствора, содержащего 0,05 моль глюкозы ($C_6H_{12}O_6$) в 400 г раствора. $K_T^{H_2O} = 1,86$ кг·К/моль.
- 6 Вычислить рН следующих водных растворов: а) 0,02М HI; б) 0,05М NaOH.
- 7 Написать ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей:
а) сульфата меди (II) ($CuSO_4$);
б) сульфита натрия (Na_2SO_3);
и указать реакцию среды их водных растворов.

РК - 2**В - 5**

- 1 Правило Вант-Гоффа. Уравнение Аррениуса. Энергия активации.
- 2 Гидролиз солей. Основные случаи гидролиза многозарядных ионов. Усиление и ослабление процесса гидролиза.
- 3 Определить давление насыщенного пара над 0,07М раствором сульфата железа (II) ($\rho_{p-ра} = 1,008$ г/см³) при 291К, если давление насыщенного пара над водой при этой температуре равно 1,705 кПа. Кажущаяся степень диссоциации сульфата железа (II) равна 0,7.
- 4 Как изменится скорость реакции: $2NO_{(г)} + O_{2(г)} = 2NO_{2(г)}$, если:

а) увеличить давление в системе в 3 раза; б) увеличить объем системы в 2 раза?

- 5 В 300 г воды содержится 8,2 г неэлектролита. Раствор обладает при 27°C осмотическим давлением равным 223,0 кПа. Определить молярную массу неэлектролита. Плотность раствора равна 1,015 г/см³.
- 6 Вычислить рН 0,2 М водного раствора муравьиной кислоты (НСООН).
- 7 Написать ионно-молекулярное и молекулярное уравнения гидролиза сульфата железа (III) (Fe₂(SO₄)₃). Как влияет на равновесие гидролиза прибавление к раствору следующих веществ: а) хлорида натрия (NaCl)
б) гидроксида лития (LiOH);
в) хлороводородной кислоты (HCl)?

РК - 2

В - 6

- 1 Законы Рауля и Вант-Гоффа для растворов неэлектролитов.
- 2 Скорость химических реакций в гетерогенных системах. Катализ.
- 3 Составить ионно-молекулярное и молекулярное уравнения гидролиза сульфата калия (K₂SO₃). Вычислить константу, степень и рН гидролиза в 0,04М растворе.
- 4 Реакция между веществами А и В выражается уравнением: A_(г)+2B_(г)=C_(г). Константа скорости этой реакции равна 0,2. Начальные концентрации реагирующих веществ c_{о(А)} = 0,6 моль/л, c_{о(В)} = 0,9 моль/л. Вычислить начальную скорость реакции и определить во сколько раз она изменится, если концентрация вещества В уменьшится на 0,6 моль/л.
- 5 Какую массу воды необходимо прибавить к 15 г глицерина C₃H₈O₃, чтобы давление пара над раствором при температуре 293 К составило 2,224 кПа. Давление пара над водой при этой температуре равно 2,337 кПа.
- 6 Определить произведение растворимости Ag₂SO₄, если его растворимость в воде при 25°C равна 1,62·10⁻²моль/л.
- 7 Что произойдет при сливании растворов нитрата магния (Mg(NO₃)₂) и карбоната натрия (Na₂CO₃)? Написать уравнения реакций в ионно-молекулярной и молекулярной формах.

РК - 2

В - 7

- 1 Ионное произведение воды, рН растворов. Произведение растворимости.
- 2 Принцип Ле Шателье.
- 3 Определить кажущуюся степень диссоциации соли, если водный раствор карбонат натрия с массовой долей 0,26% кристаллизуется (замерзает) при температуре (-0,10°C) K_T^{H₂O} = 1,86 кг·К/моль.
- 4 Энергия активации некоторой реакции равна 70 кДж/моль. Во сколько раз изменится скорость этой реакции при повышении температуры от 340 К до 370 К ?

- 5 Вычислить температуру кипения водного раствора, содержащего 0,1 моль глюкозы ($C_6H_{12}O_6$) в 700 г раствора. $\Delta_T^{H_2O} = 0,52 \text{ кг}\cdot\text{К/моль}$
- 6 Вычислить рН следующих водных растворов: а) 0,05М НВr; б) 0,03М КОН.
- 7 Написать ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей:
 а) нитрат свинца (II) ($Pb(NO_3)_2$);
 б) ортофосфата калия (K_3PO_4);
 и указать реакцию среды их водных растворов.

РК - 2**В - 8**

- 1 Ионно-молекулярные уравнения. Гидролиз солей. Основные случаи гидролиза однозарядных ионов.
- 2 Законы Рауля и Вант-Гоффа для растворов неэлектролитов.
- 3 Вычислить рН 0,01М водного раствора HF, содержащего, кроме того, 0,002 моль/л NaF
- 4 Энергия активации некоторой реакции в отсутствие катализатора равна 58,0 кДж/моль, а с катализатором составляет 40,0 кДж/моль. Во сколько раз возрастает скорость этой реакции в присутствии катализатора, если реакция протекает при 293К?
- 5 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/см³.
- 6 Вычислить рН 0,1 М водного раствора бромноватистой кислоты (HOBr).
- 7 Написать ионно-молекулярное и молекулярное уравнения гидролиза хлорида железа (III) ($FeCl_3$). Как влияет на равновесие гидролиза прибавление к раствору следующих веществ: а) азотной кислоты (HNO_3);
 б) сульфата натрия (Na_2SO_4);
 в) гидроксида цезия ($CsOH$)?

РК - 2**В - 9**

- 1 Скорость химических реакций в гетерогенных системах. Катализ.
- 2 Кажущаяся степень диссоциации. Изотонический коэффициент. Законы Рауля и Вант-Гоффа для растворов электролитов.
- 3 Рассчитать при температуре 310К константу, степень и рН гидролиза хлорида аммония (NH_4Cl) в 0,1М растворе, используя значения термодинамических характеристик реакции гидролиза. $\Delta_r H^0 (298K) = 51.14 \text{ кДж}$; $\Delta_r S^0 (298K) = -4.67 \text{ Дж/К}$. Написать молекулярное и ионно-молекулярное уравнения гидролиза этой соли.
- 4 Реакция между веществами А и В выражается уравнением:
 $2A_{(r)} + B_{(r)} = 3C_{(r)}$. Константа скорости этой реакции равна 0,3. Начальные концентрации

реагирующих веществ $c_{o(A)} = 0,8$ моль/л, $c_{o(B)} = 0,4$ моль/л. Вычислить начальную скорость реакции и определить во сколько раз она изменится, если концентрация вещества А уменьшится на 0,4 моль/л.

