

**Т. Л. Луканина, И. С. Михайлова,
Т. Т. Овчинникова, В. Я. Сигаев, Д. Л. Хотемлянская**

ХИМИЯ

**Учебное пособие для студентов
вечернего и заочного отделений
2 – е издание, исправленное
и дополненное**

Санкт-Петербург

2008

Федеральное агентство по образованию

**Государственное образовательное учреждение высшего
профессионального образования
САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ**

**Т. Л. Луканина, И. С. Михайлова, Т. Т. Овчинникова,
В. Я. Сигаев, Д. Л. Хотемлянская**

Химия

**Учебное пособие
для студентов вечернего и заочного отделений
2-е издание, исправленное и дополненное**

**Санкт-Петербург
2008**

УДК 661.185.5

ББК 2487

X 465

Химия: учебное пособие для студентов вечернего и заочного отделений, 2 изд-е. испр. и доп. / Луканина Т.Л., Михайлова И.С., Овчинникова Т.Т., Сигаев В.Я., Хотемлянская Д.Л. - ГОУВПО СПбГТУРП.СПб., 2008 - 156 с. – ISBN 5-230-14413-0

Пособие составлено в соответствии с разработанными программами по общей химии, содержит оригинальные задания по всем основным темам общей химии.

Каждому разделу задач предшествует краткое теоретическое введение с примерами и решениями. Пособие предназначено для студентов I курса вечернего и заочного факультетов.

Рецензенты: д-р. хим. наук, профессор зав. кафедрой неорганической химии СПбГТИ (Техн. у-т.) С.А. Симанова; д-р. хим. наук, профессор зав. кафедрой органической химии СПб ГТУРП Ю.Г. Тришин.

Рекомендовано к изданию Редакционно-издательским советом университета в качестве учебного пособия.

Редактор и корректор Т.А.Смирнова
Техн. редактор Л.Я.Титова

Темплан 2008, поз. 154

Подп. к печати **Формат 60x84/16.Бумага тип. № 3.**
Печать офсетная. Объем 10,0 печ. л., 10,0 уч.-изд. л. Тираж 100 экз.
Изд. № 154. Цена “С.” Заказ.

=====

Ризограф ГОУВПО Санкт-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров, 198095, СПб., ул.Ивана Черных, 4

ISBN 5-230-14413-0

©

ГОУВПО Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров, 2008

©

Луканина Т.Л Михайлова И.С., Овчинникова Т.Т., Сигаев В.Я., Хотемлянская Д.Л., 2008

Введение

Химия – это область естествознания, наука о веществах и их превращениях.

Содержание настоящего учебного пособия ориентировано на студентов вечернего и заочного факультетов химических специальностей.

В настоящее время большое внимание уделяется индивидуальной работе студентов. Это приводит к тому, что значительная часть времени должна быть посвящена самостоятельному обучению, то есть чтению учебников, учебных и методических пособий.

В настоящем пособии последовательно изложено краткое содержание всех основных тем курса по общей и неорганической химии. Особое внимание уделено описанию химических равновесий с применением элементов химической термодинамики и расчетам равновесных концентраций в растворах, степеней превращения в химических реакциях и анализу их зависимости от условий проведения. Изложены законы и закономерности, управляющие поведением газообразных веществ, их взаимодействиям друг с другом и раствором.

Задачи и упражнения, помещенные в пособии, достаточно разнообразны, чтобы формировать широкий кругозор студентов в области химии, но в то же время в нем представлено некоторое число типовых задач для отработки навыков проведения типичных для инженера – расчетов.

В пособии представлен полный список литературы, необходимой для изучения данной дисциплины. В приложении приведены необходимые для расчетов таблицы и схемы.

Таблицы вариантов заданий помещены в приложении.

Вариант задания выбирается в соответствии с последней цифрой номера студенческого билета либо, по указанию преподавателя, выбирается задание, соответствующее последней цифре студенческого билета.

Например: последняя цифра – 3, следовательно из каждого раздела берутся задания: 3,13,23,33,43,53 и т.д.

Контрольная работа № 1 – разделы 1- 6, контрольная работа № 2 – разделы 7 – 8.

1. Кислотно-основные свойства соединений

Все неорганические вещества подразделяются на четыре основных класса: оксиды, кислоты, основания, соли и гидриды.

Оксидами называются сложные соединения, состоящие из двух элементов, одним из которых является кислород. Оксиды бывают *основные*, то есть образованные типичным металлом (Na_2O , CaO , CuO , FeO), *кислотные*, образованные неметаллом (SO_3 , N_2O_5 , CO_2), *амфотерные*, образованные амфотерным металлом со степенью окисления 2-4 (ZnO , Al_2O_3 , SnO_2) и *необразующие соли* (CO , N_2O , NO). Кислотным оксидам соответствуют **кислоты**, сложные соединения, в водном растворе диссоциирующие на катионы водорода и анионы кислотного остатка: $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$; $\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$. Кислоты классифицируются *по основности* на одно-, двух-, трех- и т.д., по содержанию кислорода: *кислородсодержащие и бескислородные* (H_3PO_4 , H_2S), по способности к диссоциации: *сильные* электролиты и *слабые* электролиты. К сильным относят такие, которые имеют константу диссоциации больше 10^{-2} (Приложение 1). Причем *сильные* диссоциируют в одну ступень и необратимо: $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7 \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{S}_2\text{O}_7^{2-}$, *слабые* – ступенчато и обратимо: $\text{H}_3\text{PO}_4 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$. Основным оксидам соответствуют **основания**, сложные соединения, в водном растворе диссоциирующие на катионы металла и OH^- : $\text{KOH} \rightarrow \text{K}^+ + \text{OH}^-$; $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^-$. Основания классифицируются *по ки-*

слотности на одно-, двух-, трех- и т.д., по способности к диссоциации: **сильные** электролиты и **слабые** электролиты. Причем **сильные**, также как и кислоты, диссоциируют в одну ступень и необратимо: $\text{Ba}(\text{OH})_2 \rightarrow 2\text{OH}^- + \text{Ba}^{2+}$, а слабые – ступенчато и обратимо: $\text{Cu}(\text{OH})_2 \leftrightarrow \text{CuOH}^+ + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{OH}^-$. Амфотерным оксидам соответствуют **амфотерные гидроксиды**. Все амфотерные основания – слабые электролиты и диссоциируют обратимо и ступенчато. Для амфотерных соединений соответствует равновесие между кислотными и основными свойствами, которые проявляются в зависимости от партнера по химической реакции: $\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} \rightarrow 2\text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ либо $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{KOH} \rightarrow 2\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4] + \text{H}_2\text{O}$, поскольку наблюдается равновесие между кислотной и основной формой гидроксида алюминия: $\text{HAlO}_2 \leftrightarrow \text{Al}(\text{OH})_3$.

Реакции взаимодействия между кислотой и основанием называются **реакциями нейтрализации**, в результате которых происходит образование **соли** и воды.

Соли - сложные соединения, в водном растворе диссоциирующие на катионы металла и анионы кислотного остатка. Поскольку все соли являются сильными электролитами, они диссоциируют необратимо и в одну ступень: $\text{AlCl}_3 \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{Cl}^-$. Если в реакции участвуют вещества в эквимольных соотношениях, то образуются **средние соли**. При избытке одного из компонентов (кислоты или основания) могут образоваться кислые или основные соли. **Кислые соли** образуются при недостатке основания и содержат незамещенные ионы H^+ . **Основные соли** образуются

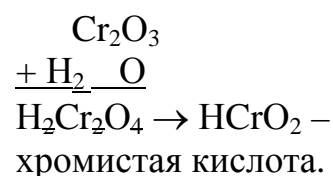
при недостатке кислоты и содержат незамещенные OH^- группы.

Названия соединений отдельных классов даются по двум видам номенклатуры. *Традиционная* - для обычных распространенных кислот, таких как: серная, соляная, азотная и *систематическая* для менее распространенных, например, тетраоксохлорат (VII) водорода или хлорная, гептаоксодисульфат (VI) водорода или дисерная и т.п. (Приложение 2).

В названиях оснований преимущество отдается, чаще всего, систематическим названиям (гидроксид железа (II), гидроксид натрия и т. д.). В названиях оксидов систематические названия применяются, чаще, для обозначения димеров, таких как P_4O_{10} – декаоксидтетрафосфора, традиционные для обозначения распространенных оксидов P_2O_5 – оксид фосфора (V).

Для обозначения солей традиционных кислот используют соответствующие названия, для малоизвестных – систематические (гидрокарбонат калия – KHCO_3 , пероксодисульфат (VI) калия – $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_6(\text{O}_2)$, соответственно, и т. д. [1]). Соли можно получить, также, при взаимодействии кислотных и основных оксидов. Непосредственно с водой вступают в реакцию только растворимые оксиды, при этом может образоваться кислота или основание. Определить эмпирическую формулу кислоты по ее оксиду можно, прибавив воду к данной молекуле оксида, «в столбик».

ПРИМЕР. Прибавление 1 молекулы воды соответствует, обычно мета-кислоте, а большее количество – орто-форме. (мета-мало; орто-много).



Сокращать индексы допускается только в неорганических молекулах. Соответственно, получить формулу оксида по известной формуле кислоты можно достаточно легко, определив предварительно степени окисления атомов в молекуле. При этом учитывается, что водород имеет в большинстве случаев степень окисления «+1», а кислород «-2». Сумма степеней окисления элементов в молекуле всегда равна 0.

ПРИМЕР. Если требуется составить формулу оксида хрома, соответствующую дихромовой кислоте – $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, необходимо сначала определить степень окисления иона хрома. Для этого можно составить простейшее уравнение, где x – степень окисления хрома:

$$\text{H}_2^+ \text{Cr}_2^x \text{O}_7^{-2} \text{ или } 2(+1) + 2x + 7(-2) = 0.$$

Решая уравнение, определим, что $x = +6$. Т. о., поскольку молекула оксида хрома $\text{Cr}_x^{+6} \text{O}_y^{-2}$ должна быть нейтральна, число положительных зарядов должно быть равно числу отрицательных, то есть $6x = 2y$. Наименьшее общее кратное равно 6, следовательно, $6 \cdot 1 = 2 \cdot 3$, откуда формула имеет вид $\text{Cr}_2^{+6} \text{O}_6^{-2}$ или CrO_3 .

Задания к разделу 1

**Составить реакции получения всех возможных солей.
Полученные соли назвать.**

1.	Сернистая кислота + гидроксид хрома (III).	Серная кислота + гидроксид магния.
2.	Селеновая кислота + гидроксид алюминия.	Хромовая кислота + гидроксид железа (III).
3.	Угольная кислота + гидроксид натрия.	Дифосфорная кислота + гидроксид калия.
4.	Азотистая кислота + гидроксид висмута (III).	Азотная кислота + гидроксид железа (III).
5.	Сероводородная кислота + гидроксид магния.	Хлороводородная кислота + гидроксид олова (IV).
6.	Хлорная кислота + гидроксид железа (III).	Ортомышьяковая кислота + гидроксид калия.

Продолжение задания к разд.1

7.	Сероводородная кислота + гидроксид бария.	Метакремниевая кислота + гидроксид стронция.
8.	Хлорноватистая кислота + гидроксид хрома.	Ортокремневая кислота + гидроксид калия.
9.	Дисерная кислота + гидроксид кадмия (II).	Дихромовая кислота. + гидроксид висмута (III).
10.	Оловянная кислота + гидроксид стронция.	Марганцовистая кислота + гидроксид железа (II).
11.	Борная кислота + гидроксид бария.	Метафосфорная кислота + гидроксид никеля (III).
12.	Хлорноватистая кислота + гидроксид алюминия.	Дифосфорная кислота + гидроксид кобальта (III).
13.	Ортосурьмяная кислота + гидроксид бария.	Марганцовая кислота + гидроксид висмута (III).
14.	Хлорная кислота + гидроксид никеля (III).	Азотистая кислота + гидроксид железа (II).
15.	Сероводородная кислота + гидроксид бериллия.	Хлороводородная кислота+ гидроксид олова (IV).
16.	Азотистая кислота + гидроксид хрома (III).	Ортомышьяковая кислота + гидроксид аммония.
17.	Пероксодисерная кислота + гидроксид кадмия (II).	Хромовая кислота + гидроксид висмута (III).
18.	Свинцовая кислота + гидроксид стронция.	Йодная кислота + гидроксид железа (II).
19.	Ортосурьмяная кислота + гидроксид висмута (III).	Марганцовая кислота + гидроксид бария.
20.	Азотистая кислота + гидроксид кадмия (II).	Хромовая кислота + гидроксид никеля (III).
21.	Пероксодисерная кислота + гидроксид олова (II).	Сероводородная кислота + гидроксид бериллия.

Написать эмпирические формулы указанных солей.

Представить эти соли как продукты взаимодействия:

а) основного и кислотного оксидов; б) кислоты и основания.

22.	Метафосфат алюминия, нитрит натрия.	Перхлорат никеля (III), селенат калия.
23.	Дихромат цезия, ортоборат алюминия.	Бромат кальция, ортосиликат бериллия.
24.	Дисульфат стронция, перманганат магния.	Нитрит железа (III), тетраборат натрия.

Окончание задания к разд. 1

25. Нитрит железа (III), перманганат магния.	Дисульфат стронция, тетраборат натрия.
26. Метаалюминат калия, сульфит кальция.	Гипоиодит алюминия, перманганат калия.
27. Хлорат натрия, нитрит меди (II).	Ортоарсенат натрия, метасиликат алюминия.
28. Метаборат натрия, сульфат никеля (III).	Хромит цезия, гипохлорит кальция.
29. Манганат рубидия, дифосфат алюминия.	Станнат бария, сульфит хрома (III).
30. Тетраборат калия, хлорит магния.	Ортоарсенит кальция, перхлорат рубидия.
31. Хромат серебра, ортоарсенат калия.	Метафосфат железа (III), дихромат калия.
32. Метаалюминат бария, ортофосфат кальция.	Хлорат калия, перманганат свинца (II).
33. Сульфат железа (III), перхлорат стронция.	Нитрит алюминия, сульфат кадмия.
34. Гипобромит железа (III), сульфит бария.	Метаборат калия, дисульфат кальция.
35. Арсенат натрия, бромат кальция.	Бромат кальция, ортоборат алюминия.
36. Дихромат цезия, ортосиликат бериллия.	Антимонат кальция, ортофосфат рубидия.
38. Карбонат алюминия, хлорат висмута (III).	Нитрит железа (II), перманганат лития.
37. Дисульфат калия, тетраборат натрия.	Метаалюминат стронция, сульфит кальция.
39. Метаарсенат натрия, ортосиликат алюминия.	Метаборат лития, сульфат никеля (II).
40. Хромат цезия, гипохлорит магния.	Перманганат рубидия, метафосфат алюминия.
41. Антимонат кальция, перманганат магния.	Нитрит железа (III), хлорат висмута (III).
42. Дисульфат калия, тетраборат натрия.	Бромат кальция, ортоборат алюминия.

2. Закон эквивалентов

Закон эквивалентов необходим для того, чтобы определить массу или количество вещества любого из компонентов химической реакции, зная массу или количество вещества любого другого. С этой целью вводится понятие **эквивалента или эквивалентной массы вещества** [2], которым называют реальную или условную частицу, которая может присоединять или замещать 1 моль или 1 массовую часть водорода.

Таким образом, меняя количественное соотношение между веществами, то есть число моль отдельных компонентов, вступающих в химическую реакцию, мы будем получать различные по химическим и физическим свойствам продукты реакции (например, среднюю, основную или кислую соли, соответственно).

ПРИМЕР.

- 1). 1 моль $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 1$ моль $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 1$ моль $\text{CaSO}_4 + 2$ моль H_2O ,
- 2). 2 моль $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 1$ моль $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 1$ моль $(\text{CaOH})_2\text{SO}_4 + 2$ моль H_2O ,
- 3). 1 моль $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2$ моль $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 1$ моль $\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2 + 2$ моль H_2O .

В реакциях 1 и 2 одинаковое количество атомов водорода в кислоте замещается на различные частицы, поэтому в первой реакции требуется 1 моль иона Ca^{2+} , а во второй – 2 моль Ca^{2+} , поскольку этот ион связан с гидроксильной группой. В реакции 3 замещается только 1 атом водорода, поэтому для его замещения требуется $\frac{1}{2}$ Ca^{2+} . Во всех реакциях вещества взяты в эквивалентном соотношении.

Количество эквивалентов вещества (z) можно выразить,

по аналогии с количеством вещества (ν , моль), в моль-эквивалентах или просто в эквивалентах (ЭКВ).

Так, если $\nu = m / M$ (моль), где M – масса 1 моль вещества (молярная масса), измеряемая в г/моль, то $z = m / \mathcal{E}$ (ЭКВ), где \mathcal{E} – **масса 1 моль-эквивалента вещества (эквивалентная масса)**, измеряемая, соответственно, в г/моль-ЭКВ или просто в г/ЭКВ. Количества эквивалентов (z) веществ для каждой приведенной реакции равны.

Если массы одного и того же вещества в данном примере обозначить как $m_1 \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$, $m_2 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$, $m_3 \rightarrow \text{CaSO}_4$, $m_4 \rightarrow (\text{CaOH})_2\text{SO}_4$, $m_5 \rightarrow \text{Ca(HSO}_4)_2$ и $m_6 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$, то математическое выражение закона эквивалентов для приведенных ранее реакций можно представить в виде:

- 1). $m_1 / m_2 = M_1 / M_2$, $m_1 / m_3 = M_1 / M_3$, $m_1 / m_6 = M_1 / 2M_6$,
- 2). $m_1 / m_2 = 2M_1 / M_2$, $m_1 / m_4 = 2M_1 / M_4$, $m_1 / m_6 = 2M_1 / 2M_6$,
- 3). $m_1 / m_2 = M_1 / 2M_2$, $m_1 / m_5 = M_1 / M_5$, $m_1 / m_6 = M_1 / 2M_6$.

Количество молярных масс (M , г/моль) в данных выражениях постоянно меняется в соответствии с коэффициентами уравнений. Поэтому любые расчеты становятся возможными лишь при заранее составленном уравнении реакций.

Если же величину молярной массы заменить на величину **эквивалентной массы** $\mathcal{E}_1, \mathcal{E}_2, \mathcal{E}_3, \mathcal{E}_4, \mathcal{E}_5, \mathcal{E}_6$, г/ЭКВ, соответственно, то необходимость в расстановке коэффициентов отпадает. Требуется только заранее знать формулу продукта реакции (на практике ее определяют качественным анализом).

Полученные выражения **закона эквивалентов** можно представить в виде следующих соотношений (например, для реакции 3): $m_1 / m_2 = \mathcal{E}_1 / \mathcal{E}_2$, $m_1 / m_5 = \mathcal{E}_1 / \mathcal{E}_5$, $m_1 / m_6 = \mathcal{E}_1 / \mathcal{E}_6$.

Преобразуя эти выражения, получим

$$m_1 / \mathcal{E}_1 = m_2 / \mathcal{E}_2 = m_5 / \mathcal{E}_5 = m_6 / \mathcal{E}_6 = z = \text{const},$$

где z – **количество эквивалентов вещества**, величина, являющаяся постоянной для данного химического уравнения.

Если принять, что $v \cdot M = m$, а $z \cdot \mathcal{E} = m$, то $z \cdot \mathcal{E} = v \cdot M$, то есть $z / v = M / \mathcal{E} = n$, экв/моль. Данное соотношение показывает, во сколько раз количество эквивалентов больше, чем количество вещества. При этом число n называется **эквивалентным числом**. Оно зависит от вида химической реакции и вида химического соединения. Зная, формулу для расчета величины эквивалентного числа, можно определить эквивалентную массу любого неорганического соединения в данной химической реакции, поскольку $\mathcal{E} = M / n$.

Эквивалентное число n принимает различные значения для различных видов неорганических соединений.

1. Для **кислоты** n = основности (число замещенных атомов водорода в данной химической реакции).

В приведенных примерах реакций на стр. 11:

$$1) \mathcal{E}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = M / 2; \quad 2) \mathcal{E}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = M / 2; \quad 3) \mathcal{E}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = M / 1.$$

2. Для **основания** n = кислотности (число замещенных гидроксильных групп в данной реакции).

В ранее приведенных примерах реакций (стр.11):

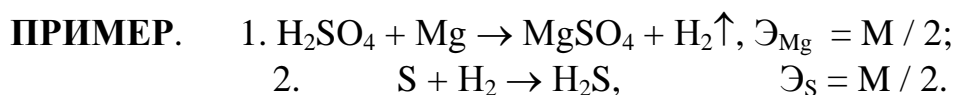
1) $\mathcal{E}_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = M / 2$; 2) $\mathcal{E}_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = M / 1$; 3) $\mathcal{E}_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = M / 2$.

3. Для **соли** n = степени окисления катиона (металла) \times число атомов металла.

В приведенных реакциях:

1) $\mathcal{E}_{\text{CaSO}_4} = M / 2$; 2) $\mathcal{E}_{(\text{CaOH})_2\text{SO}_4} = M / 2$; 3) $\mathcal{E}_{\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2} = M / 2$.

4. Эквивалентная масса **элемента** определяется как отношение его молярной (атомной) массы к n = валентности, которую он проявляет по отношению к водороду.

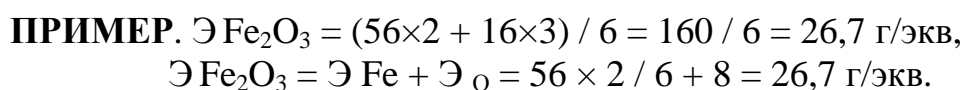


5. Эквивалентная масса **элемента в соединении** определяется как отношение его молярной массы к его валентности (n) в данном соединении, умноженной на число атомов.

Так валентность углерода в следующих соединениях различна: в молекуле CH_4 - IV, в CO - II, поэтому эквивалентные массы углерода в этих соединениях будут составлять, соответственно, $M / 4 = 12 / 4 = 3$ и $M / 2 = 12 / 2 = 6$. Эквивалентная масса кислорода в составе воды оказывается равной $1/2 \cdot M_{\text{O}} = 16/2 = 8$, т.к. с 1 моль водорода соединяется $1/2$ моль атома кислорода.