- 5 Какую массу воды необходимо прибавить к 12 г глюкозы $C_6H_{12}O_6$, чтобы давление пара над раствором при температуре 291 К составило 2,024 кПа. Давление пара над водой при этой температуре равно 2,062 кПа.
- 6 Определить произведение растворимости SrF_2 , если его растворимость в воде при $25^{\circ}C$ равна $0,85 \cdot 10^{-3}$ моль/л.
- 7 Что произойдет при сливании растворов сульфата кобальта (II) ($CoSO_4$) и сульфита калия (K_2SO_3)? Написать уравнения реакций в ионно-молекулярной и молекулярной формах.

.....

..

РК - 2

В - 10

- 1 Теория электролитической диссоциации. Степень и константа диссоциации. Сильные и слабые электролиты.
- 2 Скорость химических реакций. Средняя и истинная скорость реакций. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ.
- 3 Определить осмотическое давление 2%-ного водного раствора хлорида натрия при $32^{\circ}C$. Плотность раствора равна $1,015$ г/см³. Кажущаяся степень диссоциации хлорида натрия равна 0,85.
- 4 Как изменится скорость реакции: $2SO_{2(g)} + O_{2(g)} = 2SO_{3(g)}$, если: а) уменьшить давление в системе в 2 раза; б) уменьшить объем системы в 3 раза?
- 5 Вычислить температуру замерзания водного раствора, содержащего 0,2 моль глицерина ($C_3H_8O_3$) в 500г раствора. $K_T^{H_2O} = 1,86$ кг·К/моль
- 6 Вычислить рН следующих водных растворов: а) 0,05М $HClO_4$; б) 0,03М $RbOH$.
- 7 Написать ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей: а) сульфата железа (II) ($FeSO_4$); б) сульфида натрия (Na_2S) и указать реакцию среды их водных растворов.

РК - 2

В - 11

- 1 Константа, степень и рН гидролиза.
- 2 Скорость химических реакций в гетерогенных системах. Катализ.
- 3 Рассчитать рН раствора, полученного смешением 35 см³ 0,3М раствора HCl , 20 см³ 0,5М раствора $NaOH$ и 10 см³ воды.
- 4 Энергия активации некоторой реакции равна 75 кДж/моль. Во сколько раз изменится скорость этой реакции при повышении температуры от 350 К до 390 К ?
- 5 В 500 г воды содержится 6 г неэлектролита. Раствор обладает при $5^{\circ}C$ осмотическим давлением, равным $195,2$ кПа. Определить молярную массу

неэлектролита. Плотность раствора равна $1,015 \text{ г/см}^3$.

- 6 Вычислить pH $0,01\text{M}$ раствора азотистой кислоты (HNO_2).
- 7 Написать ионно-молекулярное и молекулярное уравнения гидролиза хлорида цинка (ZnCl_2). Как влияет на равновесие гидролиза прибавление к раствору следующих веществ:
- серной кислоты (H_2SO_4);
 - гидроксида калия (KOH);
 - нитрата бария ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$).

РК - 2

В - 12

- 1 Химическое равновесие в гомогенных и гетерогенных системах. Константа равновесия и ее связь с термодинамическими функциями.
- 2 Ионно-молекулярные уравнения. Основные случаи гидролиза однозарядных ионов.
- 3 Определить давление насыщенного пара над $0,08\text{M}$ раствором хлорида никеля (II) ($\rho_{\text{р-ра}} = 1,008 \text{ г/см}^3$) при 291K , если давление насыщенного пара над водой при этой температуре равно $2,064 \text{ кПа}$. Кажущаяся степень диссоциации хлорида никеля равна $0,8$.
- 4 Реакция между веществами А и В выражается уравнением: $\text{A}_{(\text{г})} + 2\text{B}_{(\text{г})} = 3\text{C}_{(\text{г})}$. Константа скорости этой реакции равна $0,2$. Начальные концентрации реагирующих веществ $c_{\text{o(А)}} = 0,3 \text{ моль/л}$, $c_{\text{o(В)}} = 0,8 \text{ моль/л}$. Вычислить начальную скорость реакции и определить во сколько раз она изменится если концентрация вещества А уменьшится на $0,2 \text{ моль/л}$.
- 5 Какую массу воды необходимо прибавить к 30 г сахарозы $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, чтобы давление пара над раствором при температуре 303 K составило $4,241 \text{ кПа}$. Давление пара над водой при этой температуре равно $4,322 \text{ кПа}$.
- 6 Определить произведение растворимости CaF_2 , если его растворимость в воде при 25°C равна $2,05 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$.
- 7 Что произойдет при сливании растворов нитрата кадмия ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$); и карбоната калия (K_2CO_3)? Написать уравнения реакций в ионно-молекулярной и молекулярной формах.

РК - 2

В - 13

- 1 Ионное произведение воды, pH растворов. Произведение растворимости.
- 2 Гидролиз солей. Основные случаи гидролиза многозарядных ионов. Усиление и ослабление процесса гидролиза.
- 3 Вычислить константу равновесия для гомогенной системы $4\text{HCl}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{Cl}_{2(\text{г})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$, если исходные концентрации $\text{HCl}_{(\text{г})}$ и O_2

соответственно равны 4,0 и 1,0 моль/л, а равновесная концентрация $\text{Cl}_{2(\text{r})}$ равна 1,6 моль/л.

- 4 Как изменится скорость реакции: $\text{N}_{2(\text{r})} + 3\text{H}_{2(\text{r})} = 2\text{NH}_{3(\text{r})}$, если:
а) уменьшить объем системы в 3 раза; б) увеличить давление в системе в 2 раза?
- 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 Вычислить рН следующих водных растворов: а) 0,04М HCl ; б) 0,05М KOH .
- 7 Написать ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей:
а) сульфата цинка (ZnSO_4);
б) сульфита калия (K_2SO_3);
и указать реакцию среды их водных растворов.

.....

.....

РК - 2

В - 14

- 1 Принцип Ле Шателье.
- 2 Законы Рауля и Вант-Гоффа для растворов неэлектролитов.
- 3 Какая из двух солей: хлорид железа (III) (FeCl_3) или хлорид железа (II) FeCl_2 при равных концентрациях в большей степени подвергается гидролизу? Ответ мотивировать расчетом отношения степеней гидролиза обеих солей. Составить ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза этих солей.
- 4 Энергия активации некоторой реакции в отсутствие катализатора равна 58,0 кДж/моль, а с катализатором составляет 40,0 кДж/моль. Во сколько раз возрастает скорость этой реакции в присутствии катализатора, если реакция протекает при 293К?
- 5 В 450 г воды содержится 5 г неэлектролита. Раствор обладает при 20⁰С осмотическим давлением, равным 228,7 кПа. Определить молярную массу неэлектролита. Плотность раствора равна 1,012 г/см³.
- 6 Вычислить рН 0,02М раствора фтороводородной кислоты (HF).
- 7 Написать ионно-молекулярное и молекулярное уравнения гидролиза сульфата кобальта (II) (CoSO_4). Как влияет на равновесие гидролиза прибавление к раствору следующих веществ:
а) хлорной кислоты (HClO_4);
б) гидроксида лития (LiOH);
в) нитрата калия (KNO_3).

РК - 2

В - 15

- 1 Физические и химические свойства воды. Диаграмма состояния воды.
- 2 Правило Вант-Гоффа. Уравнение Аррениуса. Энергия активации.
- 3 Вычислить рН 0,01М водного раствора HCOOH , содержащего, кроме того, 0,02 моль/л HCOONa .

- 4 Как изменится скорость реакции: $2\text{NO}_{(г)} + \text{Cl}_{2(г)} = 2\text{NOCl}_{(г)}$, если:
а) увеличить объем системы в 2 раза; б) увеличить давление в системе в 3 раза ?
- 5 Какую массу воды необходимо прибавить к 3 г карбамида $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, чтобы давление пара над раствором при температуре 297 К составило 2,962 кПа. Давление пара над водой при этой температуре равно 2,982 кПа.
- 6 Определить произведение растворимости PbI_2 , если его растворимость в воде при 25°C равна $1,26 \cdot 10^{-3}$ моль/л.
- 7 Что произойдет при сливании растворов нитрата никеля (II) ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$); и карбоната калия (K_2CO_3)? Написать уравнения реакций в ионно-молекулярной и молекулярной формах.

РК- 2**В - 16**

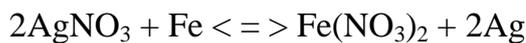
- 1 Теория электролитической диссоциации. Степень и константа диссоциации. Сильные и слабые электролиты.
- 2 Константа, степень и рН гидролиза.
- 3 При погружении никелевой пластины в раствор хлороводородной кислоты за одно и тоже время при температуре 292 К выделилось 11 см^3 водорода, а при температуре 302 К – 16 см^3 водорода. Водород собран над водой при давлении 745 мм рт. ст. Рассчитать энергию активации протекающей реакции. Давление паров воды при температуре 292 К составляет 16,48 мм рт. ст., а при температуре 302 К – 30,04 мм рт. ст.
- 4 Энергия активации некоторой реакции равна 75 кДж/моль. Во сколько раз изменится скорость этой реакции при повышении температуры от 350 К до 390 К
- 5 Вычислить температуру замерзания водного раствора, содержащего 0,5 моль бутанола ($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$) в 900 г раствора. $K_T^{\text{H}_2\text{O}} = 1,86 \text{ кг}\cdot\text{K}/\text{моль}$.
- 6 Вычислить рН 0,2 М водного раствора хлорноватистой кислоты (HOCl).
- 7 Написать ионно- молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей:
а) хлорида железа (III) (FeCl_3);
б) фосфата натрия (Na_3PO_4);
и указать реакцию среды их водных растворов.

6.3. Третий рубежный контроль (РК-3)**В-1****РК-3**

- 1 Электролиз расплавов и растворов. Поляризация электродов. Потенциал разложения. Перенапряжение.

восстановителей.

- 2 Общие свойства металлов. Взаимодействие металлов с водой, кислотами и щелочами.
- 3 Составить схему коррозионного ГЭ, возникающего при контакте кадмиевой пластины площадью 25 см^2 с никелевой в растворе H_2SO_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 см^3 водорода (н.у).
- 4 Закончить уравнения реакций и уравнивать их, используя метод электронного баланса. Указать окислитель и восстановитель:
 - а) $\text{Mg} + \text{HNO}_{3\text{конц.}} \rightarrow$
 - б) $\text{C} + \text{H}_2\text{SO}_{4\text{конц.}} \rightarrow$
- 5 Цинковый электрод погружен в $1 \cdot 10^{-2} \text{ М}$ раствор хлорида цинка. Вычислить значение электродного потенциала цинка.
- 6 Составить схемы электролиза и написать уравнения электродных процессов водного раствора CdSO_4 , если а) анод инертный, б) анод кадмиевый. Какие вещества выделяются на катоде и аноде?
- 7 Используя значения стандартных электродных потенциалов рассчитать константу равновесия в реакции цементации, протекающей при стандартных условиях.