6. Для **оксида** n = степени окисления элемента \times число атомов в молекуле, но эквивалентную массу оксида можно определить как сумму эквивалентов элемента и кислорода:

$$\mathcal{E}_{\text{оксида}} = \mathcal{E}_{\text{элемента}} + \mathcal{E}_{\text{кислорода}}.$$



Задания к разделу 2

1.	2,14 г металла вытесняют 2 л H_2 (н.у.). Определить эквивалентную массу металла.	9.	1 г двухвалентного металла вытесняет 921 мл H_2 (н.у.). Какой это металл?
2.	Определить Э металла, если его оксид содержит 12,46 % кислорода. Какой это металл, если его степ. окисл. в оксиде равна 2.	10.	Сколько эквивалентов (z) серной кислоты нужно взять на полную нейтрализацию NaOH ($V_{NaOH} = 5$ мл; $C_{(\%)NaOH} = 4\%$, $\rho = 1,05$ г/мл).
3.	Эквивалентная масса металла равна 56,2. Вычислить процентное содержание металла в его оксиде.	11.	Написать эмпирическую формулу соединения, содержащего 64,9 % Au и 35,1 % Cl.
4.	Некоторый элемент образует оксид, содержащий 31,58 % O_2 . Написать формулу оксида, если валентность элемента равна 3.	12.	При восстановлении 1,2 г оксида металла водородом образовалось 0,27 г воды. Вычислить эквивалентную массу металла.
5.	Масса 1 л O_2 (н.у.) равна 1,4 г. Сколько литров кислорода расходуется при сгорании 2,1 г магния?	13.	Определить эквивалентную массу металла, зная, что его сульфид содержит 52 % металла.
6.	Сколько литров H_2 (н.у.) потребуется для восстановления 112 г оксида металла, содержащего 71,43 % металла?	14.	2 г двухвалентного металла вытесняют 1,12 л H_2 (н.у.). Вычислить эквивалентную массу металла и написать формулу оксида.
7.	Определить Э металла и эквивалентную массу серы, если 3,24 г металла образуют 3,48 г оксида и 3,72 г сульфида.	15.	При прокаливании 0,954 г металла в кислороде образовалось 1,194 г оксида металла. Найти эквивалентную массу металла.
8.	Некоторый элемент образует водородное соединение, содержащее 8,9 % H_2 . Определить, какой это элемент, если валентность равна 3. Составьте формулу его гидрида.	16.	Мышьяк образует 2 оксида, один из них содержит 65,2 % As, а другой – 75,7 % As. Определить валентность мышьяка в обоих случаях и написать формулы оксидов.

Продолжение задания к разд. 2

17.	Определить массу металла, вытеснившего из кислоты 0,7 л H_2 (н.у.), если эквивалент металла равен 27.	24.	Определить массу (г) серы, образующейся при взаимодействии 0,01 моль H_2S с избытком HNO_3 (100%).
18.	На восстановление 3,6 г оксида металла израсходовано 1,7 л H_2 (н.у.). Рассчитать эквивалентную массу металла.	25.	Плотность 9 % раствора CH_3COOH составила 1,035 г/мл. Определить число эквивалентов уксусной кислоты в 100 мл раствора.
19.	Рассчитать массу (г) $Al(OH)_3$ и объем (н.у.) в л. H_2S , полученных при гидролизе 50,05 г сульфида алюминия.	26.	На восстановление 2,6 г оксида элемента израсходовано 1,6 л H_2 (н.у.). Рассчитать эквивалентную массу элемента.
20.	Раствор HCl , с концентрацией 6 экв/л и объемом 500 мл разбавляют 100 мл воды. Определить, сколько эквивалентов кислоты будет содержаться в 1 литре нового раствора.	27.	Для нейтрализации раствора, содержащего 0,106 г Na_2CO_3 , израсходовано 11,15 мл раствора HCl . Сколько эквивалентов (z) HCl , содержится в литре этого раствора.
21.	100 мл 0,05% раствора сульфата алюминия добавляют NH_4OH до полного растворения осадка. Какое количество гидроксида затрачено на реакцию?	28.	Для растворения 8,43 г металла потребовалось 0.147 кг 5 %-го раствора H_2SO_4 . Рассчитать эквивалентную массу металла и объем выделившегося водорода.
22.	Серную кислоту полностью нейтрализуют с помощью раствора $NaOH$ 0,2 экв/л. Определите $V_{мл}$ раствора $NaOH$, если серной кислоты взято 20 г.	29.	Раствор Na_2CO_3 , $C_H = 2$ экв/л и объемом 200 мл разбавляют 100 мл воды. Определить, сколько эквивалентов кислоты в 1 литре нового раствора.
23.	При разложении 0,4638 г оксида металла образовалось 0,4316 г металла. Определить эквивалентную массу металла.	30.	Рассчитайте массу (г) Al , вступившего в реакцию с разбавленной серной кислоты, если собрано 10,24 л газа (н.у.)

Окончание задания к разд. 2

31.	Сколько эквивалентов (z) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ потребуется для нейтрализации 1 л раствора H_2SO_4 , $\text{C}_\text{H} = 1$ экв/л.	37.	Определить C_H CoCl_2 , если в 100 мл раствора содержится 2,52 г растворенного вещества.
32.	0,506 г Cu прореагировало с HNO_3 , $\text{C}_\% = 90\%$. Какова масса раствора HNO_3 была взята для реакции, если в качестве продуктов реакции образовалась соль $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и NO_2 .	38.	Рассчитайте объем (мл) метана, выделившегося в результате реакции: $\text{Al}_4\text{C}_3 + 12\text{H}_2\text{O} = 4\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{CH}_4$, если на реакцию взято 105 г трикарбида алюминия.
33.	2,14 г цинка вытесняют H_2 (н.у.) из кислоты. Определить объем водорода.	39.	Кальций вытесняет 921 мл H_2 из воды (н.у.). Определить массу кальция.
34.	Рассчитать массу (г) $\text{Al}(\text{OH})_3$ и объем (н.у.) в л. H_2S , полученных при гидролизе 5,0 г сульфида алюминия.	40.	Определить, какой элемент образует кислородное соединение, содержащее 28,57 % кислорода, если его валентность равна 2.
35.	Сколько эквивалентов (z) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ потребуется для нейтрализации 2 л раствора H_2SO_4 с $\text{C}_\text{H} = 1,5$ Н.	41.	Определить C_H CoCl_2 , если в 100 мл раствора содержится 7,52 г растворенного вещества.
36.	Соляную кислоту нейтрализуют раствором KOH 0,2 экв/л. Определите $V_{\text{мл}}$ раствора KOH , если кислоты взято 20 г.	42.	Серную кислоту нейтрализуют раствором NaOH 1,2 экв/л. Определите $V_{\text{мл}}$ раствора NaOH , если серной кислоты взято 10 г.

3. Способы выражения концентраций растворов

Концентрация растворов – это доля растворенного вещества в составе растворителя или раствора. В зависимости от

способа выражения единиц измерения можно различать следующие виды концентраций растворов: процентная ($C\%$), массовая доля (ω), мольная доля (n_i), молярная (C_M), нормальная или эквивалентная (C_N), концентрация, выраженная в г/л и т.п.

Вид концентрации, размерность	Содержание		Формула для расчета концен- трации
	вещества	в растворе	
Процентная ($C\%$), %	$C\% = m_B, \text{ г}$	в 100 г р-ра	$C\% = (m_B / m_{P-PA}) \cdot 100$
Массовая доля (ω)	$\omega = m_B, \text{ г}$	в 1 г р-ра	$\omega = m_B / m_{P-PA}$
Мольная доля (n_i)	$n_{P-ЛЯ} = v_{P-ЛЯ},$ $n_B = v_B, \text{ МОЛЬ}$	в 1 моль р-ра	$n_B = v_B / (v_B + v_{P-ЛЯ})$
Молярная (C_M), моль/л	$C_M = v_B, \text{ МОЛЬ}$	в 10^3 мл р-ра	$C_M = v_B / V_{P-PA} (\text{Л})$
Эквивалентная (C_N), экв/л	$C_N = z_B, \text{ ЭКВ}$	в 10^3 мл р-ра	$C_N = z_B / V_{P-PA} (\text{Л})$
($C_{Г/Л}$), г/л	$C_{Г/Л} = m_B, \text{ г}$	в 10^3 мл р-ра	$C_{Г/Л} = m_B / V_{P-PA} (\text{Л})$

Для перевода одного вида концентрации раствора в другой можно воспользоваться следующими соображениями:

- 1). Каждому виду концентрации соответствует определенная доля вещества, выраженная в соответствующих единицах измерения, и определенная масса или объем растворителя или раствора. Следовательно, необходимо четко знать размерность каждого вида концентраций.
- 2). Любые виды концентраций можно сопоставить.

ПРИМЕР: 1. Требуется перевести $C\%$ в C_M . Поскольку, $C\%$ численно равна массе вещества, которая содержится в 100 г раствора, то в 10 %-м растворе, 10 г вещества содержится в 100 г раствора.

2. C_M численно равна количеству моль вещества в 1000 мл раствора. Следовательно, первоначально, нужно определить, какому количеству моль соответствует 10 г вещества: $\nu_B = m_B / M_B = C_{\%} / M_B = 10 / M_B$. Но полученное количество моль содержится в 100 г раствора, а не в 1 л (1000 мл), поэтому нужно определить, какой объем будет занимать 100 г раствора:

$$V_P = m_P / \rho_P, (\rho_P - \text{плотность раствора, г/см}^3). V_P = 100 / \rho_P.$$

Откуда $C_M = \nu_B \cdot 1000 / V_P =$

$$= \frac{m_B \cdot 1000 \cdot c_P}{M_B \cdot m_P} = \frac{C_{\%} \cdot 1000 \cdot c_P}{M_B \cdot 100} = \frac{C_{\%} \cdot 10 \cdot c_P}{M_B} = \frac{10 \cdot 10 \cdot c_P}{M_B}.$$

3). Если же мы сливаем вместе два раствора с различной концентрацией, то общий объем растворов также *не будет* равен сумме объемов.

ПРИМЕР: Слили два раствора с соответствующими параметрами: $C_{1,\%}$, ρ_1 , V_1 и $C_{2,\%}$, ρ_2 , V_2 . Общая масса смеси будет составлять: $\rho_1 \cdot V_1 + \rho_2 \cdot V_2 = m_{P(1+2)}$. Для определения общего объема смеси необходимо знать ее плотность ρ_3 , тогда $V_{P(1+2)} = m_{P(1+2)} / \rho_3 = (\rho_1 \cdot V_1 + \rho_2 \cdot V_2) / \rho_3$.

Аналогичным образом выводятся любые другие формулы для пересчета масс, объемов, концентраций и т.п.

4) Для перевода мольной доли в любую другую концентрацию необходимо принимать во внимание следующие соображения:

n_i – мольная доля может относиться к веществу n_B и к растворителю $n_{P-ля}$, поэтому сумма этих мольных долей равна 1. А отсюда можно сделать следующие выводы: 1 моль смеси содержит $\nu_B = n_B$, моль и $\nu_{P-ля} = n_{P-ля}$, моль, следовательно можно найти массу этих количеств веществ, как $m_B = M_B \cdot \nu_B$ и $m_{P-ля} = M_{P-ля} \cdot \nu_{P-ля}$, а также массу 1 моль этой смеси как

$$M_B \cdot v_B + M_{P-ЛЯ} \cdot v_{P-ЛЯ} = m_{P-РА} \quad \text{или} \quad M_B \cdot n_B + M_{P-ЛЯ} \cdot n_{P-ЛЯ} = m_{P-РА}.$$

Из полученного соотношения легко вывести формулу любой другой концентрации.

ПРИМЕР: $C\% = m_B \cdot 100 / m_{P-РА} = M_B \cdot n_B \cdot 100 / (M_B \cdot n_B + M_{P-ЛЯ} \cdot n_{P-ЛЯ}).$

Задания к разделу 3

1.	Какой объем оксида углерода (IV) необходим для взаимодействия с 5 л раствора гидроксида натрия с концентрацией 1,2 % ($\rho = 1,1 \text{ г/см}^3$) при образовании кислой соли?	6.	К раствору, содержащему хлорид бария, добавили 200 мл раствора H_2SO_4 с концентрацией 2 моль/л. Какая соль при этом образовалась и в каком количестве (г)?
2.	Вычислить молярность раствора KOH, полученного при сливании 100 мл 10 %-го раствора ($\rho = 1,12 \text{ г/см}^3$) и 200 мл 20 %-го раствора ($\rho = 1,2 \text{ г/см}^3$). V полученного раствора принять равным 300 мл.	7.	К раствору, содержащему 20 г нитрата серебра прибавили 80 мл раствора хлорида натрия ($\rho = 1,1 \text{ г/см}^3$, $C\% = 30\%$). Какое вещество и в каком количестве (г) осталось в растворе после реакции?
3.	К 1 л 10 %-го раствора KOH ($\rho = 1,23 \text{ г/см}^3$) прилили 0,5 л 5 %-го раствора ($\rho = 1,09 \text{ г/см}^3$). Смесь разбавили водой до 5 л. Вычислить C_M .	8.	При добавлении избытка нитрата серебра к раствору CaCl_2 образовалось 60 г осадка. Сколько моль CaCl_2 было в растворе?
4.	В 600 мл раствора содержится 11,76 г H_3PO_4 . Определить C_M .	9.	В 1 л воды растворили 666 г KOH, $\rho = 1,395 \text{ г/см}^3$. Определить C_M .
5.	К 4 л 16 %-го раствора HNO_3 ($\rho = 1,6 \text{ г/см}^3$) прибавили 5 л 2 %-го раствора той же кислоты ($\rho = 1,009 \text{ г/см}^3$). Определить $C\%$ и C_M , если считать, что объем полученного раствора равен 9 л.	10.	К 3 л 10 %-го раствора HNO_3 ($\rho = 1,54 \text{ г/см}^3$) прибавили 5 л 2 %-го раствора той же кислоты ($\rho = 1,009 \text{ г/см}^3$). Определить $C\%$ и C_M , если считать, что объем полученного раствора равен 8 л.

Продолжение задания к разд. 3

11.	Сколько моль гидроксида калия необходимо добавить к 40 г гидроксида алюминия для его полного растворения?	18.	Сколько (г) воды необходимо прибавить к 200 г 68 %-го раствора азотной кислоты, чтобы получить 10 %-й раствор?
12.	Из 900 г 60 %-го раствора H_2SO_4 выпарили 100 г воды. Чему равна $C\%$ полученного раствора?	19.	Из 700 г 60 %-го раствора H_2SO_4 выпарили 200 г воды. Чему равна $C\%$ полученного раствора?
13.	К 3 л 1 %-го раствора HNO_3 ($\rho = 1,004 \text{ г/см}^3$) прибавили 3 л 2 %-го раствора той же кислоты ($\rho = 1,009 \text{ г/см}^3$). Определить $C\%$ и C_M , если считать, что объем полученного раствора равен 6 л.	20.	Насыщенный при 15 °С раствор K_2CO_3 содержит 51,3 % растворенного вещества. Плотность раствора 1,563 г/мл. Вычислить, сколько содержится в 1 л раствора: а) граммов K_2CO_3 ; б) молей K_2CO_3 .
14.	Сколько мл 96 %-го раствора серной кислоты ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$) необходимо взять для приготовления 1 л 0,5 М раствора кислоты?	21.	Сколько мл 96 %-го раствора серной кислоты ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$) необходимо взять для приготовления 2 л 0,5 М раствора кислоты?
15.	Смешали 100 мл 10 %-го ($\rho = 1,22 \text{ г/см}^3$) и 200 мл 20 %-го раствора гидроксида натрия ($\rho = 1,34 \text{ г/см}^3$). Вычислить C_M в полученном растворе.	22.	Смешали 100 мл 50 %-го раствора H_2SO_4 ($\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$) и 100 мл 10 %-го раствора H_2SO_4 ($\rho = 1,08 \text{ г/см}^3$). Смесь разбавили водой до 3 л. Определить C_M .
16.	Какие V 60 %-й H_2SO_4 ($\rho = 1,5 \text{ г/см}^3$) и 14 %-й H_2SO_4 ($\rho = 1,1 \text{ г/см}^3$) нужно смешать, чтобы получить 10 л 27 %-го раствора ($\rho = 1,2 \text{ г/см}^3$)?	23.	Определить $C\%$ раствора, полученного испарением 500 мл воды из 1 л 5 %-го раствора $NaCl$ ($\rho = 1,02 \text{ г/см}^3$).
17.	Сколько (г) воды надо взять для приготовления 1,5 % раствора хлорида натрия из 10 г $NaCl$?	24.	Сколько мл 30 %-го раствора HNO_3 ($\rho = 1,21 \text{ г/см}^3$) нужно взять для приготовления 0,5 л 1 М раствора?

Продолжение задания к разд. 3

25.	Какой объем 96 %-го раствора H_2SO_4 ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$) необходимо взять для приготовления 100 г 0,2 М раствора?	32.	В составе фосфорита содержится 25% фосфата кальция. Сколько г фосфорита нужно взять, чтобы в нем содержалось 5 кг P.
26.	Какой объем 2 М раствора азотной кислоты можно приготовить из 50 мл 100 %-й азотной кислоты ($\rho = 1,34 \text{ г/см}^3$) ?	33.	В 250 г 98 %-го раствора H_3PO_4 растворили 14,2 г оксида фосфора (V). Определить $C\%$ полученного раствора.
27.	Из 700 г 60 %-ого раствора серной кислоты выпариванием удалили 200 г воды. Чему равна $C\%$ полученного раствора.	34.	Какие объемы 36,5 %-й соляной кислоты ($\rho = 1,18 \text{ г/см}^3$) и воды необходимо взять для приготовления 500 г М раствора?
28.	К 0,1 л 96 %-го раствора H_2SO_4 ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$) прибавили 0,4 л воды ($\rho = 1 \text{ г/см}^3$). Получился раствор плотностью 1,225 г/см ³ . Определить $C\%$, C_M .	35.	500 мл насыщенного раствора хлорида магния, содержащего 100,3 г $MgCl_2$ в 100 мл раствора, разбавили до 1000 мл. Определить C_M полученного раствора.
29.	Цинковый сплав массой 25 г обработали избытком раствора H_2SO_4 . Выделился водород объемом 4 л. Определить массовую долю Zn в составе сплава.	36.	Какой объем водорода при н.у. выделится при взаимодействии 1 г алюминия с 50 мл раствора соляной кислоты с массовой долей 0,3 ($\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$)?
30.	Человек должен потреблять 300 мг Mg в сутки. Сколько (л) воды нужно выпить, при содержании в ней 0,6 г/л $MgCl_2$?	37.	Смешали 100 г глюкозы, 1 л воды ($\rho = 1 \text{ г/см}^3$) и 1 л этанола ($\rho = 0,8 \text{ г/мл}$). Определить $C\%$ этанола и сахарозы в составе смеси.
31.	Вычислить $C\%$ и C_M раствора, полученного при добавлении к 70 мл 4 %-го раствора бромида натрия ($\rho_{4\%} = 1,11 \text{ г/см}^3$ и $\rho_{\text{разб}} = 1,5 \text{ г/см}^3$) 10,5 г кристаллического NaBr.	38.	Какие объемы 20 %-го ($\rho = 1,14 \text{ г/см}^3$) и 6 %-го ($\rho = 1,04 \text{ г/см}^3$) растворов серной кислоты необходимо смешать, чтобы приготовить 5 л 10 %-го раствора ($\rho = 1,07 \text{ г/см}^3$)?

Продолжение задания к разд. 3

39.	Сколько л аммиака (н.у.) необходимо растворить в 200 мл воды для получения 10 %-го раствора NH_4OH ?	45.	Сколько литров газообразного хлороводорода (н.у.) надо растворить, чтобы получить 10 л 0,1М раствора?
40.	Из 400 г 20 % раствора при охлаждении выделилось 50 г вещества. Определить C_M оставшегося раствора, если $\rho = 1,1 \text{ г/см}^3$?	46.	В составе фосфорита содержится 25 % фосфата кальция. Сколько г фосфорита нужно взять, чтобы в нем содержалось 5 кг Р.
41.	В 2 л 96 % этилового спирта ($\rho = 0,84 \text{ г/см}^3$) растворили 400 г $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. Определить $C\%$ глюкозы и спирта в полученной смеси.	47.	Какой объем воды надо прибавить к 100мл 20 %-го раствора серной кислоты ($\rho=1,14 \text{ г/мл}$), чтобы получить 5 %-й раствор.
42.	Каковы $C\%$ и C_M раствора хромата калия, полученного сливанием 150 мл 40 %-го раствора ($\rho = 1,39 \text{ г/см}^3$) и 350 мл 10 %-го раствора ($\rho = 1,08 \text{ г/см}^3$)? Изменением объема пренебречь.	48.	При неполном сгорании углерода, образуется угарный газ, концентрация которого в помещении $V = 60 \text{ м}^3$ составит 0,2 мг/л. Определить массу сгоревшего угля.
43.	Смешали 1кг цемента, 3 л воды ($\rho = 1 \text{ г/см}^3$) и 4кг речного песка. Определить $C\%$ всех компонентов в составе смеси.	49.	Сколько мл 96% H_2SO_4 ($\rho = 1,84 \text{ г/мл}$) нужно взять для приготовления 1л 40% раствора аккумуляторной кислоты ($\rho = 1,62 \text{ г/мл}$).
44.	К 1 л 60 %-го раствора HPO_3 ($\rho = 1,7 \text{ г/см}^3$) добавили 2 л воды. Определить $C\%$ полученного раствора.	50.	Сколько л SO_3 при н.у. надо растворить в 600 г воды, чтобы получить 25 %-й раствор серной кислоты?

Окончание задания к разд. 3

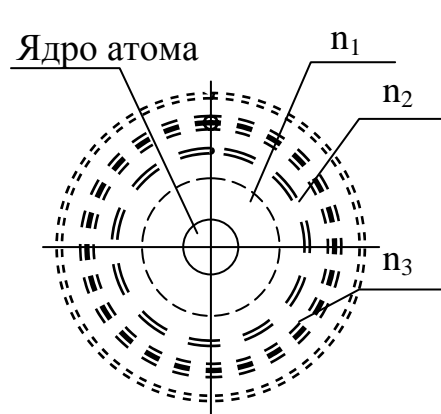
51.	В замкнутом пространстве ($V=150 \text{ м}^3$) разбита бутылка с H_2SO_4 ($V=1\text{л}$, $c=96\%$, $\rho = 1,84 \text{ г/мл}$), которая находилась в цинковом ведре. Опасна ли эта ситуация, если выделяется H_2S . Порог чувствительности составляет $0,002 \text{ мг/л}$, а отравление наступает при $0,2 \text{ мг/л}$.	55.	Если в закрытом помещении без вентиляции (объемом 150 м^3) разбита бутылка с серной кислотой ($V=1\text{л}$, $\rho = 1,84 \text{ г/мл}$), которая находилась в оцинкованном ведре, то может выделиться $0,82 \text{ мг/л}$ H_2S . Определить процентную концентрацию исходной кислоты.
52.	До какого объема нужно разбавить 500 мл 20% раствора NaCl ($\rho= 1,152 \text{ г/см}^3$), чтобы получить $4,5\%$ р-р ($\rho = 1,029\text{г/см}^3$)?	56.	Если готовить 300 мл 5% раствора сульфата меди ($\rho = 1,05 \text{ г/мл}$) из медного купороса, сколько г этого реагента потребуется?
53.	Природный газ состава: метан (CH_4) – 96% , этан (C_2H_6) – 2% , оксид углерода (CO) – 1% и диоксид углерода (CO_2) – 1% , сжигается в бытовой газовой плите. Сколько л воздуха расходуется на сжигание каждого кубометра газа?	57.	Если из 600 г раствора серной кислоты, содержащейся в аккумуляторе, в процессе работы выпарилось 50 г воды, а исходная концентрация кислоты составила 40% , какова концентрация оставшегося раствора?
54.	При сгорании смеси газов: C_3H_8 (пропан) – 40% (об.), C_4H_{10} (бутан) – 55% (об.), негорючие примеси – 5% (об.), образуется CO_2 и вода. Сколько л воздуха потребуется для сгорания 500 л такой смеси?	58.	Сколько м^3 воздуха потребуется для сжигания в бытовой газовой плите 10 м^3 природного газа, имеющего в своем составе метан (CH_4) – 93% , этан (C_2H_6) – 4% и 3% негорючих примесей?