В-4

РК-3

- 1 Аккумуляторы (щелочные и кислотные). Материалы анода и катода. Процессы, протекающие при зарядке и разрядке аккумуляторов.
- 2 Электрохимическая коррозия металлов.
- 3 Определить направление протекания реакции:

$$\text{FeCl}_2 + \text{I}_2 + \text{KCl} \rightarrow \text{FeCl}_3 + \text{KI}$$
 Расставить коэффициенты, указать окислитель и восстановитель. Вычислить константу равновесия реакции при стандартных условиях.
- 4 Закончить уравнения реакций и уравнивать их, используя метод электронного баланса. Указать окислитель и восстановитель:
 - а) $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_{4\text{конц.}} \rightarrow$
 - б) $\text{S} + \text{HNO}_{3\text{конц.}} \rightarrow$
- 5 Потенциал медного электрода, погруженного в раствор сульфата меди (II) равен (+0,35В). Вычислить концентрацию ионов меди в растворе.
- 6 Составить схемы электролиза и написать уравнения электродных процессов водных растворов (анод инертный): а) NaI , б) CsOH .
- 7 Используя справочные данные по $\Delta_f \text{H}^0(298\text{K})$ и $\text{S}^0(298\text{K})$ определить температурную границу возможного технологического использования карботермического процесса: $\text{CuO}_{(\text{к})} + \text{C}_{(\text{к})} \rightleftharpoons \text{Cu}_{(\text{к})} + \text{CO}_{(\text{г})}$. Записать выражение для константы K_p

В-5

РК-3

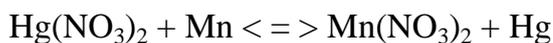
- 1 Направление протекания и константа равновесия окислительно-восстановительных реакций.
- 2 Гальванические элементы (ГЭ), напряжение ГЭ. Современные ГЭ.
- 3 Составить схему коррозионного ГЭ, возникающего при контакте железной пластины с цинковой площадью 40 см^2 в растворе соляной кислоты. Написать уравнения электродных процессов и суммарной реакции процесса коррозии. Вычислить весовой и глубинный показатели коррозии, если за 90 мин. потеря массы карродируемого металла составляет 0,05г. Плотность цинка равна $7,1 \text{ г/см}^3$
- 4 Закончить уравнения реакций и уравнивать их, используя метод электронного баланса. Указать окислитель и восстановитель:
 - а) $\text{Cd} + \text{HNO}_{3\text{конц.}} \rightarrow$
 - б) $\text{V} + \text{H}_2\text{SO}_{4\text{конц.}} \rightarrow$
- 5 Цинковый электрод погружен в $1 \cdot 10^{-2} \text{ М}$ раствор хлорида цинка. Вычислить значение потенциала цинкового электрода.
- 6 Составить схемы электролиза и написать уравнения электродных процессов водного раствора NiCl_2 , если а) анод инертный, б) анод никелевый. Какие вещества выделяются на катоде и аноде?
- 7 Вычислить массовую долю оксида цинка в смеси с цинком, если при взаимодействии 18,5 г смеси с водным раствором щелочи выделилось 2 л водорода (н.у.).

В-6

РК-3

- 1 Аккумуляторы (щелочные и кислотные). Материалы анода и катода. Процессы, протекающие при зарядке и разрядке аккумуляторов.
- 2 Метод электронного баланса. Молярные массы эквивалентов окислителей и восстановителей.
- 3 При растворении 2,5г латуни, состоящей из марганца и меди, в хлороводородной кислоте выделилось 32,18 мл водорода, собранного над водой и измеренного при 298К и 730мм рт.ст. Давление насыщенного водяного пара при 298К равно 23,76мм рт.ст. Определить состав сплава (в % мас.).
- 4 Закончить уравнения реакций и уравнивать их, используя метод электронного баланса. Указать окислитель и восстановитель:
 - а) $\text{As} + \text{HNO}_{3\text{конц.}} \rightarrow$
 - б) $\text{Mn} + \text{H}_2\text{SO}_{4\text{конц.}} \rightarrow$
- 5 Составить схему коррозионного гальванического элемента, возникающего в атмосферных условиях при контакте магния с железом. Написать уравнения электродных процессов и суммарной реакции процесса коррозии.
- 6 Составить схемы электролиза и написать уравнения электродных процессов водных растворов (анод инертный): а) LiOH , б) FeCl_2 .
- 7 Используя значения стандартных электродных потенциалов рассчитать константу равновесия в реакции цементации, протекающей при стандартных условиях.

$$\text{CuCl}_2 + \text{Zn} \rightleftharpoons \text{ZnCl}_2 + \text{Cu}$$

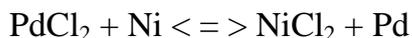
**В-13****РК-3**

- 1 Химическая коррозия металлов.
- 2 Направление протекания и константа равновесия окислительно-восстановительных реакций.
- 3 Определить молярную концентрацию эквивалента раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, если для выделения всей ртути из 100 мл этого раствора потребовалось пропустить ток силой 5А в течении 60 минут. Составить схему электролиза (анод инертный). Выход по току ртути 100%.
- 4 Закончить уравнения реакций и уравнивать их, используя метод электронного баланса. Указать окислитель и восстановитель:
 - а) $\text{Zn} + \text{HNO}_{3\text{конц.}} \rightarrow$
 - б) $\text{V} + \text{H}_2\text{SO}_{4\text{конц.}} \rightarrow$
- 5 Хромовый электрод погружен в 0,05 М раствор сульфата хрома (III). Вычислить значение электродного потенциала хрома (III).
- 6 Составить схемы электролиза и написать уравнения электродных процессов водного раствора ZnCl_2 , если а) анод инертный, б) анод цинковый. Какие вещества выделяются на катоде и аноде?
- 7 Вычислить массовую долю оксида бериллия в смеси с бериллием, если при взаимодействии 9 г смеси с водным раствором щелочи выделилось 5,8 л водорода (н.у.).

В-14**РК-3**

- 1 Электролиз растворов и расплавов. Поляризация электронов. Перенапряжение. Потенциал разложения.
- 2 Гальванические элементы (ГЭ), напряжение ГЭ. Современные ГЭ.
- 3 Составить схему коррозионного ГЭ, возникающего при контакте кобальтовой пластины площадью 30 см^2 со свинцовой в растворе 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 $8,84 \text{ г/см}^3$.
- 4 Закончить уравнения реакций и уравнивать их, используя метод электронного баланса. Указать окислитель и восстановитель:
 - а) $\text{C} + \text{HNO}_{3\text{конц.}} \rightarrow$
 - б) $\text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_{4\text{конц.}} \rightarrow$
- 5 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.