4. Строение атомов. Периодическая система элементов.

Атом состоит из положительно заряженного ядра, вокруг которого на определенных энергетических уровнях, пребывают

электроны. Количество электронов в атоме определяется зарядом ядра. В периодической системе элементов, порядковый номер элемента – это заряд ядра атома.

Состояние электрона в атоме водорода описывается волновым уравнением, в результате решения которого появились три постоянные величины, определяющие энергию электрона и его положение вблизи ядра (n, l, m_L). Эти величины названы **квантовыми числами**. Четвертая величина (m_S) характеризует собственный момент вращения электрона и может быть положительным или отрицательным. Полученные величины обозначают латинскими буквами n, l, m_L и m_S :



n - главное квантовое число; l - побочное или орбитальное квантовое число; m_L - магнитное квантовое число; m_S - спиновое квантовое число или спиновый момент.

Главное квантовое число (n) – может принимать любые целочисленные значения от 1, 2, 3... до ... ∞ и характеризует уровень энергии электрона, а также условный радиус атомной орбитали (АО), на которой он пребывает.

В периодической системе элементов, главное квантовое число означает **номер периода**. Часто, электронные уровни обозначают соответствующими буквами: К, L, М, N, О и т.д. На рисунке концентрические окружности показывают положение атомных орбиталей с определенным уровнем энергий, соответст-

вующих главным квантовым числом, при условии, что АО имеют сферическую форму.

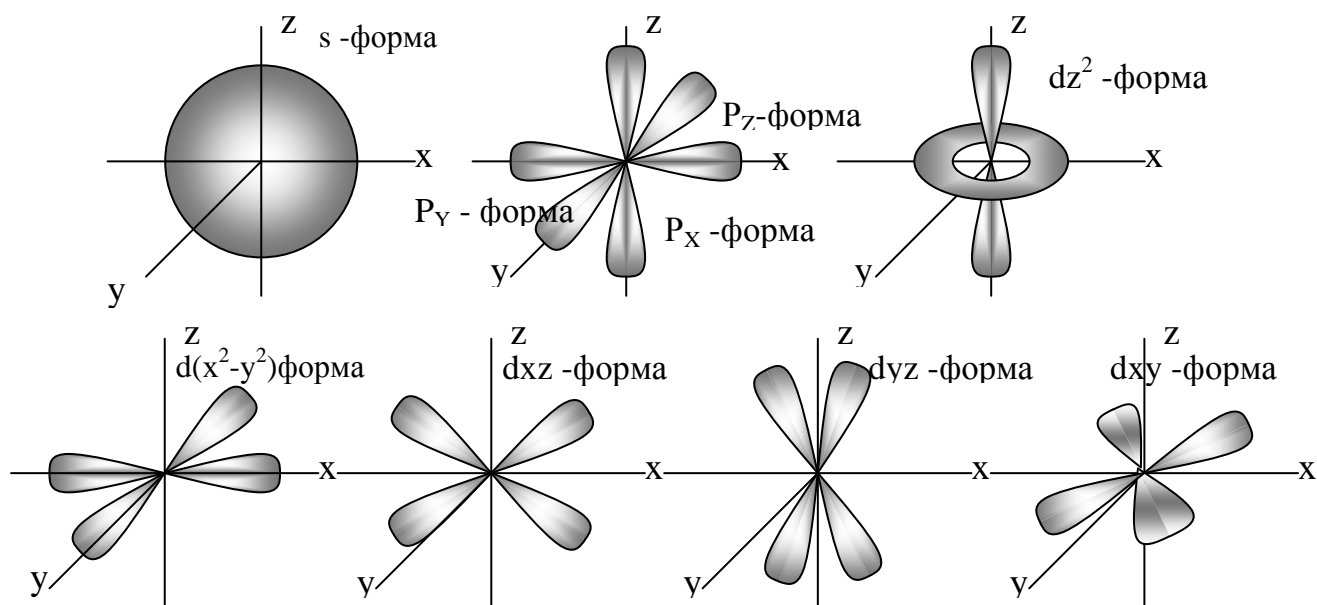
Орбитальное квантовое число (l) – характеризует форму атомных орбиталей. Изменение форм орбиталей связано с необходимостью поддерживать в атоме минимальную потенциальную энергию собственных электронов, поскольку это соответствует устойчивому равновесному состоянию. Когда электронов один или два, минимальная потенциальная энергия сохраняется за счет движения электрона в области, имеющей сферическую форму. Это обеспечивает ему кратчайшее расстояние до ядра. На одном энергетическом уровне, например, при $n = 1$, могут находиться 2 электрона с противоположными спиновыми моментами.

Количество электронов 3 или 4 вынуждает их перейти на более высокий уровень $n = 2$ с сохранением аналогичной формы орбитали. Однако, существенное отличие одноэлектронного атома от много-электронного заключается в том, что в последнем (в результате взаимодействия электронов, их взаимного отталкивания и эффекта экранирования) происходит расщепление энергетического уровня на подуровни. В связи с этим, на 2-м, 3-м, 4-м и т.д. энергетических уровнях появляются новые формы существования электронов, то есть новые формы АО с минимумом потенциальной энергии. Новые формы АО, предположительно, полусферы, расположенные в пространстве различным способом. Их энергия может быть близка энергии соответствующих уровней, но в больших периодах происходят значительные смещения.

На каждом энергетическом уровне существует свой набор форм орбиталей. Значения l соответствуют этим формам и могут быть равными 0, 1, 2, 3, ... ∞ . Количество этих значений строго определяется числом энергетических уровней. Так при $n = 1$, l принимает одно значение 0; при $n = 2 \rightarrow l$ принимает два значения 0 и 1; при $n = 3 \rightarrow l$ принимает три значения 0, 1, 2 и т.д.

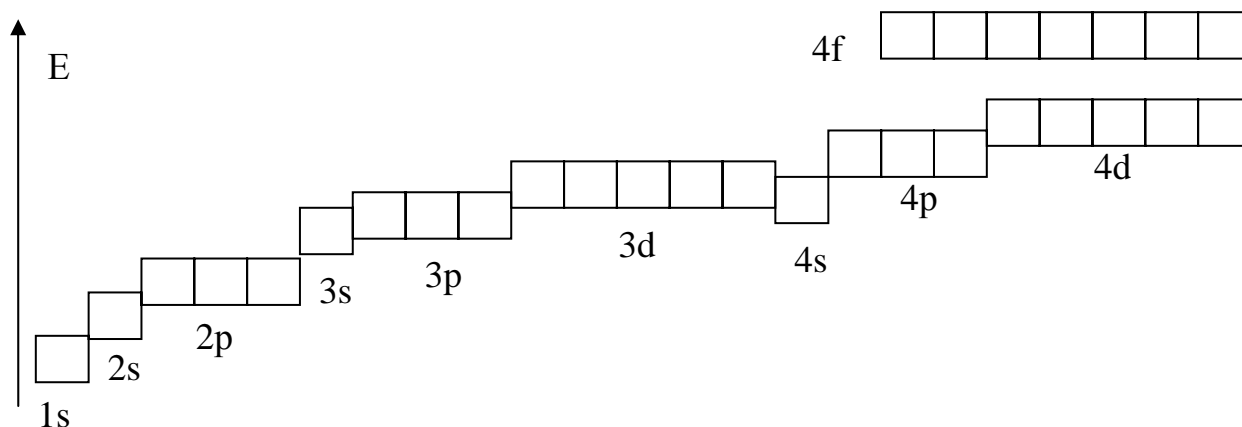
Формы орбиталей имеют свои обозначения:

0 - s (сферическая); 1 - p (две полусферы, на рисунке обозначены в виде объемных восьмерок); 2 - d (четыре полусферы или две полусферы и тор); 3 - f и т. п.



Если энергетический уровень (n) обозначить в виде ячейки, то s-подуровню будет соответствовать 1 ячейка, p - подуровню 3 ячейки, d-подуровню 5 ячеек, f-подуровню 7 ячеек и т.д. При этом номер n записывается в виде цифры слева. АО располагаются в соответствии с ростом энергии в следующем ряду: $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s \leq 3d < 4p < 5s$

$$\leq 4d < 5p < 6s \leq 4f \leq 5d < 6p < 7s.$$



Магнитное квантовое число (m_L) – указывает на способы расположения АО в пространстве. Так, сферическая форма может быть расположена единственным способом относительно начала системы координат, поэтому для нее m_L принимает одно значение равное 0. Для p – форм орбиталей m_L примет три значения: – 1, 0, +1, так как они располагаются относительно начала координат по осям x, y и z. Для d – формы орбиталей m_L примет пять значений: –2, –1, 0, +1, +2 и т.д. Количество m_L значений можно рассчитать по формуле $2l + 1$.

Спиновое квантовое число (m_S) – объясняет возможность существования двух электронов на одной атомной орбитали. Оно характеризует собственный момент количества движения электрона. Условно, это можно представить, как «вращение» электрона вокруг собственной оси. «Вращение» по часовой стрелке принято называть положительным **спином**, при котором $m_S = +1/2$, – против часовой стрелки – отрицательным **спином**, при этом $m_S = -1/2$. Два электрона с противоположными спинами не будут отталкиваться друг от друга, и, следовательно, могут суще-

ствовать на одной АО.

Таким образом, каждый электрон в атоме имеет свою полную строго индивидуальную характеристику, определяемую квантовыми числами. Последовательный перечень квантовых чисел в виде цифр, форм атомных орбиталей и числа содержащихся на них электронов называется электронной формулой.

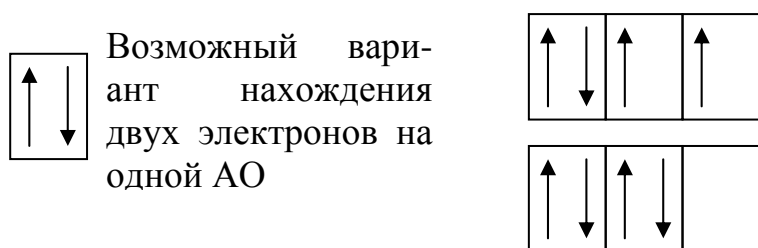
Электроны заполняют атомные орбитали в соответствии с тремя основными положениями.

1) На одной орбитали одновременно может находиться только два электрона с противоположными спинами. Это утверждение называется *принципом Паули*.

Если электрон с положительным спином обозначить стрелкой направленной вверх, а с отрицательным спином – вниз, то в одной ячейке окажется два электрона.

2) Суммарный спиновый момент электронов должен быть максимален (*правило Хунда*).

Возможный вариант нахождения двух электронов на одной АО



-верное заполнение АО, т.к.
 $\sum m_s = 0 + 1/2 + 1/2 = 1$

-неверное расположение электронов, так как $\sum m_s = 0$

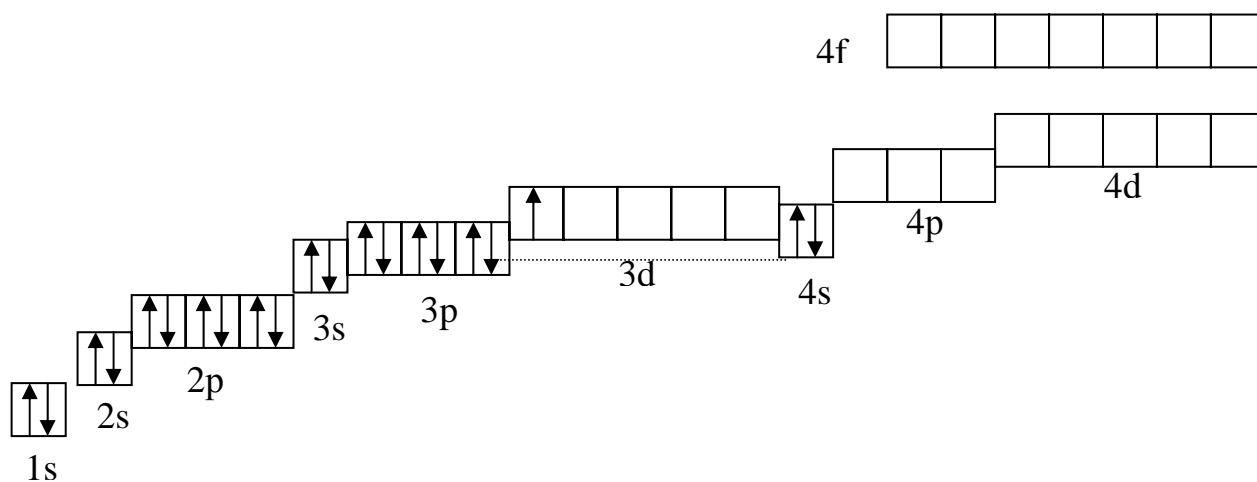
3) Электроны стремятся заполнить атомные орбитали с минимальным значением энергии. Данное правило называется *правилом минимума энергии* и полностью соответствует правилу *Клечковского*, которое определяет минимальный уровень энергии АО по сумме $n + l$.

Изображение квантового состояния электронов в атоме называ-

ется *энергетической диаграммой атомов*. Энергетическая диаграмма позволяет судить о состоянии электронов, которые могут находиться в ячейке в виде пары – *спаренные электроны* и по одному – *не спаренные*. Этот факт чрезвычайно важен для понимания химических свойств данного атома, поскольку спаренные и не спаренные электроны по-разному ведут себя при химических реакциях.

Построение энергетических диаграмм атомов d-элементов осуществляется в соответствии с правилом Клечковского. Суть правила состоит в том, что при равных значениях $n + l$ электроны заполняют сначала орбитали с меньшим значением n главного квантового числа. Начиная с третьего периода, в элементах появляются уровни с одинаковыми значениями энергии ($n + l$). Так, у элементов третьего периода остается незаполненная электронами d-орбиталь, которая имеет значение энергии ($n + l$), равное 5. Однако у элементов четвертого периода имеется орбиталь с уровнем энергии ($n + l$), равным 4 (s-орбиталь).

ПРИМЕР. У элемента скандия и последующих d-элементов электронами



заполняется свободная d-орбиталь предыдущего периода.

В результате наложения энергетических уровней, образуют-

ся внутренние и внешние слои. Электроны внешних слоев называются **валентными** они участвуют в образовании химических связей между атомами.

В периодической системе, элементы с одинаковым числом внешних уровней расположены друг под другом и образуют главные подгруппы: I – (A), II – (A), III – (A), IV – (A), V – (A), VI – (A), VII – (A), VIII – (A). На внешних уровнях у них, соответственно: 1,2,3,4,5,6,7,8 электронов.

ПРИМЕР. Один электрон на внешнем уровне у Li, Na, K, и т.д., три электрона – у B, Al, Ga, и т.д. В побочных подгруппах: I – (B), II – (B), III – (B), IV – (B), V – (B), VI – (B), VII – (B), VIII – (B) номер группы это сумма числа электронов внешних и предыдущих. У Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe на внешнем уровне, соответственно: 3, 4, 5, 6, 7, 8 \bar{e} -ов. Элементы III – (B) имеют в сумме 3 \bar{e} : Sc, Y, La, Ac; подгруппы V- (B) - в сумме 5 \bar{e} : V, Nb, Ta. Имеются исключения [3,5].

Энергетические диаграммы электронов внешних и предвнешних уровней **позволяет судить** об их валентности, которая и определяется числом внешних или внешних и предвнешних уровней, то есть **о химических свойствах элементов главных и побочных подгрупп.**

5. Химическая связь

Химическая связь, образованная за счет обобществленных пар электронов, называется **ковалентной химической связью** (КХС). Ковалентная химическая связь характеризуется: 1) **энергией связи**, $E_{\text{св.}}$, кДж/моль - энергией, затраченной на разрыв химической связи; 2) **длиной связи**, l , м - расстоянием между

ядрами атомов, определяемой степенью перекрывания электронных облаков; 3) **насыщаемостью** - фактором, определяемым числом неспаренных электронов в атоме; 4) **полярностью** - показателем, определяемым разностью в электроотрицательностях элементов.

Если в химическую связь вступают два одинаковых атома, связь считается **неполярной**, поскольку общая электронная пара в равной степени принадлежит обоим атомам.

ПРИМЕР: $\text{H} - \text{H} \rightarrow \text{H}_2$; $\text{Cl} - \text{Cl} \rightarrow \text{Cl}_2$; $\text{O} - \text{O} \rightarrow \text{O}_2$ и т.д.

Если же молекула образована из различных элементов, ковалентная связь считается **полярной**. В полярной ковалентной химической связи электронная пара смещена в сторону более электроотрицательного атома. Наиболее электроотрицательными считаются галогены, кислород, азот, сера и т.д. Наименее электроотрицательными – атомы щелочных и щелочноземельных металлов. При образовании КХС каждый атом получает, соответственно, **частичный эффективный заряд** (δ), в результате этого такие молекулы обладают **электрическим моментом диполя** (μ) или **дипольным моментом** [3,5]. Дипольный момент определяют по формуле: $\mu = l \cdot \delta$. Он является одной из важнейших характеристик химических соединений, который, в частности, определяет растворяющую способность его по отношению к другим веществам.

ПРИМЕР: $\text{H}^{\delta+} \rightarrow \text{Cl}^{\delta-}$; $\text{H}^{\delta+} \rightarrow \text{O}^{\delta-} \leftarrow \text{H}^{\delta+}$.

Если же в качестве элементов в химическую связь вступают

атомы с резко отличающейся электроотрицательностью, например, галоген и щелочной металл, то происходит практически полное смещение электронной плотности в сторону более электроотрицательного элемента. Каждый из них получает полный единичный заряд. Такой случай образования КХС называется **ионной связью**.

ПРИМЕР: Идеальным примером такой связи можно считать FrF_2 , либо ионную связь в кристаллах: NaCl , LiBr и т.п.

Соединения ионного типа, в отличие от других, не имеют насыщенности, поскольку в действие вступают силы кулоновского притяжения, и каждый единичный заряд может удерживать около себя большое число зарядов другого знака, сила притяжения которых, обратно пропорциональна квадрату расстояния между ними. Такие соединения в твердом состоянии образуют ионные кристаллические решетки.

Если в химическую связь вступают атомы металлов, имеющие подвижные электроны, в том числе большое количество электронов на предвнешней АО, то образуются зоны с близкими значениями энергий. Электроны, находящиеся на АО, способны легко «перескакивать» из зоны одного атома металла в зону рядом расположенного с близким значением энергии и становятся общими для положительно заряженных ядер металлов. Такая связь называется **металлической химической связью**. Металлическую связь, благодаря обобществлению электронов, также можно отнести к частному случаю КХС.

Задания к разделу 4, 5

1. Составить электронную и электронно-графическую формулы элемента 39, на основании электронной формулы определить период, группу и подгруппу периодической системы, в которой находится элемент.
2. Имеются ли ошибки в записях электронных конфигураций невозбужденных атомов $1s^2 2s^2 2p^5$, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5 3d^5 4s^1$, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5 4s^1$? Ответ мотивировать.
3. Написать электронные формулы атомов висмута и Bi^{3+} .
4. Назвать элементы, у атомов которых заканчивается заполнение $(n-1)d$, ns , np – атомных орбиталей.
5. Привести полную электронную формулу элементов со следующей конфигурацией их внешних слоев: $3s^2, 6s^1, 7s^2 p^1$. У какого из элементов и почему более ярко выражены металлические свойства?
6. Для какого элемента электронная формула атомов не укладывается в общее эмпирическое правило: «На электронном слое атомов не бывает более 8 электронов»?
7. Написать электронные формулы ионов хрома Cr^{2+} и Cr^{3+} .
8. Написать электронные и электронно-графические формулы атома церия и иона Ce^{3+} .
9. В чем суть правила Хунда? Разместить шесть d-электронов по квантовым ячейкам d-подуровня. Чему равно их суммарное спиновое число?
10. Написать электронные формулы ионов хлора Cl^- и Cl^{3+} .
11. Составить электронную и электронно-графическую формулы элемента 29, на основании Э формулы определить период, группу и подгруппу Периодической системы, в которой находится элемент.
12. Что такое атомная орбиталь? Изобразить форму s-, p_x -, p_y - и d_{xy} -электронных облаков.
13. Составить электронные схемы следующих превращений $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+}$, $\text{Sc} \rightarrow \text{Sc}^{3+}$. Написать электронные формулы указанных атомов и ионов.
14. Составить электронные схемы превращений $\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{4+}$, $\text{Mn} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$. Написать электронные формулы.
15. Какие вакантные орбитали, способные влиять на химиче-

- ские свойства, имеются у атомов титана и криптона?
16. Какие вакантные орбитали, способные влиять на химические свойства, имеются у атомов урана и неона?
 17. Сколько электронных слоев у ионов S^{2-} , Si^{4+} , Se^{6+} ?
 18. Атомы каких элементов имеют в невозбужденном состоянии следующие электронные конфигурации: $1s^2 2s^2 2p^4$, $3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$?
 19. Составить электронные и электронно-графические формулы Si° , Si^{4+} .
 20. Составить электронные и электронно-графические формулы As° , As^{3+} , As^{3-} .
 21. Составить электронную и электронно-графическую формулы элемента 49, на основании формулы определить период, группу и подгруппу Периодической системы, в которой находится элемент.
 22. Имеются ли ошибки в записях электронных конфигураций невозбужденных атомов $1s^2 2s^2 2d^5$, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^3 3p^5 3d^5 4s^1$, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5 4s^1$? Ответ мотивировать.
 23. Привести полную электронную формулу элементов со следующей конфигурацией их внешних слоев: $4s^1$, $6s^1$, $7s^2 p^1$. У какого из элементов и почему более ярко выражены металлические свойства?
 24. Назвать элементы, у атомов которых заканчивается заполнение $(n - 1) d$, ns , np – атомных орбиталей.
 25. Написать электронные и электронно-графические формулы атома и иона Al^{3+} .
 26. В чем суть правила Хунда? Разместить пять d-электронов по квантовым ячейкам d-подуровня. Чему равно их суммарное спиновое число?
 27. Что следует понимать под волновыми свойствами \bar{e} ?
 28. Что такое атомная орбиталь? Изобразить форму s-, p_x -, p_y - и d_{xy} -электронных облаков.
 29. Какие вакантные орбитали, способные влиять на химические свойства, имеются у атомов скандия и аргона?
 30. Написать электронные формулы атома ванадия и Fe^{3+} .
 31. Написать электронные формулы атома и ионов Cd^{2+} и Cd^{4+} .
 32. Составить электронные схемы следующих превращений Au

→ Au^{3+} , $\text{Se} \rightarrow \text{Se}^{3+}$. Написать электронные формулы указанных атомов и ионов.