- 7 Какое вещество и в каком количестве выделилось на катоде? (Анод инертный).
Используя значения стандартных электродных потенциалов рассчитать константу равновесия в реакции цементации, протекающей при стандартных условиях.



7. СПРАВОЧНЫЕ ТАБЛИЦЫ

Элементы, имеющие постоянную степень окисления
в большинстве соединений

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

КИСЛОТЫ И АНИОНЫ

Формула кислоты	Название кислоты	Формула аниона	Название аниона
$\text{H}_3\text{B}^{+3}\text{O}_3$	ортоборная	BO_3^{3-}	ортоборат
$\text{H}^{+3}\text{B}^{+3}\text{O}_2$	метаборная	BO_2^{-}	метаборат
$\text{H}_2\text{C}^{+4}\text{O}_3$	угольная	CO_3^{2-}	карбонат
$\text{H}_2\text{C}^{+4}\text{O}_3$	угольная	HCO_3^{-}	гидрокарбонат
$\text{H}_2\text{Si}^{+4}\text{O}_3$	метакремниевая	SiO_3^{2-}	метасиликат
$\text{H}_4\text{Si}^{+4}\text{O}_4$	ортокремниевая	SiO_4^{4-}	ортосиликат
HNO_3^{+5}	азотная	NO_3^{-}	нитрат
HNO_2^{+3}	азотистая	NO_2^{-}	нитрит
$\text{H}_3\text{PO}_4^{+5}$	ортофосфорная	PO_4^{3-}	ортофосфат
$\text{H}_3\text{PO}_4^{+5}$	ортофосфорная	HPO_4^{2-}	гидроортофосфат

$\text{H}_3\text{P}\overset{+5}{\text{O}}_4$	ортофосфорная	H_2PO_4^-	дигидроортофосфат
$\text{H}\overset{+5}{\text{P}}\text{O}_3$	метафосфорная	PO_3^-	метафосфат
$\text{H}_2\overset{+6}{\text{S}}\text{O}_4$	серная	SO_4^{2-}	сульфат
$\text{H}_2\overset{+6}{\text{S}}\text{O}_4$	серная	HSO_4^-	гидросульфат
$\text{H}_2\overset{+4}{\text{S}}\text{O}_3$	сернистая	SO_3^{2-}	сульфит
$\text{H}_2\overset{+4}{\text{S}}\text{O}_3$	сернистая	HSO_3^-	гидросульфит
HF	фтороводородная	F^-	фторид
HCl	хлороводородная	Cl^-	хлорид
HBr	бромоводородная	Br^-	бромид
HI	иодоводородная	I^-	иодид
H_2S	сероводородная	S^{2-}	сульфид
H_2S	сероводородная	HS^-	гидросульфид

ОСНОВАНИЯ И КАТИОНЫ

Формула основания	Название основания	Формула катиона	Название катиона
$\text{Be}(\text{OH})_2$	гидроксид бериллия	Be^{2+}	бериллий
$\text{Be}(\text{OH})_2$	гидроксид бериллия	BeOH^+	гидроксобериллий
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	гидроксид магния	Mg^{2+}	магний
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	гидроксид магния	MgOH^+	гидроксомагний
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	гидроксид железа (II)	Fe^{2+}	железо (II)
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	гидроксид железа (II)	FeOH^+	гидроксожелезо (II)
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	гидроксид железа (III)	Fe^{3+}	железо (III)
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	гидроксид железа (III)	$\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$	гидроксожелезо (III)
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	гидроксид железа (III)	$\text{Fe}(\text{OH})_2^+$	дигидроксожелезо (III)
$\text{Al}(\text{OH})_3$	гидроксид алюминия	Al^{3+}	алюминий
$\text{Al}(\text{OH})_3$	гидроксид алюминия	AlOH^+	гидроксоалюминий
$\text{Al}(\text{OH})_3$	гидроксид алюминия	$\text{Al}(\text{OH})_2^+$	дигидроксоалюминий
$\text{Zn}(\text{OH})_2$	гидроксид цинка	Zn^{2+}	цинк
$\text{Zn}(\text{OH})_2$	гидроксид цинка	ZnOH^+	гидроксоцинк
$\text{Cr}(\text{OH})_3$	гидроксид хрома (III)	Cr^{3+}	хром (III)
$\text{Cr}(\text{OH})_3$	гидроксид хрома (III)	CrOH^{2+}	гидроксохром (III)
$\text{Cr}(\text{OH})_3$	гидроксид хрома (III)	$\text{Cr}(\text{OH})_2^+$	дигидроксохром (III)
$\text{Ni}(\text{OH})_2$	гидроксид никеля (II)	Ni^{2+}	никель (II)
$\text{Ni}(\text{OH})_2$	гидроксид никеля (II)	NiOH^+	гидроксоникель (II)
$\text{Co}(\text{OH})_2$	гидроксид кобальта (II)	Co^{2+}	кобальт (II)
$\text{Co}(\text{OH})_2$	гидроксид кобальта (II)	CoOH^+	гидроксокобальт (II)
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	гидроксид меди (II)	Cu^{2+}	медь (II)
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	гидроксид меди (II)	CuOH^+	гидроксомедь (II)

**КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ НЕКОТОРЫХ СЛАБЫХ
ЭЛЕКТРОЛИТОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ 25°C
КИСЛОТЫ**