33. Какие вакантные орбитали, способные влиять на химические свойства, имеются у атомов брома и неона?
34. Атомы каких элементов имеют в невозбужденном состоянии следующие электронные конфигурации: $s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$, $2s^2 2p^4$, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$?
35. Какие из предложенных соединений являются полярными, ионными или неполярными Cl_2 , CaF_2 , SiH_4 , CF_4 ?
36. Какие из предложенных соединений являются полярными, ионными или неполярными BaCl_2 , F_2 , P_4 , SCl_2 , HJ ?
37. Какие из предложенных соединений являются полярными, ионными или неполярными RbCl , CCl_4 , S_8 , BeCl_2 , NH_3 ?
38. В сторону какого атома смещена электронная плотность в следующих соединениях: NH_3 , PCl_5 , Cl_2 , H_2Se ?
39. В сторону какого атома смещена электронная плотность в следующих соединениях: H_2Te , CCl_2F_2 , CH_3Cl , OF_2 ?
40. Какие из предложенных соединений являются полярными, ионными или неполярными NaCl , AlCl_3 , Br_2 , Mg° , HCl .
41. Написать электронные формулы атома ванадия и Cr^{3+} .
42. Составить электронные и электронно-графические формулы Si° , Si^{4+} .

6. Растворы и их природа

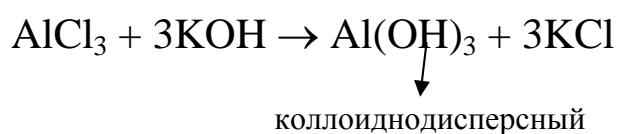
Все смеси веществ можно подразделить по размерам частиц на две большие группы: *дисперсные системы* и *истинные растворы*. *Дисперсные системы* – это смеси веществ, многофазные гетерогенные системы, размеры частиц которых превышают размеры молекул и лежат в пределах 10^{-6} – 10^{-9} м (1-100 нм). Дисперсные системы подразделяются на грубодисперсные с размерами частиц $\sim 10^{-6}$ м и коллоидно-дисперсные с размерами час-

тиц $\sim 10^{-7}$ - 10^{-9} м. Грубодисперсные системы подразделяют на: *суспензии, эмульсии и аэрозоли.*

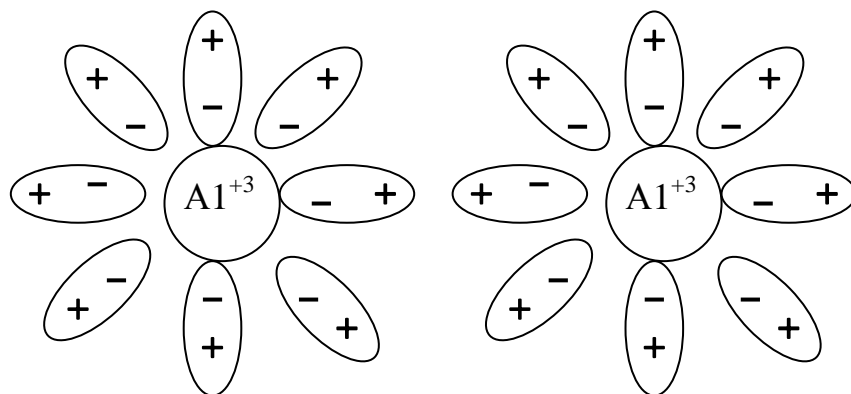
Истинными растворами называются однофазные гомогенные системы, или смеси веществ, размеры частиц которых составляют \sim размеров молекул (около 100 пм или $\sim 10^{-10}$ м, менее 1 нм). *Суспензиями* называются смеси веществ, состоящие из твердых частиц в жидкости, нерастворимые друг в друге. При этом твердые частицы образуют взвесь, постепенно оседающую на дно под действием силы тяжести (песок-вода, томатный или сливовый сок, меловой раствор для побелки). *Эмульсиями* называются смеси нерастворимых друг в друге жидкостей, которые с течением времени расслаиваются (бензин – вода, масло в воде, эфир – вода). *Аэрозоли* – взвеси жидких или твердых частиц в газах. С течением времени расслаиваются.

Коллоидными называются растворы с определенным размером частиц, близким к размерам молекул, и особенностью которых является неспособность к расслоению с течением времени.

Коллоидные системы образуют устойчивые гели, свойства которых (например, вязкость) отличаются от свойств обычных растворов. Коллоидные системы образуются при попытке осаждения нерастворимых гидроксидов металлов, например железа (III) или алюминия из растворов их солей.



Это явление возникает в результате того, что поливалентные ионы металлов способны удерживать большое количество



ионов OH^- или молекул воды (за счет ДА взаимодействий), которые являются заряженными частицами или диполями.

В результате этого образуются огромные агрегаты частиц с одинаковым зарядом. Такие агрегаты отталкиваются друг от друга, и это препятствует их осаждению.

Коллоидные растворы - полупрозрачные или опалесцирующие жидкости или газы (пыль в воздухе, кисель, студень, латекс, эмаль, малярная краска). Они обладают особыми свойствами лучепреломления. Так, направленный через них параллельный пучок света рассеивается, образуя конус, называемый конусом Тиндаля. В обычных однородных средах (в истинных растворах), этого не происходит.

Промежуточными соединениями между коллоидными системами и истинными растворами являются растворы полимеров (аммиачный раствор целлюлозы, водные растворы крахмала, желатина и т.п.). Такое положение они занимают благодаря размерам молекул, которые сравнимы с размерами коллоидных частиц.

Однофазные системы переменного состава, содержащие мо-

Окончание задания к заделу 6.3

лекулы, атомы, ионы или их ассоциаты с размерами частиц, меньшими, чем 10^{-9} м называют *истинными растворами*. К ним относят: *газовые, жидкие и твердые растворы*.

Газовые растворы близки к смесям веществ, поскольку в газах слишком малы силы межмолекулярного взаимодействия между частицами растворенного вещества и растворителя (воздух, опочные газы, природные газы и т.п.).

Твердые растворы, чаще всего, это вещества переменного состава (Бертоллиды), образуются в природе в результате замены ионов одного элемента в составе кристаллической решетки на ионы другого, близкого по свойствам или достаточно подвижного (иначе – дефект кристалла). Таким образом, возникают минералы и горные породы, например, разновидности кварца. К твердым растворам можно отнести сплавы.

Жидкие растворы это растворы газообразных, жидких или твердых веществ в жидкостях.

Различают: 1). *Идеальные* (отсутствуют силы межмолекулярного взаимодействия между веществом и растворителем, например, очень разбавленные $< 0,001$ моль/л растворы неэлектролитов) и реальные. 2). *Водные и неводные*. 3). *Электролиты и неэлектролиты*.

6.1. Растворы электролитов

Растворение это самопроизвольный процесс диффузии молекул растворяемого вещества в растворитель и их равномерное распределение там.

Окончание задания к заделу 6.3

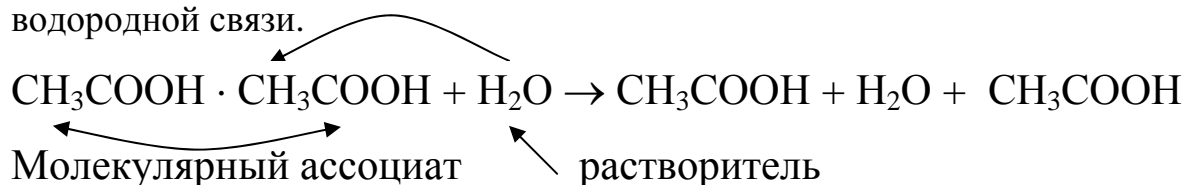
При растворении происходит взаимодействие растворяемого вещества и растворителя, называемое, в общем случае, *сольватацией*. При использовании в качестве растворителя воды – *гидратацией*. Продукты взаимодействия при растворении называются, соответственно, *сольватами или гидратами*.

В ходе растворения протекают три стадии:

- молекулярная диссоциация,
- сольватация (образование сольватов молекул),
- электролитическая диссоциация.

Молекулярная диссоциация – это первая стадия растворения, связанная с необходимостью разрушения агрегатов (в случае твердого вещества) или ассоциатов молекул (в жидкостях).

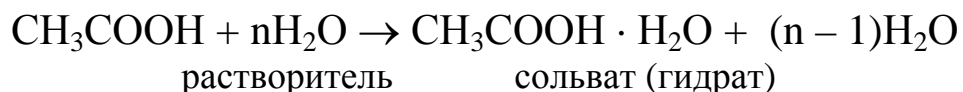
ПРИМЕР: молекулы 100 % уксусной кислоты представляют собой ассоциаты, состоящие из двух частиц, связанных силами межмолекулярной водородной связи.



Эта стадия требует затрат энергии, так как вода разрушает ассоциативную связь. Поэтому стадия сопровождается поглощением тепла (процесс эндотермический $\Delta H_f^\circ > 0$). В зависимости от агрегатного состояния веществ, величины энтальпий образования меняются в следующем порядке $\Delta H_{f\text{газ}}^\circ < \Delta H_{f\text{жид}}^\circ < \Delta H_{f\text{тв}}^\circ$, так как на разрушение более прочных межмолекулярных связей требуется больше затрат энергии.

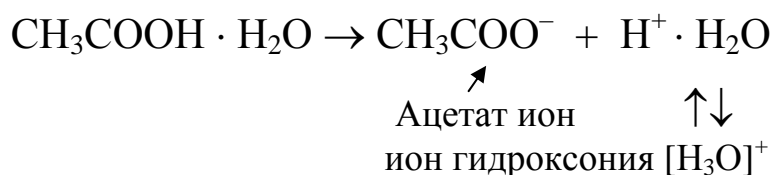
Окончание задания к заделу 6.3

Образование сольватов – это вторая стадия растворения, в ходе которой образуется новый ассоциат между веществом и растворителем – сольват (гидрат). Поскольку этот процесс энергетически выгодный – он сопровождается выделением избытка тепла (экзотермический процесс, при котором $\Delta H^{\circ}_f < 0$).



Многие процессы растворения заканчиваются на этой стадии, так как сольваты молекул достаточно прочны и произошло полное распределение частиц вещества между молекулами растворителя. Такие растворы называются **растворами неэлектролитов**. К их числу относят, чаще всего, растворы органических соединений, такие как водные растворы сахаров, эфиров, некоторых спиртов и т.п.

Значительная часть неорганических соединений подвергается третьей стадии растворения, которая называется электролитической диссоциацией. Это эндотермический процесс ($\Delta H^{\circ}_f > 0$) разрушения сольватов с образованием ионов.



Если процесс растворения протекает по трем ступеням, в ходе которых образуются ионы, полученный раствор **называется раствором электролита**.

Тепловой эффект процесса растворения складывается из тепловых эффектов всех стадий: $\Delta H^{\circ}_{f\text{сольватации}} = \sum \Delta H^{\circ}_{fi}$. При

Окончание задания к заделу 6.3

этом процесс растворения газов происходит, как правило, при понижении температуры, а твердых веществ – при повышении температуры.

Тепловой эффект растворения жидкости зависит от прочности межмолекулярных связей в ассоциатах.

Водные растворы электролитов – это системы, в которых вещества способны диссоциировать на ионы и, таким образом, проводить электрический ток. Все электролиты характеризуются **степенью диссоциации** (α), которая определяется отношением числа ионов, подвергшихся диссоциации, к общему числу растворенных молекул. Поскольку ионы образуются только в ходе реакции диссоциации, их количество можно назвать как количество прореагировавших частиц в единице объема ΔC , моль/л, а число растворенных молекул как $C_{исх}$, тогда $\alpha = \Delta C / C_{исх}$.

Если $[C]$ – концентрация непродиссоциировавших частиц, установившаяся при равновесии (равновесная концентрация, моль/л), то между концентрациями существует зависимость

$$C_{исх} = [C] + \Delta C,$$

откуда следует, что $\alpha = (C_{исх} - [C]) / C_{исх}$.

Электролит будет называться **сильным**, если в ионы превратятся практически все растворенные молекулы ($[C] = 0$), а значит $\Delta C = C_{исх}$, следовательно $\alpha \approx 1$.

Электролит будет **слабым**, если количество ионов в растворе значительно меньше, чем число растворенных молекул. Принято считать слабыми электролитами такие, у которых $\alpha \ll 1$ ($\sim 0,001$).

Окончание задания к заделу 6.3

Реакция диссоциации слабого электролита – это равновесный процесс, поэтому все слабые электролиты принято характеризовать константой равновесия, которая для водных растворов разбавленных электролитов называется **константой диссоциации** (K_D). Значения констант диссоциации разбавленных водных растворов слабых кислот и оснований приводятся в справочниках химика (см. также, *Приложение 1*).

ПРИМЕР: $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$

$$K_D = [\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-] / [\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] = 1,8 \cdot 10^{-5}.$$

Некоторые сильные электролиты также характеризуются величинами констант диссоциации, но поскольку их диссоциация практически полностью смещена в сторону продуктов реакции, значения констант могут принимать очень большие значения. Пользуясь величинами констант диссоциации электролитов, можно оценить также силу электролита. Считается, что значения $\sim 10^{-1}$ соответствуют электролитам средней силы, к ним относят, например, водные растворы H_2SO_3 .

Сильные электролиты

Принято считать, что сильные электролиты существуют в растворах только в виде ионов, однако при распаде на ионы общее количество частиц в растворе резко возрастает, так как оно складывается из числа непродиссоциировавших ионов и общего числа ионов: $[\text{C}] + n \cdot \Delta\text{C} = C_{\text{исх}} - \alpha C_{\text{исх}} + n \cdot \alpha C_{\text{исх}}$, где n – количество ионов.

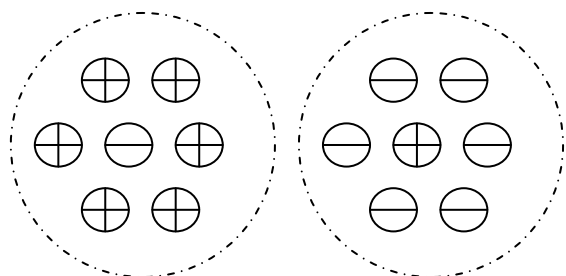


для данной реакции $\alpha = 1$, $n = 2$, следовательно общее число частиц определяется как $\epsilon_{\text{исх}} - \epsilon_{\text{исх}} + 2C_{\text{исх}} = 2C_{\text{исх}}$.

В трехионной молекуле общее число частиц будет равно $3C_{\text{исх}}$, в четырехионной $4C_{\text{исх}}$ и т.д.

Большое количество заряженных частиц в растворе создает условия для их взаимодействия, так как каждая из них может быть окружена большим количеством частиц другого заряда. В результате такого соседства между новыми ассоциатами, также могут возникнуть взаимодействия и, следовательно, образуются новые частицы. При определении свойств растворов, таких, как $t_{\text{кипения}}$ или $t_{\text{замерзания}}$, оказывается, что истинное значение концентрации электролита в растворе отличается от теоретического. Это значение было названо **активностью ионов (a)**.

Активность ионов сильного электролита пропорциональна молярной концентрации растворенного вещества, а в сильноразбавленных растворах также и молярной концентрации (C_M), поскольку значения этих концентраций становятся близкими по значениям. Можно записать $a \sim C_M$ или $a = \gamma \cdot C_M$, где γ -



коэффициент пропорциональности, зависящий от силы взаимодействия ионов в растворе сильного электролита, называемый

коэффициентом активности.

Слабые электролиты

Степень диссоциации (α) слабого электролита много меньше единицы, поэтому в растворе устанавливается равновесие между ионами и молекулами растворенного вещества.

К слабым электролитам можно отнести некоторые кислоты: уксусную – CH_3COOH , угольную – H_2CO_3 , сероводородную – H_2S , сернистую – H_2SO_3 , азотистую – HNO_2 , ортофосфорную – H_3PO_4 и др.; основания, образованные р- и d-элементами, а также гидроксид аммония и воду.

Так диссоциация уксусной кислоты соответствует уравнению:

$$\text{CH}_3\text{COOH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$$

Равновесные концентрации ее частиц можно записать в виде: $[\text{CH}_3\text{COOH}]$, $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$, $[\text{H}^+]$ и выразить их через величину α : $[\text{CH}_3\text{COOH}] = C_{\text{исх}} - \alpha \cdot C_{\text{исх}}$. $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}^+] = \alpha \cdot C_{\text{исх}}$, то есть это доля прореагировавшего вещества ΔC .

Подставив эти значения в выражение для расчета константы равновесия или диссоциации, получим:

$$K_{\text{д}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{\alpha \cdot C_{\text{исх}} \cdot \alpha \cdot C_{\text{исх}}}{C_{\text{исх}} - \alpha \cdot C_{\text{исх}}} = \frac{\alpha^2 \cdot C_{\text{исх}}^2}{C_{\text{исх}} \cdot (1 - \alpha)}, K_{\text{д}} = \frac{\alpha^2 \cdot C_{\text{исх}}}{1 - \alpha}.$$

Если электролит очень слабый, то есть его константа диссоциации $< 0,001$, то отношение его исходной концентрации к величине константы $C_{\text{исх}} / K_{\text{д}}$ будет больше либо равно 100, тогда величиной степени диссоциации в знаменателе можно пренебречь, и зависимость степени диссоциации от концентрации рас-

Окончание задания к заделу 6.3

творенного электролита примет вид $\alpha = \sqrt{\frac{K_D}{C_{исх}}}$. Данное выражение

носит название «Закон разбавления Оствальда»: *При разбавлении раствора слабого электролита в 100 раз степень диссоциации возрастает в 10 раз.*

Если же отношение $C_{исх} / K_D < 100$, то есть электролит средней силы, то упростить выражение $K_D = \alpha^2 \cdot C_{исх} / (1 - \alpha)$ нельзя, а рассчитывать величину α необходимо по квадратному уравнению $\alpha^2 \cdot C_{исх} + K_D \cdot \alpha - K_D = 0$.

Учитывая вышеизложенные преобразования концентраций, можно вывести формулу зависимости концентрации ионов в растворе слабого электролита от исходной концентрации растворенного вещества: $[CH_3COO^-] = [H^+] = \alpha \cdot C_{исх}$, а

$[CH_3COOH] = C_{исх} - \alpha \cdot C_{исх} = C_{исх} - [H^+]$, следовательно

$$K_D = [H^+]^2 / (C_{исх} - [H^+]).$$

(Для слабого основания вместо концентрации ионов водорода в формуле будет стоять концентрация гидроксильных групп). Аналогично предыдущему случаю, если $C_{исх} / K_D > 100$ (очень слабый электролит), выражение можно упростить, так как концентрация ионов водорода окажется малой по сравнению с единицей: $K_D = [H^+]^2 / C_{исх}$, откуда $[H^+] = \sqrt{K_D \cdot C_{исх}}$.

Для электролита средней силы, рассчитать концентрацию $[H^+]$ можно по квадратному уравнению:

$$[H^+]^2 + K_D \cdot [H^+] - K_D \cdot C_{исх} = 0.$$

6.2. Водородный показатель

Вода – слабый электролит, поскольку величина ее константы диссоциации составляет $1,8 \cdot 10^{-16}$. $\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-$

$K_{\text{д}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] / [\text{H}_2\text{O}]$, где $[\text{H}_2\text{O}] = \text{const} = 1000 / M_{18} \approx 55,6$ моль/1000 г. M_{18} – молярная масса воды г/моль. Откуда

$$K_{\text{д}} \cdot [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,6 = 10^{-14},$$

это произведение называется *ионным произведением воды*.

При отсутствии в воде посторонних примесей концентрация ионов водорода оказывается равной концентрации гидроксильных групп и составляет 10^{-7} . Такая среда считается нейтральной.

Принято $-\lg[\text{H}^+] = \text{pH}$ – называть **показателем кислотности** среды, а $-\lg[\text{OH}^-] = \text{pOH}$ – называть **показателем щелочности**.

В *нейтральной среде* оба показателя одинаковы:

$$\text{pH} = \text{pOH} = -\lg(10^{-7}) = 7.$$

Если в растворе $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$, то $\text{pH} < 7$ – среда считается кислой.

Если в растворе $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$, то $\text{pH} > 7$ – среда считается щелочной. Сумма этих показателей $\text{pH} + \text{pOH} = 14$.

Задания к разделам 6.1-6.2

1. Вычислить $[\text{H}^+]$ и pH растворов, если концентрации ионов OH^- равны (моль/л): $2,52 \cdot 10^{-5}$; $1,78 \cdot 10^{-7}$; 10^{-11} .
2. Смешали равные объемы растворов сильных кислоты и щелочи с $\text{pH} 2$ и $\text{pH} 12$. Вычислить pH полученного раствора.
3. Найти значения pH и $[\text{H}^+]$ в водных растворах, в которых концентрация OH^- - ионов (в моль/л) составляет: $1,2 \cdot 10^{-4}$; $3,2 \cdot 10^{-6}$; $7,4 \cdot 10^{-11}$.
4. Во сколько раз концентрация ионов водорода в крови ($\text{pH} 7,36$) больше, чем в спинномозговой жидкости ($\text{pH} 7,53$)?

Окончание задания к заделу 6.3

5. Рассчитать $[H^+]$ и pH конечного раствора, приготовленного смешиванием 0,3 л 0,1 М раствора HCl и 200 мл 0,2 М раствора NaOH с последующим разбавлением водой до 10 л.
6. Вычислить $[H^+]$ и pH 0,005 %-го раствора HNO_3 . ρ раствора и α считать равными единице.
7. Как изменится концентрация $[H^+]$ и OH^- , если pH раствора понизится с 8 до 5; увеличится от 3 до 9?
8. Найти $C_M OH^-$ - ионов в водных растворах, в которых концентрация ионов H^+ (в моль/л) равна: 10^{-3} ; $1,4 \cdot 10^{-12}$.
9. Определить $[H^+]$ и pH раствора, в 3 л которого содержится $0,76 \cdot 10^{-3}$ молей $[OH^-]$.
10. Вычислить pH раствора, полученного добавлением 0,8 л воды к 2,5 л азотной кислоты с pH 2.
11. Как изменится pH раствора после добавления к 300 мл 0,3 Н раствора $Ca(OH)_2$ 200 мл воды?
12. Вычислить $[H^+]$ и pH растворов, если концентрации ионов OH^- равны (моль/л): $3,5 \cdot 10^{-4}$; $2,8 \cdot 10^{-7}$; $4,8 \cdot 10^{-12}$.
13. Найти pH растворов и молярную концентрацию ионов $[H^+]$ в водных растворах, в которых концентрация $[OH^-]$ (в моль/л) составляет: $3,2 \cdot 10^{-3}$; $6,2 \cdot 10^{-7}$; $8,4 \cdot 10^{-12}$.
14. Смешали равные объемы растворов сильных кислоты и щелочи с pH 2 и pH 11. Вычислить pH полученного раствора.
15. Рассчитать pH и pOH конечного раствора, приготовленного смешиванием 0,1 л 0,3 М раствора HCl и 300 мл 0,4 М раствора NaOH с последующим разбавлением водой до 5 л.
16. Вычислить $[H^+]$ и pH 0,01 %-го раствора HNO_3 . ρ раствора и α считать равными единице.
17. Как изменится концентрация H^+ и OH^- , если pH раствора понизится с 6,8 до 5,2; увеличится от 3,1 до 9,4?
18. Найти $C_M OH^-$ в водных растворах, в которых концентрация ионов водорода (в моль/л) равна: $1,4 \cdot 10^{-4}$; $8,4 \cdot 10^{-11}$.
19. Определить $[H^+]$ и pH раствора, в 4 л которого содержится $7,6 \cdot 10^{-3}$ моль $[OH^-]$.
20. Вычислить pH раствора, полученного добавлением 0,3 л

Окончание задания к заделу 6.3

воды к 0,5 л азотной кислоты с рН 3.

21. Как изменится рН раствора после добавления к 200 мл 0,04 Н раствора Ва(ОН)₂ 200 мл воды?
22. Вычислить [Н⁺] и рН растворов, если концентрации ионов ОН⁻ равны (моль/л): $3,5 \cdot 10^{-2}$; $6,7 \cdot 10^{-6}$; $6,6 \cdot 10^{-11}$.
23. Смешали равные объемы растворов сильной кислоты и щелочи с рН 1 и рН 10. Вычислить [Н⁺] и рН полученного раствора.
24. Найти рН растворов и С_М ионов [Н⁺] в водных растворах, в которых концентрация ОН⁻ (в моль/л) составляет: $2 \cdot 10^{-2}$; $3,8 \cdot 10^{-7}$; $2,9 \cdot 10^{-13}$.
25. Рассчитать [Н⁺] и рН конечного раствора, приготовленного смешиванием 0,4 л 0,1 М раствора Н₂SO₄ и 100 мл 0,4 М раствора NaOH с последующим разбавлением водой до объема 1 л.
26. Вычислить [Н⁺] и рН 0,05 %-го раствора Н₂SO₄. ρ раствора и α считать равными единице.
27. Как изменится концентрация ионов водорода и ОН⁻, если рН раствора понизится с 9 до 4; увеличится от 2 до 8?
28. Найти С_М ОН⁻ в водных растворах, в которых концентрация ионов водорода (в моль/л) равна: $3,4 \cdot 10^{-4}$; $5,4 \cdot 10^{-10}$.
29. Определить [Н⁺] и рН раствора, в 1,3 л которого содержится $5,6 \cdot 10^{-3}$ моль ОН⁻.
30. Вычислить рН раствора, полученного добавлением 0,5 л воды к 1,5 л азотной кислоты с рН 2.
31. Как изменится рН раствора после добавления к 300 мл 0,3 Н раствора KOH 200 мл воды?
32. Вычислить рН раствора, полученного растворением 54,3 мл 98 %-го раствора Н₂SO₄ (ρ = 1,84 г/см³) в 5 л воды. Диссоциацию кислоты в растворе считать полной, а ρ полученного раствора равной 1 г/см³.
33. Как изменится концентрация Н⁺, если рН раствора понизится с 9 до 6; увеличится от 4 до 8?
34. Вычислить С_М и С_Н раствора серной кислоты, если известно, что рН 2,2.

Окончание задания к заделу 6.3

35. Рассчитать рН конечного раствора, приготовленного смешиванием 200 мл 0,1М раствора HCl и 100 мл 0,2М раствора NaOH с последующим разбавлением водой до 10 л.
36. Вычислить $[H^+]$ и рН растворов, если концентрации ионов OH^- равны (моль/л): $2,1 \cdot 10^{-3}$; $1,2 \cdot 10^{-7}$; $1,8 \cdot 10^{-11}$.
37. Смешали равные объемы растворов сильных кислоты и щелочи с рН 4 и рН 10. Вычислить $[H^+]$, рН и рОН полученного раствора.
38. Рассчитать $[H^+]$ и рН конечного раствора, приготовленного смешиванием 0,3 л 0,1 Н раствора H_2SO_4 и 200 мл 0,2 Н раствора $Ca(OH)_2$ с последующим разбавлением водой до 10 л.
39. Вычислить $[H^+]$ и рН 0,005 %-го раствора HNO_3 , ρ раствора и α считать равными единице.
40. Как изменится концентрация ионов водорода и OH^- , если рН раствора понизится с 8 до 5; увеличится от 3 до 9?
41. Вычислить рН раствора, полученного добавлением 0,1 л воды к 0,5 л азотной кислоты с рН 3.
42. Как изменится рН раствора после добавления к 400 мл 0,4 Н раствора $Ca(OH)_2$ 400 мл воды?

6.3. Произведение растворимости

Понятие *произведения растворимости* связано с процессами растворения малорастворимых веществ, растворимость, а следовательно и концентрация которых в растворе чрезвычайно мала, менее 10^{-2} моль/л. Подобные растворы, как правило, насыщенные, то есть процесс растворение \leftrightarrow кристаллизация является равновесным и обратимым.

ПРИМЕР: Добавление избытка кристаллического сульфата бария в раствор не увеличит количество ионов. Кроме того, изменение термодинамических условий (охлаждение), наоборот, может привести к

Окончание задания к заделу 6.3

смещению равновесия влево, то есть к осаждению кристаллов сульфата бария. $\text{BaSO}_4 (\text{T}) \leftrightarrow \text{Ba}^{2+} (\text{P}) + \text{SO}_4^{2-} (\text{P})$.

Это означает, что малорастворимое вещество может перейти в раствор только в виде ионов и не существует в растворе в виде молекул. Константа равновесия для такого процесса будет определяться только концентрацией растворенной фазы и не зависит от концентрации твердого вещества.

$$K_p = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = \text{const} = \text{ПР}.$$

Константа равновесия, характеризующая растворение малорастворимого соединения называется **произведением растворимости**. Величина произведения растворимости это постоянная величина для данного малорастворимого соединения в его насыщенном растворе при заданной температуре (*Приложение 3*).

Поскольку в растворе присутствуют только ионы, то растворы малорастворимых солей называют сильными электролитами, а их концентрацию определяют по величине активности ионов (a).

ПРИМЕР: $\text{ПР} = a \text{Ba}^{2+} \cdot a \text{SO}_4^{2-}$.

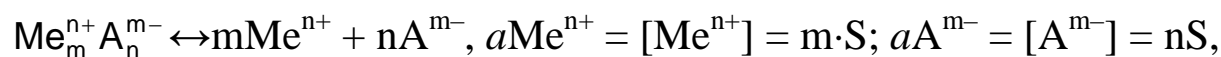
Этим правилом можно пренебречь лишь в случае, когда ионная сила в растворе менее, чем 0,001, и лишь при отсутствии в растворе других посторонних ионов.

Зная величину ПР, можно определить растворимость S (в моль/л) данной малорастворимой соли в растворе. **Растворимостью называют предельную концентрацию вещества в составе растворителя, которая может раствориться при**

Окончание задания к заделу 6.3

данных термодинамических условиях (обычно в справочных пособиях в г/100 г растворителя, в задачах моль/л).

Растворимость зависит от числа ионов, на которые распадается вещество при диссоциации.



Таким образом, величину ПР можно записать как

$$\text{ПР} = (m S)^n \cdot (n S)^m.$$

Следовательно:

- 1) для двухионного вещества: AlPO_4 , $\text{ПР} = S \cdot S = S^2$.
 - 2) для трехионного вещества: CaF_2 , $\text{ПР} = S \cdot (2S)^2 = 4S^3$.
 - 3) для четырехионного вещества: Ag_3PO_4 , $\text{ПР} = (3S)^3 \cdot S = 27S^4$.
 - 4) для пятиионного вещества: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{ПР} = (3S)^3 \cdot (2S)^2 = 108S^5$.
- Наоборот, зная величину растворимости, можно вычислить ПР.

Добавка в растворы малорастворимых солей других видов ионов, влияет на ионную силу раствора, поэтому растворимость такого соединения изменится, поскольку изменится их активность (концентрация). Существуют условия, при которых наблюдается выпадение осадков малорастворимых солей из растворов:

- 1) если $\text{ПР} > [\text{Me}^{\text{n}+}]^m \cdot [\text{A}^{\text{m}-}]^n$ – осадка не образуется,
- 2) если $\text{ПР} < [\text{Me}^{\text{n}+}]^m \cdot [\text{A}^{\text{m}-}]^n$ – осадок выпадет,
- 3) если $\text{ПР} = [\text{Me}^{\text{n}+}]^m \cdot [\text{A}^{\text{m}-}]^n$ – раствор насыщенный.

Задания к разделу 6.3

Вычислить растворимость (моль/л) :

1.	иодида меди(I)	ортофосфата висмута
2.	карбоната кальция	ортофосфата железа(III)
3.	бромид серебра	сульфита кальция
4.	ацетата серебра:	сульфата кальция

Окончание задания к заделу 6.3

5.	хлорида серебра	оксалата кадмия
6.	хлорита серебра	карбоната кобальта
7.	хлората серебра	карбоната марганца
8.	нитрата серебра	сульфида олова(II)
9.	оксалата бария	ортофосфата алюминия
10.	сульфита бария	сульфида серебра
11.	сульфата бария	роданида серебра
12.	карбоната бария	хромата бария
13.	карбоната бериллия	карбоната бария
14.	сульфида железа (II)	манганата бария
15.	йодата серебра	оксалата свинца
16.	сульфида кобальта	сульфида меди(II)
17.	сульфида кадмия	хлорида ртути (I)
18.	ортоарсената висмута	сульфида цинка
19.	карбоната кадмия	сульфида висмута
20.	оксалата кальция	иодида висмута
21.	оксалата меди	сульфида серебра
22.	карбоната железа (II)	ортофосфата цинка
23.	ортофосфата цезия	ортоарсената цинка
24.	сульфида сурьмы	ортофосфата бария
25.	нитрата бария	ортофосфата никеля(II)
26.	хлорида свинца(II)	фторида бария
27.	роданида свинца(II)	ортоарсената бария
28.	сульфата серебра	ортоарсената свинца(II)
29.	бромид свинца(II)	сульфита серебра
30.	ортофосфата магния	ортофосфата серебра
31.	ортоарсената магния	хромата серебра
32.	дихромата серебра	ортоарсената кобальта
33.	ортофосфата кальция	йодата бария
34.	ортоарсената кальция	йодата кальция
35.	оксалата серебра	йодата меди(II)
36.	карбоната серебра	йодата никеля(II)
37.	ортоарсената серебра	йодида свинца(II)
38.	ортоарсената цинка	ортофосфата стронция
39.	бромата бария	фторида свинца(II).
40.	фторида стронция	дифосфата бария
41.	йодида олова(II)	сульфида висмута
42.	фторида кальция	фторида магния

Окончание задания к заделу 6.3

6.4. Гидролиз солей

Гидролизом называется реакция взаимодействия веществ с водой в результате которой происходит их разрушение. Гидролизу подвергаются соли, в состав которых входит ион слабого электролита (анион слабой кислоты или катион слабого основания).

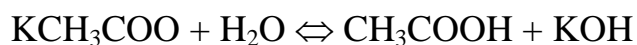
При реакции взаимодействия солей с водой, все они являются сильными электролитами, независимо от растворимости, поскольку малорастворимые соли переходят в раствор только в виде ионов, поэтому даже эта незначительная их доля подвергается гидролизу, в результате чего их растворимость может также повышаться.

Реакции гидролиза принято писать в сокращенном ионном виде. Оно позволяет определить характер среды по наличию избытка ионов OH^- или H^+ и закончить написание молекулярного уравнения, исходя из имеющихся видов ионов. При этом для составления ионного уравнения используют только один моль воды.

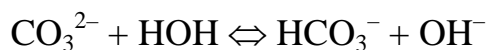
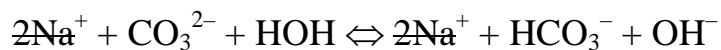
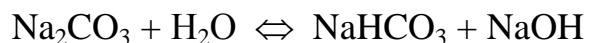
Различают три основных типа гидролиза:

1). Гидролиз соли, содержащей *катион сильного основания и анион слабой кислоты*.

ПРИМЕР: анион однозарядный KCH_3COO , $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ и т. п.



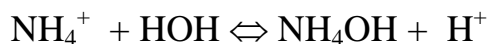
анион многозарядный Na_2CO_3 , CaS и т. д.



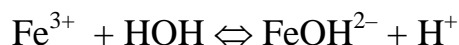
Таким образом, в случае многозарядного аниона образуется кислая соль, вместо слабой кислоты. Гидролиз протекает преимущественно по первой ступени. В обоих случаях среда щелочная, $\text{pH} > 7$.

2). Гидролиз соли, содержащей *анион сильной кислоты и катион слабого основания*.

ПРИМЕР: катион однозарядный NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и т. п.



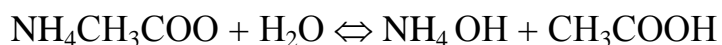
катион многозарядный FeCl_3 , MgS и т. д.



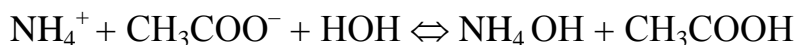
В случае многозарядного катиона образуется основная соль, вместо слабого основания. Гидролиз протекает преимущественно по первой ступени. В обоих случаях среда кислая, $\text{pH} < 7$.

3). Гидролиз соли, содержащей *анион слабой кислоты и катион слабого основания*.

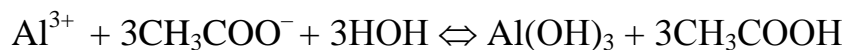
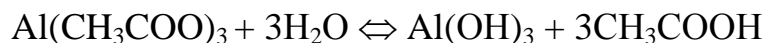
ПРИМЕР: оба иона однозарядные - $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$.



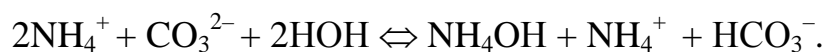
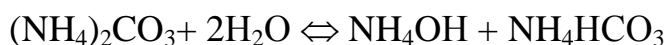
Окончание задания к разделу 6.4



- катион многозарядный – FeSO_3 , $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ – гидролиз таких солей протекает до конца, поскольку основные соли, содержащие слабый анион очень неустойчивы и подвергаются разложению:



- анион многозарядный – $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ – гидролиз этих солей приводит к возникновению буферных систем.



Буферными называются такие растворы, которые способны сохранять определенное значение рН при добавлении избытка кислоты или основания.

Так добавление в полученную систему ионов водорода приведет к связыванию их в малодиссоциирующую угольную кислоту или дополнительное количество гидрокарбонат ионов, а добавление избытка ионов OH^- - увеличит содержание слабого основания. Буферные растворы характеризуются **буферной емкостью**. Это число эквивалентов кислоты или основания, которые необходимо добавить к 1 л раствора, чтобы изменить рН системы на единицу.

Соли, содержащие сильное основание и сильную кислоту гидролизу не подвергаются, так как их ионы не связываются с

ионами воды в малодиссоциирующие соединения. Такой гидролиз сводится к диссоциации воды.

Задания к разделу 6.4

Написать уравнения реакций и указать рН (<7, равно 7, >7) водных растворов следующих солей.

1.	нитрата калия	хлорита аммония
2.	гипохлорита натрия	гипохлорита калия
3.	хлорита калия	арсената натрия
4.	хлорида аммония	сульфида натрия
5.	бромид аммония	хромата калия
6.	роданида калия	плюмбата калия
7.	перманганата калия	гипоиодида натрия
8.	хлората натрия	нитрата аммония
9.	хлорита калия	иодида натрия
10.	хлорида железа(III)	фторида натрия
11.	нитрата магния	цианида натрия
12.	хлорида бериллия	перхлората калия
13.	сульфата натрия	иодата калия
14.	карбоната натрия	ацетата натрия
15.	сульфита натрия	гипохлорита аммония
16.	сульфида алюминия	ортофосфата натрия
17.	хлорида марганца	оксалата натрия
18.	хромита натрия	нитрата железа(II)
19.	карбоната калия	нитрата железа(III)
20.	хлорида олова(II)	нитрата кадмия
21.	тетрабората натрия	нитрата свинца(II)
22.	нитрита калия	нитрата хрома(III)
23.	сульфида натрия	нитрата цинка
24.	станната натрия	нитрита аммония
25.	хлорида сурьмы(III)	оксалата магния
26.	сульфата железа(III)	ортоарсената натрия
27.	сульфата алюминия	сульфата железа(II)
28.	хлорида хрома(III)	сульфата магния
29.	иодида бария	формиата аммония
30.	карбоната алюминия	цианида калия

31.	ортофосфата калия	цианида аммония
32.	сульфида хрома	хлорида меди(II)
33.	сульфата марганца	фторида серебра
34.	нитрата цинка	фторида калия
35.	ацетата аммония	фторида аммония
36.	селенита натрия	сульфита аммония
37.	ортохромита бария	сульфита калия
38.	дитионата калия	иодида аммония
39.	нитрата алюминия	сульфита алюминия
40.	сульфата меди(II)	сульфата хрома(III)
41.	сульфата никеля(II)	сульфата бериллия
42.	сульфата олова(II)	сульфата кобальта(II)

7. Основные закономерности химических процессов

7.1. Химическая термодинамика

Химическая реакция – это реакция системы на нарушение равновесия между микрочастицами (изменение расстояния между электроном и ядром), реакция, направленная на установление нового, энергетически выгодного равновесия. При этом образование новых частиц произойдет только тогда, когда энергия частиц в новом состоянии окажется меньше энергии частиц в предшествующем состоянии (при данных условиях). Таким образом, результатом прохождения любой химической реакции является энергетический эффект. Энергетический эффект может выражаться в виде: теплового эффекта (поглощенного или выделяемого тепла), различного рода излучении (квантов света - $h\nu$, при этом, в зависимости от частоты излучения, оно может оказаться видимым светом, ИК или УФ), электрической энергии и т.д.

Взаимные превращения различных видов энергии, в ходе химических реакции изучает наука, называемая *химической термодинамикой* (ХТД). Умение рассчитывать энергетические эффекты химических реакции можно заранее предсказать возможности их прохождения при заданных технологических параметрах. Этот факт играет существенную роль при разработке различных технологических процессов.

Как любая наука, химическая термодинамика оперирует определенными терминами и понятиями, это:

система – область пространства, в которой происходят химические превращения веществ; **фаза** – часть системы, одинаковая по своим физическим и химическим свойствам во всех направлениях и отделенная от других частей границей раздела; **параметры состояния** – измеряемые физические величины, характеризующие состояние системы (T , P , V , s , ρ и т.п.); **функции процесса** – измеряемые (например, с помощью калориметра) величины, зависящие от способа проведения процесса и характеризующие формы передачи энергии от одного тела к другому (Q - теплота и A - работа); **функции состояния** – относительные характеристики состояния системы, которые нельзя непосредственно измерить (но можно рассчитать их изменение), и которые не зависят от способа превращения веществ (ΔU , ΔH , ΔS , ΔG , ΔF).

Различают следующие виды систем: *открытые* – в этих системах возможен обмен массой и энергией с окружающей средой (химическая колба с реактивом, кастрюля при варке пищи и т.п.); *закрытые* – возможен только обмен энергией (варочный котел, работающий под давлением, газовый баллон, лампа дневного света); *замкнутые* – идеальный вариант системы, в которой система полностью изолирована от окружающей среды (термос, космический корабль).

Фазовое состояние бывает: *гомогенное и гетерогенное*. В случае *гомогенного* состояния – нет границы раздела между компонентами системы: жидкость – жидкость; газ – газ; твердое – твердое. В случае *гетерогенного* состояния – имеется граница раздела: жидкость – газ; твердое – жидкость; твердое – газ (речной песок в воде, лимонад, активированный уголь и т.п.).

Внутренняя энергия – это полная энергия системы, состоящая из кинетической (E_K) и потенциальной ($E_{П}$) энергии атомов, молекул, атомных ядер и электронов, обусловленная силами их притяжения и отталкивания, энергия химической связи ($E_{ХС}$) и энергия взаимодействия нуклонов в ядре ($E_{Я}$). ΔU не зависит от кинетической потенциальной энергии самого вещества.

Фазовое состояние бывает: *гомогенное и гетерогенное*. В случае *гомогенного* состояния – нет границы раздела между компонентами системы: жидкость – жидкость; газ – газ; твердое – твердое. В случае *гетерогенного* состояния – имеется граница

раздела: жидкость – газ; твердое – жидкость; твердое – газ (речной песок в воде, лимонад, активированный уголь и т.п.).

Внутренняя энергия – это полная энергия системы, состоящая из кинетической (E_K) и потенциальной (E_{Π}) энергии атомов, молекул, атомных ядер и электронов, обусловленная силами их притяжения и отталкивания, энергия химической связи ($E_{ХС}$) и энергия взаимодействия нуклонов в ядре ($E_{Я}$). ΔU не зависит от кинетической потенциальной энергии самого вещества. $U = E_K + E_{\Pi} + E_{ХС} + E_{Я} + E_{ОТТ}$, кДж/моль

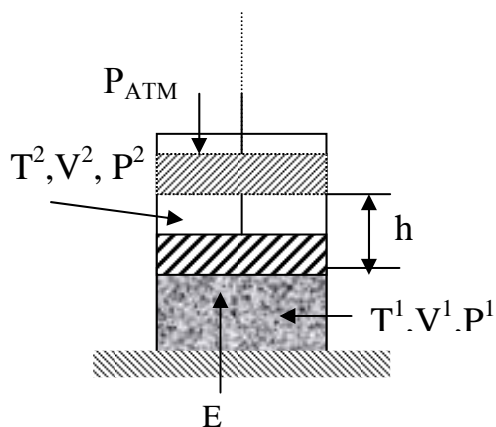
Изменение внутренней энергии может происходить в результате обмена энергией системы с внешней средой посредством теплоты Q или работы A .