ЭЛЕКТРОЛИТ		КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ		
НАЗВАНИЕ	ФОРМУЛА	K ₁	K ₂	K ₃
Азотистая	HNO ₂	4·10 ⁻⁴		
Борная (орто)	H ₃ BO ₃	5,8·10 ⁻¹⁰	5,8·10 ⁻¹³	1,6·10 ⁻¹⁴
Иодноватая	HJO ₃	1,7·10 ⁻¹		
Кремниевая (орто)	H ₄ SiO ₄	2,0·10 ⁻¹⁰	2,0·10 ⁻¹²	1,0·10 ⁻¹⁴
Кремниевая (мета)	H ₂ SiO ₃	2,2·10 ⁻¹⁰	1,6·10 ⁻¹²	
Мышьяковая (орто)	H ₃ AsO ₄	6,0·10 ⁻³	1,0·10 ⁻⁷	3,9·10 ⁻¹²
Мышьяковистая (орто)	H ₃ AsO ₃	6,0·10 ⁻¹⁰	1,7·10 ⁻¹⁴	
Фтороводородная	HF	6,8·10 ⁻⁴		
Селенистая	H ₂ SeO ₃	3,5·10 ⁻³	5,0·10 ⁻⁸	
Сернистая	H ₂ SO ₃	1,6·10 ⁻²	6,3·10 ⁻⁸	
Сероводородная	H ₂ S	6,0·10 ⁻⁸	1,0·10 ⁻¹⁴	
Цианистоводородная	HCN	7,9·10 ⁻¹⁰		
Угольная	H ₂ CO ₃	4,5·10 ⁻⁷	4,7·10 ⁻¹¹	
Уксусная	CH ₃ COOH	1,8·10 ⁻⁵		
Фосфористая	H ₃ PO ₃	1,6·10 ⁻³	6,3·10 ⁻⁷	
Фосфорная (орто)	H ₃ PO ₄	7,5·10 ⁻³	6,3·10 ⁻⁸	5,0·10 ⁻¹³
Хромовая	H ₂ CrO ₄	1,0·10 ⁻¹	3,2·10 ⁻⁷	
Селеноводородная	H ₂ Se	1,7·10 ⁻⁴	1,0·10 ⁻¹¹	
Муравьиная	HCOOH	1,8·10 ⁻⁴		
Хлорноватистая	HOCl	5,0·10 ⁻⁸		
Бромноватистая	HOBr	2,1·10 ⁻⁹		

ОСНОВАНИЯ

ЭЛЕКТРОЛИТ		КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ		
НАЗВАНИЕ	ФОРМУЛА	K ₁	K ₂	K ₃
ГИДРОКСИД АЛЮМИНИЯ	Al(OH) ₃			1,4·10 ⁻⁹
ГИДРОКСИД ЖЕЛЕЗА (II)	Fe(OH) ₂		1,3·10 ⁻⁴	
ГИДРОКСИД ЖЕЛЕЗА (III)	Fe(OH) ₃		1,8·10 ⁻¹¹	1,4·10 ⁻¹²
ГИДРОКСИД КАДМИЯ	Cd(OH) ₂		5,0·10 ⁻³	
ГИДРОКСИД КОБАЛЬТА	Co(OH) ₂		4,0·10 ⁻⁵	
ГИДРОКСИД МАГНИЯ	Mg(OH) ₂		2,5·10 ⁻³	
ГИДРОКСИД МАРГАНЦА	Mn(OH) ₂		5,0·10 ⁻⁴	
ГИДРОКСИД МЕДИ (II)	Cu(OH) ₂		3,4·10 ⁻⁷	
ГИДРОКСИД НИКЕЛЯ	Ni(OH) ₂		2,5·10 ⁻⁵	
ГИДРОКСИД ХРОМА (III)	Cr(OH) ₃			1,02·10 ⁻¹⁰
ГИДРОКСИД ЦИНКА	Zn(OH) ₂		4,0·10 ⁻⁵	
ГИДРОКСИД СВИНЦА	Pb(OH) ₂	9,6·10 ⁻⁴	3,0·10 ⁻⁸	

ГИДРОКСИД АММОНИЯ	NH ₄ OH	1,8·10 ⁻⁵		
----------------------	--------------------	----------------------	--	--

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, $\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^{\circ}$
Li ⁺ / Li	-3,02
Rb ⁺ / Rb	-2,99
Cs ⁺ / Cs	-2,92
K ⁺ / K	-2,92
Ba ²⁺ / Ba	-2,90
Sr ²⁺ / Sr	-2,89
Ca ²⁺ / Ca	-2,87
Na ⁺ / Na	-2,71
Mg ²⁺ / Mg	-2,34
Be ²⁺ / Be	- 1,85
Al ³⁺ / Al	-1,67
Ti ²⁺ / Ti	-1,63
Mn ²⁺ / Mn	-1,18
Zn ²⁺ / Zn	-0,76
Cr ³⁺ / Cr	-0,74
Fe ²⁺ / Fe	-0,44
Cd ²⁺ / Cd	-0,40
Co ²⁺ / Co	-0,28
Ni ²⁺ / Ni	-0,26
Sn ²⁺ / Sn	-0,14
Pb ²⁺ / Pb	-0,13
2H⁺/ H₂	0,00
Sb ³⁺ / Sb	+0,20
Bi ³⁺ / Bi	+0,21
Cu ²⁺ / Cu	+0,34
Ag ⁺ / Ag	+0,80
Hg ²⁺ / Hg	+0,86
Pd ²⁺ / Pd	+0,99
Pt ²⁺ / Pt	+1,20
Au ³⁺ / Au	+1,45

СТАНДАРТНЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ ПРОЦЕССОВ

Электродный процесс.	$\varphi^0, \text{В}$
$\text{F}_2 + 2\text{e} = 2\text{F}^-$	2.87
$\text{Cl}_2 + 2\text{e} = 2\text{Cl}^-$	1.36
$\text{Br}_2 + 2\text{e} = 2\text{Br}^-$	1.07
$\text{I}_2 + 2\text{e} = 2\text{I}^-$	0.54
$\text{Fe}^{+3} + \text{e} = \text{Fe}^{+2}$	0.77
$\text{Co}^{+3} + \text{e} = \text{Co}^{+2}$	1.81
$\text{Sn}^{+4} + 2\text{e} = \text{Sn}^{+2}$	0.15
$\text{Pb}^{+4} + 2\text{e} = \text{Pb}^{+2}$	1.69
$\text{Cu}^{+2} + 1\text{e} = \text{Cu}^{+1}$	0.15
$\text{Hg}_2^{+2} + 2\text{e} = 2\text{Hg}$	0.79

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 ⁺ (р)	105,6	72,8	77,1	KCl (к.)	- 435,9	82,6	- 408,0
Ag (к.)	0	42,7	0	KClO ₃ (к.)	- 391,2	143,0	- 289,9
Ag ₂ O (к.)	-30,56	121,7	- 11,3	Mg (к.)	0	32,7	0
Al ³⁺ (р.)	-524,7	-301	- 481,2	MgCl ₂ (к.)	- 641,1	89,9	- 591,6
Al (к.)	0	28,35	0	MgCO ₃ (к)	- 1113	65,7	-103
AlCl ₃ (к.)	- 704,2	109	- 628	Mg(NO ₃) ₂ (к)	- 790	164	
Al(OH) ₃	- 1313,64	76,0	- 1145,3	MgO (к.)	- 601,8	26,9	- 569,6
Al ₂ O ₃ (к.)	- 1676,0	50,9	- 1582,0	Mn (к.)	0	32	
Al ₂ S ₃ (к.)	- 722,72	96,14	- 492,5	MnCl ₂ (к)	-481,2	118,2	-440,9
Al ₂ (SO ₄) ₃ (к)	- 3442,0	239	- 3091,9	MnO (к.)	-384,93	61,5	- 362,82
AlF ₃ (к.)	- 1510,0	66,48	- 1432,0	MnO ₂ (к.)	- 521,5	53,1	-466,7
Ba ²⁺ (р)	- 538,4	13	- 560,7	Mo (к.)	0	28,6	0
Ba (к.)	0	9,6	0	MoO ₃ (к.)	- 745,2	77,74	-668,1
BaO	- 558,6	70,3	- 528,4	N ₂ (г.)	0	200	0
Ba(NO ₃) ₂ (к)	- 991	214	- 795	NO (г.)	90,3	210,6	86,6
C	0	5,74	0	NO ₂ (г.)	33,5	240,2	51,5
C (алмаз)	1,828	2,36	2,833	N ₂ O (г.)	82,0	220,0	104,1
CH ₄ (г.)	- 74,9	186,2	- 50,8	N ₂ O ₃ (г.)	83,3	307,0	140,5
C ₂ H ₂ (г.)	226,8	200,8	209,2	N ₂ O ₄ (ж.)	19,06	209,3	98,4
C ₂ H ₄ (г.)	52,28	219,4	68,1	N ₂ O ₅ (к.)	42,7	178,2	114,1
C ₂ H ₆ (г.)	- 84,7	229,5	- 32,9	NH ₃ (г.)	- 46,2	192,6	- 16,7
CO (г.)	- 110,5	197,5	- 137,1	NH ₄ Cl (к.)	- 315,4	94,6	- 203,2
CO ₂ (г.)	- 393,5	213,7	- 394,4	NH ₄ NO ₃ (к.)	- 365,4	151,0	- 183,8
Ca ²⁺ (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 ₂ (к)	- 796,0	114,0	-750	Na ₂ O (к.)	- 416	75,3	- 377,1
Ca(OH) ₂	- 986,6	76,1	- 896,8	NaOH (к.)	- 426,6	64,2	- 376,2
Ca ₃ (PO ₄) ₂	-4096,4	240,9	-3845,6	Na ₂ SiF ₆ (к.)	- 2849,7	214,6	-2551,5
CaCO ₃ (к.)	- 1207,0	93,0	- 1127,7	Ni (к.)	0	29,9	0
CaF ₂ (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) ₂ (к.)	-543,5	81,6	- 458,3
Cl ⁻ (р)	- 167,5	56,1	- 131,17	O ₂ (г.)	0	205,0	0
Cl ₂ (г.)	0	222,9	0	P (к.)	0	41,09	0
Cl ₂ O (г.)	76,7	266,2	94,2	P ₂ O ₃ (к.)	- 1128,6	173,5	-1045,4
Cl ₂ O ₇ (ж.)	251,0	-	-	P ₂ O ₅ (к.)	- 1547,0	199,0	- 1348,8
ClO ₂ (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 ₂ (к.)	- 276,6	74,9	- 218,3
Cr (к.)	0	23,6	0	Pb(NO ₃) ₂	- 451,7	218	- 256,8
Cr ₂ O ₃ (к.)	- 1140,6	81,2	- 1059	PbS (к.)	- 101	91	- 98,8
CrCl ₃ (к.)	- 570,3	124,7	- 500,7	S (к.)	0	31,9	0

Cu(к.)	0	33,2	0	SO ₂ (г.)	- 296,9	248,1	- 300,2
CuO (к.)	- 162,0	42,6	- 129,9	SO ₃ (г.)	- 395,8	256,7	- 370,2
Cu(NO ₃) ₂	- 305	192	- 117,2	SO ₄ ²⁻ (р)	- 910,8	20	- 745
F(р)	- 329,1	- 13,8	- 276,48	Si (к.)	0	18,82	0
Fe (к.)	0	27,15	0	SiCl ₄ (ж.)	- 687,8	239,7	-597,7
FeO (к.)	- 264,8	60,8	- 244,3	SiF ₄ (г.)	- 1614	281,6	- 1572,5
Fe ₂ O ₃ (к.)	- 822,2	87,4	- 740,3	SiH ₄ (г.)	34,7	204,6	57,2
Fe(OH) ₃	- 826,6	105	-699,6	SiO ₂	- 910,9	41,8	- 856,7
FeCl ₂ (к.)	- 342	118	- 302,3	Sn (к.)		51,55	
Fe ₂ (SO ₄) ₃	- 2584	282,8	-2253	SnCl ₄ (ж)	- 528,9	300,5	- 457,7
H ₂ (г.)	0	130,5	0	SnO (к.)	- 286,0	56,5	- 256,9
HBr (г.)	- 36,3	198,6	- 53,3	SnO ₂ (к.)	- 580,8	52,3	- 519,3
HCl (г.)	- 92,3	186,8	- 95,2	Sr (к.)	0	53	
HClO ₄ (ж)	- 34,5	188	84,31	SrO (к.)	- 590,4	54,4	- 559,8
HCN (ж.)	- 109,6	113,1	125,5	Sr(NO ₃) ₂ (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 ₄ (ж.)	- 804,2	252,4	-737,4
HNO ₃ (ж.)	- 174	156	- 80,8	TiO ₂ (к.)	- 943,9	50,3	- 888,6
H ₂ O (г.)	- 241,84	188,74	- 228,8	V (к.)	0	29	
H ₂ O (ж.)	- 285,8	70,1	- 237,3	V ₂ O ₅ (к.)	-1552	131	-1421,2
H ₂ O (к.)	- 291,85	39,33		W (к.)	0	32,7	0
H ₃ PO ₄ (р.)	- 1288,0	167,3	- 856,8	WO ₃ (к.)	- 842,7	75,9	- 763,9
H ₂ S (г.)	- 21,0	205,7	- 33,3	Zn (к.)	0	41,6	0
H ₂ SO ₄ (ж.)	- 814,3	156,9	- 689,6	ZnO (к.)	- 350,6	43,6	- 320,7
Hg (ж.)	0	76		Zn(NO ₃) ₂ (к.)	- 514,6	193,7	298,8
HgO (к.)	-90,9	70,3	- 58,4	ZnS (к.)	- 205,4	57,7	- 200,7
K ₂ O	- 363	94	- 322				