Q – *теплота* это мера передачи энергии от одного тела к другому посредством разности температур, то есть за счет изменения кинетической энергии. A – *работа* ($\Delta V \cdot P$) это мера передачи энергии за счет передачи (перемещения) масс.

Уравнение, связывающее ΔU с теплотой и работой называется 1 - ым законом термодинамики: *изменение внутренней энергии определяется количеством сообщенной телу теплоты за вычетом работы, совершенной против сил внешнего давления* $\Delta U = Q - A$.

ПРИМЕР. Если системе находящейся в сосуде под поршнем, сообщить извне некоторое количество теплоты, то давление внутри будет повышаться, поскольку система закрытая и, расширяясь, она станет перемещать

поршень до выравнивания давления с давлением внешней среды. При этом совершается работа, направленная против сил внешнего давления.



Энтальпия – функция состояния, независящая от способа проведения процесса, но определяемая, лишь начальным и конечным состоянием реагирующих веществ, характеризует теплосодержание системы.

Химические реакции чаще всего ведут при постоянном объеме (на производстве) или при постоянном (атмосферном) давлении (в колбе). 1). $V = \text{const}$, $A = P \cdot \Delta V$, тогда $\Delta V = 0$, а следовательно, применив 1-ый закон термодинамики, можно записать: $\Delta U_V = Q_V$ - *изменение внутренней энергии системы при постоянном объеме определяется количеством сообщенной или выделившейся теплоты, то есть тепловому эффекту химической реакции.* 2). $P = \text{const}$, $\Delta U_P = Q_P - P\Delta V$, тогда представив изменение величин в виде разности

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q_P - P \cdot V_2 + P \cdot V_1 \text{ или}$$

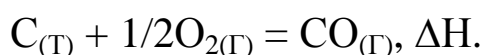
$$Q_P = (U_2 + P \cdot V_2) - (U_1 + P \cdot V_1), \text{ если принять,}$$

$$(U_2 + P \cdot V_2) = H_2, \text{ а } (U_1 + P \cdot V_1) = H_1, \text{ где}$$

H_1 и H_2 – энтальпии начального и конечного состояний веществ, кДж/моль, соответственно, получим, что $Q_P = \Delta H$.

Таким образом тепловой эффект реакции при постоянном давлении определяется изменением энтальпии или теплосодержа-

ния. Если в ходе химической реакции тепло выделяется, тепловой эффект положителен, а изменение энтальпии отрицательно. $Q > 0$, $\Delta H < 0$ – *процесс экзотермический*. Если в ходе химической реакции тепло поглощается, тепловой эффект отрицательный, а изменение энтальпии положительно. $Q < 0$, $\Delta H > 0$ – *процесс эндотермический*. Уравнения, характеризующиеся тепловым эффектом, называются *термохимическими уравнениями*, они сопровождаются значением энтальпии, указанием агрегатного состояния веществ и, часто, дробными коэффициентами:



Тепловы эффекты химических реакций тесно связаны с понятием *стандартного состояния вещества*.

Стандартным состоянием называется устойчивое агрегатное вещества или его аллотропная модификация, при нормальных условиях ($T = 298 \text{ K}$, $P = 101,3 \text{ кПа}$).

<u>ПРИМЕР.</u> Стандартное состояние	<u>Нестандартное состояние</u>
H ₂ O (ж)	H ₂ O (г), H ₂ O (т)
C (гр)	C (ал)
Br ₂ (ж)	Br ₂ (г)

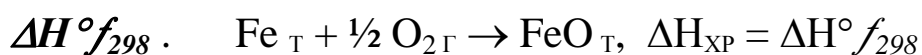
Стандартное состояние вещества характеризуется *энтальпией его образования $\Delta H^\circ f_{298}$* . Для любого простого вещества в стандартном состоянии $\Delta H^\circ f_{298} = 0$. Для сложного вещества, находящегося в стандартном состоянии, значения $\Delta H^\circ f_{298}$ приведены в соответствующих справочниках термодинамических величин, а также в приложении 4.

Чем больше стандартная энтальпия образования, тем менее устойчиво вещество при стандартных условиях. Чем более отрицательное значение имеет $\Delta H^\circ f_{298}$, тем более оно устойчиво.

ПРИМЕР. Состояние углерода в виде графита более устойчиво, чем в виде алмаза при стандартных условиях, $\Delta H^\circ f_{298} (C_{\text{гр}}) = 0$, а $\Delta H^\circ f_{298} (C_{\text{алм}}) = 2$ кДж/моль. Следовательно, алмаз будет стремиться превратиться в графит при стандартных условиях.

Большинство оксидов металлов характеризуются отрицательным значением энтальпий образования, в результате этого они легко окисляются на воздухе.

Тепловые эффекты могут характеризовать различные виды химических реакций. Различают: 1). Тепловые эффекты, сопровождающие химические реакции получения сложного вещества из простых, называются *энтальпией образования*. Если условия протекания реакции отнесены к стандартным условиям, тепловой эффект называется *стандартной энтальпией образования*



2). Тепловой эффект реакции фазового перехода, также связан с понятием стандартного состояния вещества, поэтому любое изменение агрегатного состояния веществ сопровождается тепловым эффектом, поскольку на образование каждого из агрегатных состояний данного вещества затрачивается разное количество энергии.

ПРИМЕР. $\text{H}_{2(\Gamma)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(\Gamma)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$, $\Delta\text{H}^\circ f_{298} = -285$ кДж/моль,

$\text{H}_{2(\Gamma)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(\Gamma)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\Gamma)}$, $\Delta\text{H}^\circ f_{298} = -241$ кДж/моль,

$\text{H}_{2(\Gamma)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(\Gamma)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{т})}$, $\Delta\text{H}^\circ f_{298} = -291$ кДж/моль.

3). Тепловые эффекты сложной химической реакции рассчитываются по разности между суммами энтальпий образования продуктов реакции и исходных веществ, с учетом стехиометрических коэффициентов уравнения.

$$\Delta\text{H}_{\text{ХР}} = \sum \Delta\text{H}^\circ f_{298} \cdot n_i - \sum \Delta\text{H}^\circ f_{298} \cdot m_i$$

(продуктов реакции) (исходных веществ)

ПРИМЕР. $\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{р})} + 2\text{HCl}_{(\text{р})} \rightarrow \text{CaCl}_{2(\text{тв})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$.

$\Delta\text{H}_{\text{ХР}} = [\Delta\text{H}^\circ f_{298} \text{CaCl}_{2(\text{т})} + 2 \cdot \Delta\text{H}^\circ f_{298} \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}] + [\Delta\text{H}^\circ f_{298} \text{HCl}_{(\text{р})} + \Delta\text{H}^\circ f_{298} \text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{р})}]$.

Тепловые эффекты сложной химической реакции складываются из тепловых эффектов ее отдельных стадий, они не зависят от хода процесса, но определяются начальным и конечным агрегатными состояниями реагирующих веществ и продуктов реакции. Данное определение выражает закон Гесса и иллюстрируется следующим образом.

ПРИМЕР. Горение углерода в кислороде – сложная химическая реакция, состоящая из двух стадий. $\text{C}_{(\text{тв})} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(\Gamma)} = \text{CO}_{(\Gamma)}$, $\Delta\text{H}_I = -110$ кДж/моль

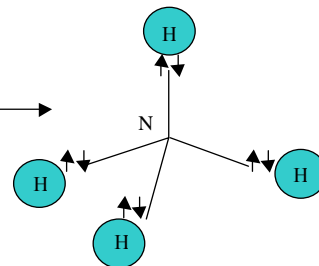
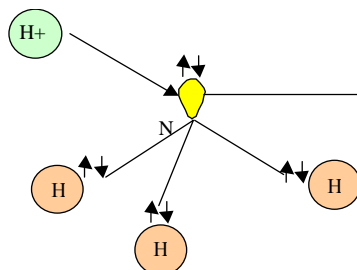
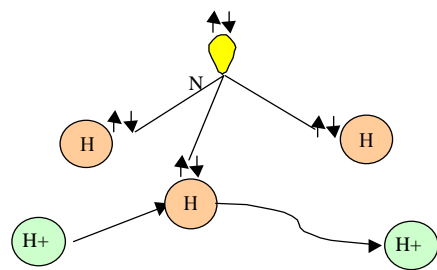
$\text{CO}_{(\Gamma)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(\Gamma)} = \text{CO}_{2(\Gamma)}$, $\Delta\text{H}_{II} = ?$ кДж/моль

В целом $\text{C}_{(\text{тв})} + \text{O}_{2(\Gamma)} = \text{CO}_{2(\Gamma)}$, $\Delta\text{H}_{\text{ХР}} = -393$ кДж/моль. Определить неизвестный тепловой эффект промежуточной стадии можно, пользуясь законом Гесса:

$$\Delta\text{H}_I + \Delta\text{H}_{II} = \Delta\text{H}_{\text{ХР}}, \text{ откуда}$$

$$\Delta\text{H}_{II} = \Delta\text{H}_{\text{ХР}} - \Delta\text{H}_I = -393 + 110 = -283 \text{ кДж/моль.}$$

Теплота сгорания топлива определяется по тепловому эффекту химической реакции, исходя из того, что $\Delta\text{H}_{\text{СГ}} = \Delta\text{H}_{\text{ХР}}/n$,



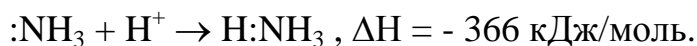
где n – количество моль горючего вещества. Иными словами теплота сгорания, это тепловой эффект образования, отнесенный к 1 моль горючего вещества, кДж/моль горючего.

Теплотворная способность – это теплота сгорания 1 кг или 1 м^3 топлива.

Энтропия – мера беспорядка. Это функция состояния, не зависящая от пути протекания процесса, но определяемая агрегатным состоянием исходных веществ и продуктов реакции.

Для прохождения химической реакции необходимы следующие условия: 1). Наличие активных неспаренных электронов внешнего уровня либо электронной пары и свободной АО. 2). Энергетическая выгода от прохождения реакции, то есть энергетический эффект. Фактор, определяющий эти возможности, называется мерой беспорядка или *энтропией*.

ПРИМЕР. Химическая реакция, удовлетворяющая обоим условиям – образование иона аммония из молекулы аммиака и иона водорода.



Вероятность прохождения данной реакции зависит от того, в какое место молекулы аммиака попадет при столкновении ион водорода. Если столкновение произойдет с одним из атомов водорода а), оно окажется упругим и реакции не произойдет. Если же ион водорода столкнется с электронной парой аммиака, реакция осуществится по типу ДА связи.

Физический смысл меры беспорядка связан с условиями прохождения химической реакции, с вероятностью расположения частиц в пространстве (W), с их энергией. $S = f(W)$ или $S = R \ln W$, кДж/(моль·К), где R – универсальная газовая постоянная, характеризующая работу 1 моль вещества, кДж/(моль·К); W – термодинамическая вероятность, характеризующая вероятность расположения частиц в пространстве и их форму.

Величину термодинамической вероятности, упрощенно, можно определить числом перестановок частиц. Математически, это связано с понятием факториала.

ПРИМЕР. Если имеется 3 частицы: 1 2 3, то число их перестановок в пространстве можно определить, как $3!$ раз, то есть $1 \cdot 2 \cdot 3 = 6$. Если же имеется N_A частиц, то число перестановок определится, как $6 \cdot 10^{23}!$ раз.

Понятно, что вероятность будет тем больше, чем ближе форма частиц к сферической, чем выше их кинетическая энергия. Таким условиям в большей степени удовлетворяют газообразные вещества, поэтому газы считают носителями энтропии.

Рост беспорядка в расположении частиц – процесс самопроизвольный. Этот факт подтверждают все процессы, происходящие в природе (жизнь – порядок, смерть – беспорядок; явления диффузии; поведение человека в транспорте и т.п.).

Если принять, что S_1 – энтропия исходного состояния системы, а S_2 – энтропия конечного состояния, то S_1 всегда стремиться к S_2 . Поскольку S_2 – это максимальное превращение, то

можно сказать, что при самопроизвольном процессе энтропия стремится к своему максимуму $S \rightarrow S_{\max}$.

Т.о. **II – ой закон термодинамики** говорит о том, что в изолированной системе **самопроизвольный процесс сопровождается ростом энтропии $S \rightarrow S_{\max}$ или $\Delta S > 0$** . В момент достижения максимального значения энтропии система достигла своего равновесия, и ее $\Delta S = S_2 - S_1 = 0$.

В отличие от энтальпии образования, энтропия простого вещества может быть рассчитана по значениям Q и T . Эта зависимость выводится из понятия коэффициента полезного действия при работе тепловой машины: $S = Q / T$, или $\Delta S = \Delta Q / T$.

При стандартных условиях значения S°_{f298} для сложных веществ, приведены в справочных таблицах (*Приложение 4*). Для простых веществ, при н.у., S°_{f298} не равна 0, поскольку отсутствие теплового движения молекул можно наблюдать лишь при абсолютном нуле. В случае химических реакций изменение энтропии рассчитывается по разности между суммами энтропий образования, с учетом коэффициентов уравнения.

$$\Delta S_{\text{ХР}} = \sum \text{продуктов реакции} S^\circ_{f298} \cdot n_i - \sum \text{исходных веществ} S^\circ_{f298} \cdot m_i.$$

Если химическая реакция протекает в газовой фазе, определить ее направление, при стандартных условиях, можно по знаку изменения энтропии. Реакция протекает в прямом направлении, если число молей газа увеличивается.

ПРИМЕР. $N_{2г} + 3H_{2г} \rightarrow 2NH_{3г}$, $\Delta S < 0$, реакция обратная, $N_{2г} + 2O_{2ж} \rightarrow 2NO_{2г}$, $\Delta S > 0$, реакция прямая.

В природе протекают два конкурирующих процесса: процесс кристаллизации, то есть образование плотных упорядоченных структур, экономичных с энергетической точки зрения (поскольку при их образовании тепло выделяется), с одной стороны, и процесс нарушения порядка, то есть стремление к максимальной энтропии, с другой стороны. Однако не все реакции, сопровождающиеся выделением тепла самопроизвольны, так же как рост энтропии во многих гетерофазных процессах не является критерием их самопроизвольности.

ПРИМЕР. Испарение ацетона – процесс самопроизвольный при нормальных условиях, хотя является эндотермической реакцией, сопровождающейся ростом энтропии. В то же время, реакция окисления железа кислородом воздуха – также процесс самопроизвольный, но сопровождается снижением энтропии, так как число молей газа уменьшается с выделением тепла: $2Fe_{(г)} + O_{2(г)} \rightarrow 2FeO_{(г)}$.

Это приводит к выводу, что для оценки самопроизвольности процесса необходимо объединить оба этих параметра. Параметр, объединяющий обе функции состояния и являющийся универсальным критерием самопроизвольности протекания химических реакций, при постоянном давлении, называется *энергией Гиббса*.

Энергия Гиббса, это та энергия, которая направлена против течения химических реакций, то есть на их торможение, поэтому имеет знак, противоположный совершению работы: $-\Delta G = A$,

$A = P \cdot \Delta V = Q - \Delta U = -(\Delta U - Q)$ или $-\Delta G = -(\Delta U - Q)$, а с учетом произведенных замен знака, при постоянном давлении, получим, что $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ [1].

Реакция считается самопроизвольной, если значение ΔG – отрицательно. Изменение энергии Гиббса, рассчитанное при стандартных условиях называется **изобарно-изотермическим потенциалом ΔG°_{f298}** .

Величину изобарно-изотермического потенциала можно рассчитать по разности между суммами ΔG продуктов реакции и исходных веществ.
$$\Delta G_{\text{ХР}} = \sum \Delta G^\circ_{f} \cdot n_i - \sum \Delta G^\circ_{f} \cdot m_i$$

продуктов реакции исходных веществ

ΔG°_f - является функцией температуры. Изменение энергии Гиббса в зависимости от температуры учитывается уравнением Гиббса. $\Delta G^\circ_{fT} = \Delta H^\circ_{f298} - 298 \cdot \Delta S^\circ_{f298}$, а для простого вещества $\Delta G^\circ_{f298} = 0$. Определить энергию Гиббса для любой химической реакции, можно по уравнению $\Delta G_f = \Delta G^\circ_{f298} + RT \cdot \ln K$ [1].

При наступлении равновесия, $\Delta G_f = 0$, поэтому $\Delta G^\circ_{f298} + RT \cdot \ln K = 0$, следовательно, $\Delta G^\circ_f = -R T \ln K$. Данное уравнение позволяет также определить значение константы равновесия химической реакции по величине изобарно-изотермического потенциала.

Для определения направления протекания многих химических реакций, достаточно оценить знак ΔG , так при $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$, реакция самопроизвольна ($\Delta G < 0$) при $\uparrow T$.

при $\Delta H > 0$, $\Delta S < 0$, реакция обратная ($\Delta G > 0$) при любой T .
 при $\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$, реакция самопроизвольна ($\Delta G < 0$) при любой T .
 при $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$, реакция самопроизвольна ($\Delta G < 0$) при $\downarrow T$.

Задания к разделу 7.1.

Рассчитайте стандартную энтальпию реакций и установите, являются ли реакции экзо- или эндотермическими (предварительно подберите коэффициенты):

- | | |
|--|--|
| 1. $\text{HF}_{\Gamma} + \text{U}_{\Gamma} = \text{UF}_{4\text{K}} + \text{H}_{2\Gamma}$; | 13. $\text{CaO}_{\text{K}} + \text{CO}_{2\text{K}} = \text{CaCO}_{3\text{K}}$; |
| 2. $\text{CS}_{2\text{Ж}} + \text{O}_{2\Gamma} = \text{CO}_{2\Gamma} + \text{SO}_{2\Gamma}$; | 14. $\text{Fe}_3\text{O}_{4\text{K}} + \text{H}_{2\Gamma} = \text{FeO}_{\text{K}} + \text{H}_2\text{O}_{\Gamma}$; |
| 3. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_{3\text{K}} = \text{Al}_2\text{O}_{3\text{K}} + \text{SO}_{3\Gamma}$; | 15. $\text{FeO}_{\text{K}} + \text{CO}_{\Gamma} = \text{Fe}_{\text{K}} + \text{CO}_{2\Gamma}$; |
| 4. $\text{P}_{\text{K}} + \text{CaO}_{\text{K}} = \text{P}_2\text{O}_{5\text{K}} + \text{Ca}_{\text{K}}$; | 16. $\text{Fe}_3\text{O}_{4\text{K}} + \text{C}_{\text{K}} = \text{FeO}_{\text{K}} + \text{CO}_{\Gamma}$; |
| 5. $\text{SO}_{2\Gamma} + \text{H}_2\text{S}_{\Gamma} = \text{S}_{\text{K}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{Ж}}$; | 17. $\text{Fe}_2\text{O}_{3\text{K}} + \text{CO}_{\Gamma} = \text{Fe}_3\text{O}_{4\text{K}} + \text{CO}_{2\Gamma}$; |
| 6. $\text{NiO}_{\text{K}} + \text{Al}_{\text{K}} = \text{Ni}_{\text{K}} + \text{Al}_2\text{O}_{3\text{K}}$; | 18. $\text{SCl}_{6\text{K}} + \text{Na}_{\text{K}} = \text{S}_{\text{K}} + \text{NaCl}_{\text{K}}$; |
| 7. $\text{CuO}_{\text{K}} + \text{C}_{\text{K}} = \text{Cu}_{\text{K}} + \text{CO}_{\Gamma}$; | 19. $\text{H}_2\text{O}_{\Gamma} + \text{Fe}_{\text{K}} = \text{H}_{2\Gamma} + \text{Fe}_3\text{O}_{4\text{K}}$; |
| 8. $\text{CaCO}_{3\text{K}} = \text{CaO}_{\text{K}} + \text{CO}_{2\Gamma}$; | 20. $\text{PbS}_{\text{K}} + \text{O}_{2\Gamma} = \text{PbO}_{\text{K}} + \text{SO}_{2\Gamma}$; |
| 9. $\text{C}_{\text{K}} + \text{BaO}_{\text{K}} = \text{CO}_{2\text{K}} + \text{Ba}_{\text{K}}$; | 21. $\text{Fe}_3\text{O}_{4\text{K}} + \text{CO}_{\Gamma} = \text{FeO}_{\text{K}} + \text{CO}_{2\Gamma}$; |
| 10. $\text{CuO}_{\text{K}} + \text{C}_{\text{K}} = \text{Cu}_{\text{K}} + \text{CO}_{\Gamma}$; | 22. $\text{CuCl}_{2\text{K}} + \text{H}_2\text{O}_{\Gamma} = \text{CuO}_{\text{K}} + \text{HCl}_{\Gamma}$; |
| 11. $\text{ZnS}_{\text{K}} + \text{O}_{2\Gamma} = \text{ZnO}_{\text{K}} + \text{SO}_{2\Gamma}$; | 23. $\text{AgNO}_{3\text{K}} = \text{Ag}_{\text{K}} + \text{NO}_{2\Gamma} + \text{O}_{2\Gamma}$; |
| 12. $\text{N}_2\text{H}_{4\Gamma} + \text{O}_{2\Gamma} = \text{N}_{2\Gamma} + 2\text{H}_2\text{O}_{\Gamma}$; | 24. $\text{Fe}_2\text{O}_{3\text{K}} + \text{H}_{2\Gamma} = \text{Fe}_3\text{O}_{4\text{K}} + \text{H}_2\text{O}_{\Gamma}$. |

По термохимическим уравнениям установите, являются ли реакции экзо- или эндотермическими, и рассчитайте стандартную энтальпию образования продуктов:

- | | |
|---|------------|
| 25. $2\text{Al}_2\text{O}_{3\text{K}} + 6\text{SO}_{2\Gamma} + 3\text{O}_{2\Gamma} = 2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_{3\text{K}}$; | -1750 кДж; |
| 26. $2\text{CuO}_{\text{K}} + 4\text{NO}_{2\Gamma} + \text{O}_{2\Gamma} = 2\text{Cu}(\text{NO}_3)_{2\text{K}}$; | -440 кДж; |
| 27. $4\text{NO}_{2\Gamma} + \text{O}_{2\Gamma} + 2\text{H}_2\text{O}_{\text{Ж}} = 4\text{HNO}_{3\text{Ж}}$; | -256 кДж; |
| 28. $2\text{H}_2\text{O}_{\text{Ж}} + 2\text{SO}_{2\Gamma} + \text{O}_{2\Gamma} = 2\text{H}_2\text{SO}_{4\text{Ж}}$; | -462 кДж; |
| 29. $\text{H}_2\text{O}_{\Gamma} + \text{CO}_{2\Gamma} + 2\text{CuO}_{\text{K}} = (\text{CuOH})_2\text{CO}_{3\text{K}}$; | -101 кДж; |
| 30. $2\text{PbO}_{\text{K}} + 4\text{NO}_{2\Gamma} + \text{O}_{2\Gamma} = 2\text{Pb}(\text{NO}_3)_{2\text{K}}$; | -588 кДж; |
| 31. $\text{Na}_2\text{O}_{\text{K}} + 2\text{SO}_3\text{K} + \text{H}_2\text{O}_{\text{Ж}} = 2\text{NaHSO}_4\text{K}$; | -650 кДж; |
| 32. $2\text{NH}_3\text{Г} + \text{SO}_3\text{Г} + \text{H}_2\text{O}_{\Gamma} = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{K}$; | -451 кДж; |

- | | | |
|-----|---|------------|
| 33. | $\text{Na}_2\text{O}_\text{К} + 2\text{CO}_{2\text{Г}} + \text{H}_2\text{O}_\text{Ж} = 2\text{NaHCO}_{3\text{К}}$ | -338 кДж; |
| 34. | $\text{Na}_2\text{O}_\text{К} + \text{SO}_{2\text{Г}} + \text{S}_\text{К} = \text{Na}_2\text{SO}_{3\text{СК}}$ | -402 кДж; |
| 35. | $4\text{KOH}_\text{К} + \text{P}_4\text{O}_{10\text{К}} + 2\text{H}_2\text{O}_\text{Ж} = 4\text{KH}_2\text{PO}_{4\text{К}}$ | -1020 кДж; |
| 36. | $\text{Ca}(\text{OH})_{2\text{К}} + \text{H}_3\text{PO}_{4\text{Ж}} = \text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_\text{К}$ | -151 кДж; |
| 37. | $\text{CaO}_\text{К} + 3\text{C}_\text{К} = \text{CaC}_{2\text{К}} + \text{CO}_\text{Г}$ | + 460 кДж; |
| 38. | $\text{C}_\text{Г} + \frac{1}{2}\text{O}_{2\text{Г}} = \text{CO}_\text{Г}$ | -110 кДж; |
| 39. | $\text{Pb}_\text{К} + \frac{1}{2}\text{O}_{2\text{Г}} = \text{PbO}_\text{К}$ | -219 кДж; |
| 40. | $\text{H}_2\text{O}_\text{Г} + \text{CO}_{2\text{Г}} + 2\text{CuO}_\text{К} = (\text{CuOH})_2\text{CO}_{3\text{К}}$ | -101 кДж; |
| 41. | $4\text{As}_\text{К} + 3\text{O}_{2\text{Г}} = 2\text{As}_2\text{O}_{3\text{К}}$ | -1328 кДж; |
| 42. | $\text{As}_2\text{O}_{3\text{К}} + \text{O}_{2\text{Г}} = \text{As}_2\text{O}_{5\text{К}}$ | -261 кДж. |

По заданным термохимическим уравнениям рассчитайте стандартную энтальпию реакций образования

указанных сложных веществ:

- | | | | |
|-----|--|-----------|-------------------------|
| 43. | I. $4\text{As}_\text{К} + 3\text{O}_{2\text{Г}} = 2\text{As}_2\text{O}_{3\text{К}}$ | -1328 кДж | As_2O_5 |
| | II. $\text{As}_2\text{O}_{3\text{К}} + \text{O}_{2\text{Г}} = \text{As}_2\text{O}_{5\text{К}}$ | -261 кДж | |
| 44. | I. $2\text{C}_\text{К} + \text{O}_{2\text{Г}} = 2\text{CO}_\text{Г}$ | -220 кДж | COF_2 |
| | II. $\text{CO}_\text{Г} + \text{F}_{2\text{Г}} = \text{COF}_{2\text{Г}}$ | -525 кДж | |
| 45. | I. $2\text{Cr}_\text{К} + 3\text{F}_{2\text{Г}} = 2\text{CrF}_{3\text{К}}$ | -2224 кДж | CrF_2 |
| | II. $2\text{CrF}_{3\text{К}} + \text{Cr}_\text{К} = 2\text{CrF}_{2\text{К}}$ | -38 кДж | |
| 46. | I. $2\text{P}_\text{К} + 3\text{Cl}_{2\text{Г}} = 2\text{PCl}_{3\text{Г}}$ | -574 кДж | PCl_5 |
| | II. $\text{PCl}_{5\text{Г}} = \text{PCl}_{3\text{Г}} + \text{Cl}_{2\text{Г}}$ | +88 кДж | |
| 47. | I. $2\text{Pb}_\text{К} + \text{O}_{2\text{Г}} = 2\text{PbO}_\text{К}$ | -438 кДж | PbO_2 |
| | II. $2\text{PbO}_{2\text{К}} = 2\text{PbO}_\text{К} + \text{O}_{2\text{Г}}$ | +116 кДж | |
| 48. | I. $\text{Zr}_\text{К} + \text{ZrCl}_{4\text{Г}} = 2\text{ZrCl}_{2\text{Г}}$ | +215 кДж | ZrCl_2 |
| | II. $\text{Zr}_\text{К} + 2\text{Cl}_{2\text{Г}} = \text{ZrCl}_{4\text{Г}}$ | -867 кДж | |
| 49. | I. $2\text{As}_\text{К} + 3\text{F}_{2\text{Г}} = 2\text{AsF}_{3\text{Г}}$ | -1842 кДж | AsF_5 |
| | II. $\text{AsF}_{5\text{Г}} = \text{AsF}_{3\text{Г}} + \text{F}_{2\text{Г}}$ | +317 кДж | |
| 50. | I. $2\text{ClF}_{5\text{Г}} = \text{Cl}_2\text{F}_{6\text{Г}} + 2\text{F}_{2\text{Г}}$ | +152 кДж | Cl_2F_6 |
| | II. $\text{Cl}_{2\text{Г}} + 5\text{F}_{2\text{Г}} = 2\text{ClF}_{5\text{Г}}$ | -478 кДж | |

51.	I. $\text{Ce}_\text{К} + \text{O}_{2\Gamma} = \text{CeO}_{2\text{К}}$	-1090 кДж	Ce_2O_3
	II. $3\text{CeO}_{2\text{К}} + \text{Ce}_\text{К} = 2\text{Ce}_2\text{O}_{3\text{К}}$	-332 кДж	
52.	I. $\text{CuCl}_{2\text{К}} + \text{Cu}_\text{К} = 2\text{CuCl}_\text{К}$	-56 кДж	CuCl
	II. $\text{Cu}_\text{К} + \text{Cl}_{2\Gamma} = \text{CuCl}_{2\text{К}}$	-216 кДж	
53.	I. $\text{HgBr}_{2\text{К}} + \text{Hg}_\text{Ж} = \text{Hg}_2\text{Br}_{2\text{К}}$	-38 кДж	Hg_2Br_2
	II. $\text{HgBr}_{2\text{К}} = \text{Hg}_\text{Ж} + \text{Br}_{2\text{Ж}}$	+169 кДж	
54.	I. $\text{Ir}_\text{К} + 2\text{S}_\text{К} = \text{IrS}_{2\text{К}}$	-144 кДж	Ir_2S_3
	II. $2\text{IrS}_{2\text{К}} = \text{Ir}_2\text{S}_{3\text{К}} + \text{S}_\text{К}$	+43 кДж	
55.	I. $\text{C}_\text{К} + \text{O}_{2\Gamma} = \text{CO}_{2\Gamma}$	-393,5кДж	CH_4
	II. $\text{CH}_{4\Gamma} + 2\text{O}_{2\Gamma} = 2\text{H}_2\text{O}_\text{Ж} + \text{CO}_{2\Gamma}$	-890,3кДж	
	III. $\text{H}_{2\Gamma} + \frac{1}{2}\text{O}_{2\Gamma} = \text{H}_2\text{O}_\text{Ж}$	-285,8кДж	
56.	I. $\text{Ca}_\text{К} + \frac{1}{2}\text{O}_{2\Gamma} = \text{CaO}_\text{К}$	-635,6кДж	Ca(OH)_2
	II. $\text{H}_{2\Gamma} + \frac{1}{2}\text{O}_{2\Gamma} = \text{H}_2\text{O}_\text{Ж}$	-286 кДж	
	III. $\text{CaO}_\text{К} + \text{H}_2\text{O}_\text{Ж} = \text{Ca(OH)}_{2\text{К}}$	-65,0 кДж	
57.	I. $\text{C}_\text{К} + \text{O}_{2\Gamma} = \text{CO}_{2\Gamma}$	-393,5кДж	C_2H_4
	II. $\text{H}_{2\Gamma} + \frac{1}{2}\text{O}_{2\Gamma} = \text{H}_2\text{O}_\Gamma$	-242 кДж	
	III. $\text{C}_2\text{H}_{4\Gamma} + 3\text{O}_{2\Gamma} = 2\text{CO}_{2\Gamma} + 2\text{H}_2\text{O}_\Gamma$	-1323 кДж	
58.	I. $\text{C}_\text{К} + \text{O}_{2\Gamma} = \text{CO}_{2\Gamma}$	-393,5кДж	MgCO_3
	II. $2\text{Mg}_\text{К} + \text{O}_{2\Gamma} = 2\text{MgO}_\text{К}$	-1202 кДж	
	III. $2\text{MgO}_\text{К} + \text{CO}_{2\Gamma} = \text{MgCO}_{3\text{К}}$	-117,7кДж	
59.	I. $\text{MnO}_{2\text{К}} + 2\text{C}_\text{К} = \text{Mn}_\text{К} + 2\text{CO}_\Gamma$	+293 кДж	MnO_2
	II. $\text{C}_\text{К} + \frac{1}{2}\text{O}_{2\Gamma} = \text{CO}_\Gamma$	-110 кДж	
60.	I. $\text{B}_2\text{O}_{3\text{К}} + 3\text{Mg}_\text{К} = 2\text{B}_\text{К} + 3\text{MgO}_\text{К}$	-531 кДж	B_2O_3
	II. $\text{Mg}_\text{К} + \frac{1}{2}\text{O}_{2\Gamma} = \text{MgO}_\text{К}$	-601 кДж	

61.	I. $\text{SiO}_{2\text{K}} + 2\text{Mg}_{\text{K}} = \text{Si} + 2\text{MgO}_{\text{K}}$	-290 кДж	SiO_2
	II. $\text{Mg}_{\text{K}} + \frac{1}{2}\text{O}_{2\text{Г}} = \text{MgO}_{\text{K}}$	-601 кДж	
62.	I. $3\text{Mg}_{\text{K}} + 2\text{NH}_{3\text{Г}} = \text{Mg}_3\text{N}_{2\text{K}} + 3\text{H}_2$	-369 кДж	Mg_3N_2
	II. $\frac{1}{2}\text{N}_{2\text{Г}} + \frac{3}{2}\text{H}_{2\text{Г}} = \text{NH}_{3\text{Г}}$	-46 кДж	
63.	I. $\text{Al}_{\text{K}} + 3\text{H}_2\text{S}_{\text{Г}} = \text{Al}_2\text{S}_{3\text{K}} + 3\text{H}_2$	-446 кДж	Al_2S_3
	II. $\text{H}_{2\text{Г}} + \text{S}_{\text{K}} = \text{H}_2\text{S}_{\text{Г}}$	-21 кДж	
64.	I. $2\text{Al}_{\text{K}} + 2\text{NH}_{3\text{Г}} = 2\text{AlN}_{\text{K}} + 3\text{H}_{2\text{Г}}$	-544 кДж	AlN
	II. $\frac{1}{2}\text{N}_{2\text{Г}} + \frac{3}{2}\text{H}_{2\text{Г}} = \text{NH}_{3\text{Г}}$	-46 кДж	
65.	I. $8\text{Al}_{\text{K}} + 3\text{Fe}_3\text{O}_{4\text{K}} = 4\text{Al}_2\text{O}_{3\text{K}} + 8\text{Fe}$	-3346 кДж	$\text{Fe}_3\text{O}_{4\text{K}}$
	II. $\text{Al}_{\text{K}} + \frac{3}{2}\text{O}_{2\text{Г}} = \text{Al}_2\text{O}_{3\text{K}}$	-1675 кДж	
66.	I. $2\text{Al}_2\text{O}_{3\text{K}} + 9\text{C}_{\text{K}} = \text{Al}_4\text{C}_{3\text{K}} + 6\text{CO}_{\text{Г}}$	+2482 кДж	Al_4C_3
	II. $\text{C}_{\text{K}} + \frac{1}{2}\text{O}_{2\text{Г}} = \text{CO}_{\text{Г}}$	-110 кДж	
	III. $\text{Al}_{\text{K}} + \frac{3}{2}\text{O}_{2\text{Г}} = \text{Al}_2\text{O}_{3\text{K}}$	-1675 кДж	
67.	I. $\text{SO}_{2\text{Г}} + 2\text{H}_2\text{S}_{\text{Г}} = 3\text{S}_{\text{K}} + 2\text{H}_2\text{O}_{\text{Ж}}$	-234 кДж	H_2S
	II. $\text{S}_{\text{K}} + \text{O}_{2\text{Г}} = \text{SO}_{2\text{Г}}$	-297 кДж	
	III. $\text{H}_{2\text{Г}} + \frac{1}{2}\text{O}_{2\text{Г}} = \text{H}_2\text{O}_{\text{Ж}}$	-286 кДж	
68.	I. $2\text{ZnS}_{\text{K}} + 3\text{O}_{2\text{Г}} = 2\text{ZnO}_{\text{K}} + \text{SO}_{2\text{Г}}$	-890 кДж	ZnSO_4
	II. $\text{SO}_{2\text{Г}} + \text{O}_{2\text{Г}} = \text{SO}_{3\text{Г}}$	-197 кДж	
	III. $\text{ZnSO}_{4\text{K}} = \text{ZnO}_{\text{K}} + \text{SO}_{3\text{Г}}$	+234 кДж	

7.2. Химическая кинетика

Химическая кинетика - наука о скоростях и механизмах протекания химических реакций.

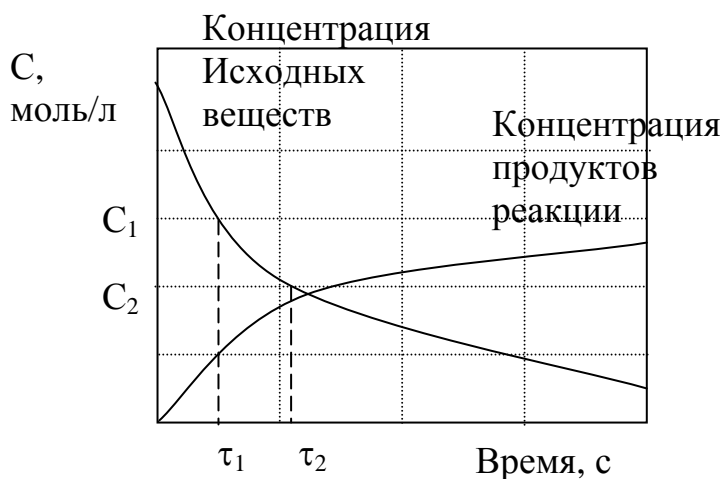
Поскольку химическая реакция - это процесс перехода системы из одного состояния в другое, то естественно, что он всегда протекает во времени. С практической точки зрения, мы можем быть заинтересованы как в ускорении прохождения химических процессов, например, при строительстве дорог, так и в максимальном их замедлении, в случае коррозии металлов. Производственные же процессы, как правило, стараются проводить при оптимальных значениях скоростей. **Таким образом, без знания основных законов химической кинетики невозможно создавать химическую аппаратуру и научно обоснованно управлять химическими реакциями и отдельным их стадиями.**

Понятие скорость характеризуется изменением, какой либо, величины в единицу времени. Чтобы определить скорость химической реакции, необходимо отметить количество реагирующего вещества в данном реакционном пространстве (c_1) в данный момент времени (τ_1), а затем, через определенный промежуток времени ($\Delta\tau$), определить, на какую величину изменилось это количество вещества (Δc).

Таким образом,

$\Delta c = c_2 - c_1$ - изменение количества реагирующего вещества от c_1 до c_2 за промежуток времени от τ_1 до τ_2 , который определяется значением $\Delta\tau = \tau_2 - \tau_1$, где τ_2 - конечное время, c_2 - конечная концентрация.

Отношение $\Delta c/\Delta \tau$ будет выражать среднюю скорость протекания химической реакции: $v_{\text{ср.}} = \Delta c/\Delta \tau$. Значение средней скорости будет тем точнее, чем меньший промежуток времени $\Delta \tau$ будет



выбран для расчета скорости. Истинное значение скорости химической реакции можно определить выражением

$$v = \lim_{\Delta \tau \rightarrow 0} \frac{\Delta c}{\Delta \tau}, \quad \text{которое}$$

представляет собой производную количества реагирующего вещества по времени. Полученная величина называется мгновенной скоростью, а сама производная может иметь знак “+” или “-” в зависимости от того, концентрация какого вещества стоит под знаком дифференциала: если скорость определяется относительно продуктов реакции - “+”, так как их количество возрастает, если относительно исходных веществ - “-”, так как их количество убывает.

Итак: скорость химической реакции характеризуется изменением концентрации реагирующих веществ в единицу времени.

Закон действующих масс - основной закон химической кинетики.

Химическая реакция, под которой понимают превращение веществ, является результатом столкновения частиц (атомов, мо-

лекул, ионов, радикалов и т.п.). Очевидно, что чем больше частиц содержится в данном реакционном объеме, тем чаще возможны их столкновения и тем более эти столкновения вероятны.

Если реакции происходят в жидкой среде, количества реагирующих (сталкивающихся) частиц могут быть выражены в различных единицах измерения и отнесены к общему объему или массе реакционной смеси. В любом случае, полученные соотношения представляют собой концентрацию реагирующих веществ. Чем выше концентрация частиц вещества, тем выше вероятность их столкновения и, следовательно, выше вероятность осуществления химической реакции между ними.

Пусть два вещества А и В реагируют друг с другом по схеме



где a , b , c и d - стехиометрические коэффициенты данного уравнения. Для образования веществ С и D, в соответствии со схемой, необходимо, чтобы в какой-то момент времени в какой-либо точке пространства одновременно произошло столкновение “ a ” частиц вещества А и “ b ” частиц вещества В.

Вероятность столкновения реагирующих веществ будет определяться вероятностями их одновременного появления в данной точке, а следовательно, она должна быть пропорциональна произведению этих вероятностей или произведению концентраций.

$$\bar{v} \sim \underbrace{[A] \cdot [A] \dots [A]}_a \cdot \underbrace{[B] \dots [B] \cdot [B]}_b = [A]^a \cdot [B]^b,$$

где \bar{v} - скорость прямой реакции, a и b - количество частиц A и B , соответственно, которые должны одновременно столкнуться для того, чтобы химическая реакция имела место. $[A]$, $[B]$ – равновесные концентрации исходных веществ A и B .

Аналогичное выражение можно вывести для прохождения обратной реакции:

$$\bar{v} \sim \underbrace{[C] \cdot [C] \dots [C]}_c \cdot \underbrace{[D] \dots [D] \cdot [D]}_d = [C]^c \cdot [D]^d,$$

где \bar{v} - скорость обратной реакции, c и d - количество частиц C и D , соответственно, которые должны одновременно столкнуться для того, чтобы химическая реакция имела место. $[C]$, $[D]$ - концентрации продуктов реакции C и D .

Полученные выражения количественно устанавливают основной закон химической кинетики. Поскольку в химических процессах мы чаще имеем дело с конкретными массами веществ, выведенная закономерность называется **законом действующих масс**. *Скорость химической реакции пропорциональна концентрациям реагирующих веществ, взятых в степенях, соответствующих их стехиометрическим коэффициентам.*

Для расчетных целей полученные выражения закона действующих масс преобразуются к виду:

$$\bar{v} = \bar{k} [A]^a \cdot [B]^b \text{ - для прямой реакции,}$$

$$\bar{v} = \bar{k} [C]^c \cdot [D]^d - \text{ для обратной реакции,}$$

где \bar{k} , \bar{k} - коэффициенты пропорциональности, соответственно, прямой и обратной реакций, называемые константами скоростей химических реакций. В общем случае, константа скорости зависит от термодинамических параметров, особенностей строения атомов и молекул, но не зависит от концентрации реагирующих веществ и времени. Последовательный учет всех факторов, которые влияют на константу скорости реакции, позволяет глубже понять ее смысл.

Всякая система самопроизвольно стремится к такому состоянию, в котором она обладает минимальным запасом энергии при данных условиях, такое состояние и называют **равновесным**.

Любое изменение расстояния между частицами выводит систему из равновесия и требует затрат энергии. Так, при сближении частиц, повышается энергия сил отталкивания, а при удалении частиц друг от друга – возрастает энергия сил кулоновского притяжения.

Общая энергия системы, которая соответствует энергии связи и есть **энтальпия образования данного вещества** при н.у. (ΔH_f°). В общем случае, энтальпия – это энергетический запас вещества или смесей веществ, при данных условиях.

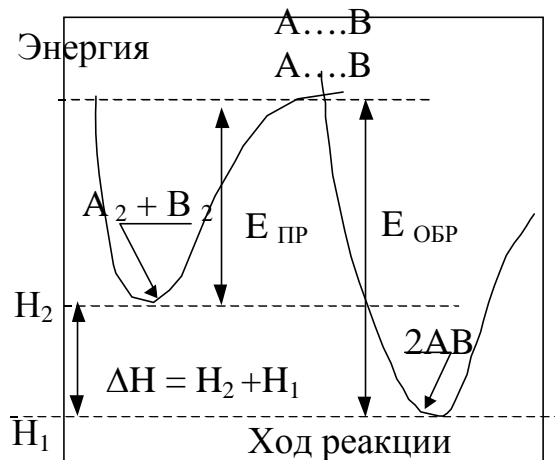
Момент сближения частиц характеризуется **переходным или активированным состоянием**.

Переходное состояние частицы неустойчиво и длится доли секунды. Это время необходимо частице для перехода в новое состояние равновесия. Если энергия молекулы АВ, определяемая, как энтальпия ее образования ($\Delta H_f^\circ_{AB}$), окажется меньше затраченной (E_A), состояние нового равновесия будет устойчивым и АВ будет существовать. В противном случае, переходное состояние вернется к исходному положению A_2 и B_2 и новое вещество не образуется.