Энергетика химических процессов

Соль	Δt	$\Delta_p H^\circ$ (кДж/моль)	
K₂SO₄	0,8	+26,75	
KCl	2,48	+17,57	(18,81)
NH₄Cl	3,3-3,1	+15,19	(16,3)
NaCl	0,8-0,9	+5,07	(5,6)
KBr	0,95	+21,84	(20,33)
NH₄NO₃	3,6	+26,5	(26,75)
KNO₃	3,6-3,8	+35,9	(35,36)
NaNO₃	2,6	+20,94	
Na₂SO₃	0,9-1,1	-11,3	
Реакция нейтрализации		-53,2	(57,3)

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 ₃	$5,0 \cdot 10^{-9}$	Fe(OH) ₂	$1 \cdot 10^{-15}$	PbCl ₂	$2 \cdot 10^{-5}$
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$	CaC ₂ O ₄	$2,0 \cdot 10^{-9}$	Fe(OH) ₃	$3,8 \cdot 10^{-38}$	PbCrO ₄	$1,8 \cdot 10^{-14}$
Ag ₂ CrO ₄	$4,1 \cdot 10^{-12}$	Ca ₃ (PO ₄) ₂	$1,1 \cdot 10^{-25}$	FeS	$5 \cdot 10^{-18}$	PbI ₂	$9,8 \cdot 10^{-9}$
AgI	$1,1 \cdot 10^{-16}$	CaSO ₄	$2,0 \cdot 10^{-5}$	Hg(OH) ₂	$1 \cdot 10^{-16}$	PbS	$3,6 \cdot 10^{-29}$
Ag ₂ S	$5,7 \cdot 10^{-51}$	CaF ₂	$3,4 \cdot 10^{-11}$	HgS	$4,0 \cdot 10^{-53}$	PbSO ₄	$2,0 \cdot 10^{-8}$
Ag ₂ SO ₄	$2,0 \cdot 10^{-5}$	Cd(OH) ₂	$2,0 \cdot 10^{-15}$	MgF ₂	$6,41 \cdot 10^{-9}$	SrSO ₄	$3,2 \cdot 10^{-7}$
BaCO ₃	$8,1 \cdot 10^{-9}$	CdS	$1,6 \cdot 10^{-28}$	MnS	$3 \cdot 10^{-15}$	Zn(OH) ₂	$1,3 \cdot 10^{-17}$
BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$	Cu(OH) ₂	$5 \cdot 10^{-19}$	NiS	$2 \cdot 10^{-28}$	ZnS	$1,7 \cdot 10^{-24}$
BaCrO ₄	$1,6 \cdot 10^{-10}$	CuS	$4,0 \cdot 10^{-38}$	PbBr ₂	$9,2 \cdot 10^{-6}$	ZnCO ₃	$6 \cdot 10^{-11}$

РАСТВОРИМОСТЬ СОЛЕЙ И ОСНОВАНИЙ В ВОДЕ ПРИ 25⁰С

	H ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Na ⁺	Ag ⁺	Li ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Hg ²⁺	Pb ²⁺	Fe ²⁺	Sn ²⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Mn ²⁺	Fe ³⁺	Cr ³⁺	Al ³⁺		
OH ⁻		P	P	P	-	P	P	M	H	H	H	-	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	OH ⁻
Cl ⁻	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P	P	P	M	P	P	P	P	P	P	P	P	P	Cl ⁻
F ⁻	P	P	P	P	P	M	H	H	H	M	M	-	H	H	P	P	P	P	M	M	M	M	F ⁻
Br ⁻	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P	P	H	M	P	P	P	P	P	P	P	P	P	Br ⁻
I ⁻	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P	-	H	H	P	M	P	P	P	-	P	P	P	I ⁻
NO ₃ ¹⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	-	P	P	P	P	P	P	P	NO ₃ ¹⁻
S ²⁻	P	P	P	P	H	P	-	-	-	H	H	H	H	H	H	H	H	H	-	-	-	-	S ²⁻
SO ₃ ²⁻	P	P	P	P	H	P	H	H	M	H	-	H	H	H	-	H	H	-	-	-	-	-	SO ₃ ²⁻
SO ₄ ²⁻	P	P	P	P	M	P	H	M	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P	P	P	P	P	SO ₄ ²⁻
CO ₃ ²⁻	P	P	P	P	H	P	H	H	M	H	-	-	H	H	-	H	H	H	-	-	-	-	CO ₃ ²⁻
SiO ₃ ²⁻	H	-	P	P	-	H	H	H	H	H	H	-	H	H	-	-	-	H	-	-	-	-	SiO ₃ ²⁻
PO ₄ ³⁻	P	P	P	P	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	PO ₄ ³⁻
CH ₃ COO ⁻	P	P	P	P	M	P	P	P	P	P	P	P	P	P	-	P	P	P	-	P	P	P	CH ₃ COO ⁻
	H ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Na ⁺	Ag ⁺	Li ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Hg ²⁺	Pb ²⁺	Fe ²⁺	Sn ²⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Mn ²⁺	Fe ³⁺	Cr ³⁺	Al ³⁺		

(P) – растворимые (M) – малорастворимые (H) – практически нерастворимые (PP<10⁻⁶) (-) – не существуют или разлагаются водой

8. 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.