Следовательно, для образования нового вещества исходные частицы сначала должны выйти из устойчивого исходного состояния, то есть повысить свою энергию на величину разности между суммарными энергиями их конечного и исходного состояний, то есть на *величину энергии активации (E_A)*. *Энергия активации* – это та минимальная энергия, которая необходима частицам для выведения их из равновесия и перехода в активное состояние.

Процесс образования продуктов реакции можно характеризовать изменением энтальпий исходного и конечного состояний с помощью графика. Пусть потенциальная энергия каждой системы: исходной, состоящей из молекул A_2 и B_2 , и конечной - $2AB$ описывается кривыми изменения суммарных потенциальных энергий.

Исходное состояние взаимодействующих молекул характеризуется определенным суммарным значением энтальпии образования H_2 , которое соответствует суммарной потенциальной энергии



данной системы. На образование переходного состояния (т.н. «*активированный комплекс*») требуется затрата энергии, равная величине энергии активации $E_A = E_{ПР}$ - для прямой реакции. В результате превращения, новое вещество АВ (продукт реакции), может обладать

более низким значением энтальпии H_1 , которое также соответствует его суммарной потенциальной энергии, поэтому изменение энтальпий исходного и конечного состояний (ΔH) называется энтальпией химической реакции и равно тепловому эффекту данной реакции с обратным знаком $\Delta H = - Q$.

Соответственно, если реакция обратима, как в большинстве производственных процессов, она может пойти в обратном направлении. В этом случае затраты энергии на образование активированного комплекса будут характеризоваться другой величиной энергии активации - $E_A = E_{ОБР}$, а изменение энтальпии равно по величине энтальпии прямой реакции, но обратно ей по знаку. По графику видно, что ΔH также можно рассчитать по разности величин энергий активации прямой и обратной реакций:

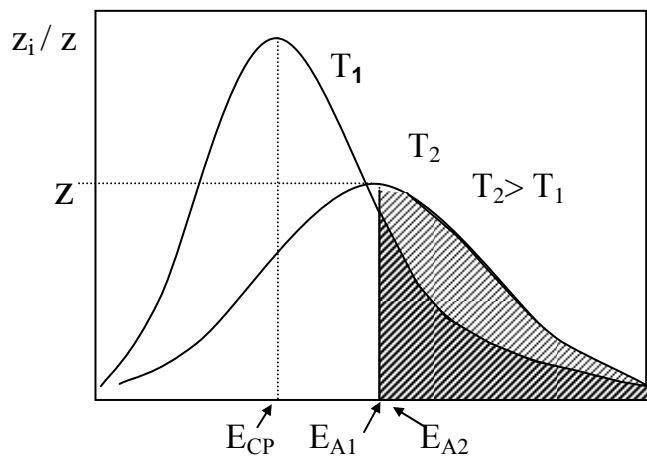
$$\Delta H = E_{ОБР} - E_{ПР}.$$

Влияние температуры на скорость химической реакции

впервые установил Вант-Гофф. **Правило Вант-Гоффа** гласит что, **при повышении температуры на каждые 10 ° скорость химической реакции возрастает в 2-4 раза.** Это правило не является строгим, но, с помощью теории Аррениуса, его справедливость впоследствии была доказана. $v_{t1}/v_{t2} = \gamma^{(t2-t1)/10}$, $k_{t+10}/k_t = \gamma \sim 2 - 4$, где γ - температурный коэффициент.

Данный закон выведен экспериментальным путем для небольшого интервала температур, но часто находит применение в технике. Так в химической кинетике доказывается, что не все частицы, участвующие в химической реакции, способны образовывать новые вещества.

ПРИМЕР. При образовании HJ из молекул H₂ и J₂, находящихся в газообразном состоянии при T = 700 К и P = 101,3 кПа, в 1 см³ за одну секунду может произойти 2·10²⁸ столкновений молекул. То есть реакция должна произойти мгновенно. Расчет скорости показывает, что теоретически, скорость реакции должна соответствовать образованию 1,11·10¹¹ моль вещества в 1 см³ за 1



секунду. Реально же она протекает в 0,9·10¹⁴ раз медленнее.

Согласно распределению **Максвелла – Больцмана**, все частицы, находящиеся в реакционном пространстве, распределяются по энергиям в соот-

ветствии с графиком.

Пусть z_i - число частиц с заданным значением энергии, а z_i/z - доля частиц с заданным значением энергии от общего количества частиц; T_1, T_2 - температура реакции, К, где $T_1 < T_2$; E_{cp}^1 и E_{cp}^2 - средние значения энергии частиц при данных значениях T_i , которым соответствует наибольшая доля реагирующих частиц.

На кривой распределения энергий частиц, участвующих в реакции имеется максимум, которым обладает значительная доля молекул. Вероятность достижения молекулами энергии, превышающей значение E_A , невелика при низких значениях температур (T_1) и рассчитывается как отношение доли молекул, имеющих энергию активации z° к общему числу частиц z .

Заштрихованная область соответствует доле частиц, обладающих энергией, не меньшей, чем энергия активации. Данные графика свидетельствуют о том, что при низких температурах доля частиц, обладающих энергией, превышающей энергию активации незначительна, а при повышении температуры величина средней энергии частиц может достигать значения энергии активации.

Одно из важных положений химической кинетики состоит в том, что в химической реакции могут принять участие только активные частицы, то есть те, которые обладают энергией, превышающей значение энергии активации. Остальные же в реакцию не вступают. Закон Максвелла-Больцмана позволяет рассчитать количество активных частиц: $z^\circ = z \cdot \exp(-E_A/RT)$.

С повышением температуры число активных частиц возрастает, а следовательно, число активных столкновений, приводящих к химической реакции, увеличивается, поэтому скорость ее также возрастает. Причем данное правило характерно как для скорости прямой, так и для скорости обратной химических реакций.

Энергия активации – это энергетический барьер, который должны преодолеть частицы для образования новых веществ. Чем выше величина этого барьера, тем труднее его преодолеть, тем выше требуется поднять температуру реакции.

Способность к осуществлению многих химических реакций зависит от величины энергетического барьера. Для образования новых соединений атомы или молекулы должны преодолеть этот энергетический барьер называемый энергией активации. Величина ее зависит от особенностей строения самих веществ и внешних термодинамических факторов.

ПРИМЕР. Не происходит образования молекулы воды из водорода и кислорода, самовозгорания древесины на воздухе при нормальной температуре (или окисления целлюлозы до углекислого газа и воды) и т.п.

При комнатной температуре обычно происходят лишь те реакции, энергия активации которых не превышает значений 60 - 105 кДж /мол. Если значение $E_A < 60$ кДж /моль, скорость реакций чрезвычайно высока, если же $E_A < 105$ кДж /моль - реакция при комнатной температуре крайне замедлена, при $E_A > 150$ кДж /моль - реакция маловероятна.

Поскольку $v \sim [A] \cdot [B]$, а коэффициентом пропорциональности является k , то именно она и должна учитывать долю активных столкновений частиц, приводящих к химическому взаимодействию.

$k = f(z^\circ)$, то есть: $k = P \cdot z \cdot e^{-E_A / RT}$, где $P \cdot z = k_0$ – коэффициент пропорциональности, постоянная Аррениуса. $k = k_0 \cdot e^{-E_A / RT}$

Данное уравнение носит название уравнения Аррениуса. Величина z° входит в значение константы скорости химической реакции, определяя ее зависимость от температуры для прямой и обратной реакции, соответственно в виде:

$$\bar{k} = \bar{k}_0 \cdot e^{-\bar{E}_A / RT}; \quad \bar{k} = \bar{k}_0 \cdot e^{-\bar{E}_A / RT}$$

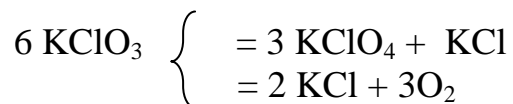
Для осуществления химических реакций, энергия активации которых превышает указанное значение, требуется увеличение кинетической энергии реагирующих частиц либо изменение схемы технологического процесса. Первое осуществляется, как правило, путем изменения термодинамических параметров: T , P , V или концентрации, второе – путем введения веществ, ускоряющих химические реакции – *катализаторов* или тормозящих нежелательные процессы – *ингибиторов*.

Типы химических реакций

Все типы химических реакций можно подразделить на **простые и сложные**. К простым - относят реакции, в которых проис-

ходит обычное столкновение молекул, приводящее к образованию нового вещества. Сложные подразделяются на:

- **параллельные**, идущие в одну сторону, но протекающие одновременно (реакция разложения бертолетовой):



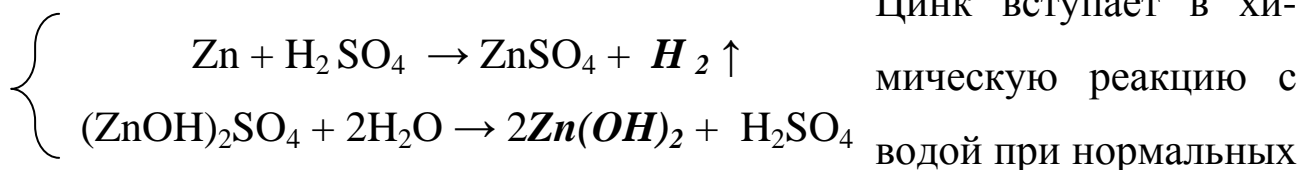
- **последовательные**, где одна реакция, предшествует другой (реакции, лежащие в основе выплавки стали):



- **сопряженные**, в которых одна реакция идет только в присутствии другой: основная реакция $\text{Zn} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Zn(OH)}_2 + \text{H}_2 \uparrow$



механизм протекания реакции:



Цинк вступает в химическую реакцию с водой при нормальных

условиях, только в присутствии соли сульфата цинка, поскольку, в результате гидролиза, образуется серная кислота, которая взаимодействует с активным металлом, вытесняя из нее водород.

- **обратимые**, идущие как в прямом, так и в обратном направлении: $2\text{ZnSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow (\text{ZnOH})_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ – гидролиз.

Обратимые реакции относят к особому типу химических реакций, поскольку в условиях промышленного производства в замкнутой системе, практически не существует необратимых процессов.

Понятие обратимости тесно связано с учением о равновесных химических процессах.

При решении задач, следует учесть, что $C_{\text{исх}} = [C] + \Delta C$, где $C_{\text{исх}}$ – исходная концентрация вещества; $[C]$ – равновесная концентрация вещества; ΔC – концентрация прореагировавшего вещества или ее изменение во времени, соответственно, моль/л.

В начале реакции, ее продуктов еще нет, поэтому их концентрации равны 0. Изменение концентраций продуктов реакции при наступлении равновесия, численно равны равновесным концентрациям веществ.

ПРИМЕР. Дана реакция: $2\text{HCl} = \text{Cl}_2 + \text{H}_2$. Рассчитать равновесные концентрации компонентов, если $C_{\text{исх}}(\text{HCl}) = 0,5$, а прореагировало 0,1 моль/л.

Условие задачи:	Дано:	Рассчитать:	Дано:	ΔC для H ₂ и Cl ₂ определяется по соотношению компонентов в уравнении реакции
	Вступило в реакцию		Прореагировало	
	$C_{\text{исх}}$	$[C] = C_{\text{исх}} - \Delta C$	ΔC	
HCl	0,5	$0,5 - 0,1 = 0,4$	0,1	
H ₂	0	0,5	0,5	
Cl ₂	0	0,5	0,5	

Задания к разделу 7.2

1. Константа скорости реакции $2\text{A}_\Gamma + \text{B}_\Gamma \leftrightarrow \text{C}_\Gamma$ равна 0,8. $C_{\text{исх},\text{A}}$ и $C_{\text{исх},\text{B}}$ равны $2,5 \text{ моль/л}$ и $1,5 \text{ моль/л}$, соответственно. В результате реакции, при $\tau \neq 0$ [В] оказалась равной $0,5 \text{ моль/л}$. Вычислить, чему стала равна $[A]$ и $v_{\tau \neq 0}$.

2. В системе $2\text{NO}_\Gamma + \text{Cl}_{2\Gamma} \leftrightarrow 2\text{NOCl}_\Gamma$ $C_{\text{ИСХ}} \text{NO}$ и Cl_2 равны $0,4 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$ и $0,3 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$, соответственно. Во сколько раз изменится скорость реакции по сравнению с начальной, в тот момент, когда успеет прореагировать 50% NO ?
3. Скорость химической реакции $2\text{NO}_\Gamma + \text{O}_{2\Gamma} \leftrightarrow 2\text{NO}_{2\Gamma}$ при $C_{\text{ИСХ}} \text{NO} = 0,3 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$ и $\text{O}_2 = 0,15 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$ равна $1,2 \cdot 10^{-3} \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}}$. Найти значение k скорости реакции.
4. При 508°C k скорости реакции $\text{H}_2 + \text{J}_2 \leftrightarrow 2\text{HJ}$ равна $0,16$, $C_{\text{ИСХ}} \text{H}_2$ и J_2 равны $0,04 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$ и $0,05 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$, соответственно. Определить v_0 реакции и скорость $v_{\tau \neq 0}$, когда $C_{\text{ИСХ}}$ водорода уменьшилась вдвое.
5. В сосуд емкостью 10 л ввели 3,2 г паров серы и 6,4 г O_2 . Во сколько раз скорость химической реакции $\text{S}_\Gamma + \text{O}_{2\Gamma} \rightarrow \text{SO}_{2\Gamma}$ в начальный момент будет отличаться от скорости этой же реакции в момент, когда прореагировало 20 % серы?
6. Во сколько раз необходимо увеличить C_A , чтобы при уменьшении C_B в 4 раза скорость реакции $2\text{A}_\Gamma + \text{B}_\Gamma \leftrightarrow \text{C}_\Gamma$ не изменилась?
7. Константа скорости реакции $\text{N}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{NO}$ равна $0,8$. $C_{\text{ИСХ}} (\frac{\text{моль}}{\text{л}})$, $\text{N}_2 = 0,049$, $C_{\text{ИСХ}} \text{O}_2 = 0,01$. Определить их концентрацию в момент ($\tau \neq 0$), когда образовалось $0,005 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$ NO , и v_0 и $v_{\tau \neq 0}$.
8. Реакция идет по уравнению $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$. Концентрации исходных веществ были: $\text{NO} = 0,03 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$, $\text{O}_2 = 0,05 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$. Как изменится скорость реакции, если увеличить концентрацию O_2 до $0,1 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$ и концентрацию NO до $0,06 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$?
9. Окисление серы и оксида серы(IV) идут по уравнениям: $\text{S}_\text{K} + \text{O}_{2\Gamma} \leftrightarrow \text{SO}_{2\Gamma}$; $2\text{SO}_{2\Gamma} + \text{O}_{2\Gamma} \leftrightarrow 2\text{SO}_{3\Gamma}$. Как изменятся скорости этих реакций, если объемы каждой из систем уменьшить в 4 раза.
10. Реакция между веществами А и В протекает по уравнению $2\text{A} + \text{B} \leftrightarrow \text{C}$, концентрация вещества А равна $6 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$, а вещества В – $5 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$. Константа скорости реакции равна $0,5$. Вычислить скорость химической реакции в начальный момент и в момент, когда в реакционной смеси останется 45 %

вещества В.

11. Константа скорости реакции $A_{\Gamma} + 2B_{\Gamma} \leftrightarrow 3C_{\Gamma}$ равна $0,6 \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Начальные концентрации А и В равны $1,0 \text{ моль/л}$ и $3,0 \text{ моль/л}$, соответственно. В результате реакции концентрация вещества В уменьшилась на $0,8 \text{ моль/л}$. Вычислить, чему стала равна концентрация вещества А и скорость реакции $v_{\tau \neq 0}$.
12. Начальные концентрации веществ в реакции $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}_{\Gamma} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ были равны (моль/л): $\text{CO} = 0,5$; $\text{H}_2\text{O}_{\Gamma} = 0,6$; $\text{CO}_2 = 0,4$; $\text{H}_2 = 0$. Вычислить концентрации всех веществ после того, как прореагировало 60 % H_2O и скорости прямой реакции $v_{\tau=0}$ и $v_{\tau \neq 0}$, если $\bar{k} = 0,2$.
13. В процессе реакции $3A + 4B \leftrightarrow C$ концентрация вещества А уменьшилась на $0,06 \text{ моль/л}$. Как изменились концентрации веществ В и С? Рассчитать скорости прямой реакции $v_{\tau=0}$ и $v_{\tau \neq 0}$, если $C_{0,A}$ и $C_{0,B}$ были равны $2,5 \text{ моль/л}$ и $4,5 \text{ моль/л}$, соответственно, а $\bar{k} = 0,3$.
14. $C_{\text{ИСХ}}$ (моль/л) реагентов N_2 и H_2 равны 1,2 и 2,2, соответственно. Определить концентрации N_2 и H_2 в момент достижения продукта реакции NH_3 концентрации $0,4 \text{ моль/л}$? Рассчитать скорости прямой реакции $v_{\tau=0}$ и $v_{\tau \neq 0}$, если $\bar{k} = 0,4$.
15. Рассчитать скорости прямой реакции $\text{CO}_{\Gamma} + \text{H}_2\text{O}_{\Gamma} \leftrightarrow \text{H}_2_{\Gamma} + \text{CO}_2_{\Gamma}$ $v_{\tau,1}$ и $v_{\tau,2}$, если $\bar{k} = 0,4$. В при τ_1 концентрации (моль/л) веществ равны: $\text{CO} = 0,24$; $\text{H}_2\text{O}_{\Gamma} = 0,4$; $\text{CO}_2 = 0,3$; $\text{H}_2 = 0,1$. Вычислить концентрации всех веществ в реакции после того (τ_2), как прореагировало 40 % CO .
16. Рассчитать $v_{\tau,1}$ и $v_{\tau,2}$ прямой реакции $\text{H}_2 + \text{J}_2 \leftrightarrow 2\text{HJ}$, если $\bar{k} = 0,4$. В момент времени τ_1 C (моль/л) были: $\text{H}_2 - 0,049$; $\text{J}_2 - 0,024$ и $\text{HJ} - 0,01$. Найти концентрации всех участвующих в реакции веществ при τ_2 , когда концентрация водорода уменьшится на $0,012 \text{ моль/л}$.
17. При некоторой температуре константа скорости (\bar{k}) реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 \leftrightarrow 2\text{HI}$ равна 0,16. Начальные концентрации $\text{H}_2 - 0,04 \text{ моль/л}$; $\text{I}_2 - 0,05 \text{ моль/л}$. Определить начальную скорость реакции и скорость в момент, когда концентрация водорода

- уменьшилась вдвое.
18. Для реакции $2\text{NO}_\Gamma + \text{Cl}_{2\Gamma} \leftrightarrow 2\text{NOCl}_\Gamma$ начальные концентрации NO и Cl_2 равны $0,4 \text{ моль/л}$ и $0,4 \text{ моль/л}$, соответственно. Во сколько раз по сравнению с начальной изменится скорость реакции в тот момент, когда успеет прореагировать половина оксида азота?
 19. Скорость образования HI из H_2 и J_2 при $443 \text{ }^\circ\text{C}$ равна $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}\cdot\text{с}$, когда $[\text{H}_2] = [\text{J}_2] = 1 \text{ моль/л}$. Скорость распада HI при той же температуре и при $[\text{HI}] = 1 \text{ моль/л}$ равна $3,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}\cdot\text{с}$. Вычислить K равновесное при данной температуре.
 20. Средняя скорость реакции $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \leftrightarrow 2\text{HCl}$ $0,04 \text{ моль/л}\cdot\text{с}$. Каковы концентрации H_2 и Cl_2 через 20 с после начала реакции, если их начальные концентрации были 2 моль/л и 3 моль/л , соответственно?
 21. Во сколько раз следует увеличить концентрацию окиси углерода(II) в системе $2\text{CO}_\Gamma \leftrightarrow \text{CO}_{2\Gamma} + \text{C}_{\text{ТВ}}$, чтобы скорость реакции увеличилась в 4 раза?
 22. Рассчитать для $2\text{CO}_\Gamma + \text{O}_{2\Gamma} \leftrightarrow 2\text{CO}_{2\Gamma}$ значение константы скорости реакции, если при концентрации веществ CO и O_2 , равных, соответственно $0,02 \text{ моль/л}$ и $0,0065 \text{ моль/л}$, скорость реакции равна $6 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}\cdot\text{с}$.
 23. Для прямой реакции $2\text{A}_\Gamma + \text{B}_\Gamma \leftrightarrow 2\text{C}_\Gamma$ $k = 0,8 \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Начальные концентрации (моль/л) $C_{0,\text{A}} = 0,3$ и $C_{0,\text{B}} = 0,5$. В результате реакции концентрация вещества A уменьшилась на $0,1 \text{ моль}$. Вычислить скорости реакции v_0 и $v_{\tau \neq 0}$.
 24. Реакция идет по уравнению $4\text{NH}_{3\Gamma} + 5\text{O}_{2\Gamma} \leftrightarrow 4\text{NO}_\Gamma + 6\text{H}_2\text{O}_{\text{пар}}$. Как изменить скорость прямой реакции, если увеличить давление в 2 раза?
 25. Во сколько раз изменится скорость реакции $2\text{CO}_\Gamma + \text{O}_{2\Gamma} \leftrightarrow 2\text{CO}_{2\Gamma}$, если концентрацию CO увеличить в 2 раза, а концентрацию вещества O_2 уменьшить в 2 раза?
 26. Для прямой гомогенной реакции $\text{A}_\Gamma + 2\text{B}_\Gamma \leftrightarrow \text{C}_\Gamma$ $k = 0,3 \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Начальные концентрации (моль/л) $C_{0,\text{A}} = 2$ и $C_{0,\text{B}} = 2,5$. В результате реакции концентрация вещества B оказалась

- равной $0,5 \text{ моль/л}$. Вычислить скорости реакции v_0 и $v_{\tau \neq 0}$.
27. В системе $2\text{NO}_{\Gamma} + \text{Cl}_{2\Gamma} \leftrightarrow 2\text{NOCl}_{\Gamma}$ начальные концентрации NO и Cl_2 равны $0,2 \text{ моль/л}$ и $0,2 \text{ моль/л}$, соответственно. Во сколько раз изменится скорость реакции по сравнению с начальной в тот момент, когда успеет прореагировать половина оксида азота?
 28. В сосуд емкостью $1,25 \text{ л}$ ввели $0,4 \text{ г}$ паров серы и $0,8 \text{ г}$ O_2 . Во сколько раз скорость химической реакции $\text{S}_{\Gamma} + \text{O}_{2\Gamma} \rightarrow \text{SO}_{2\Gamma}$ в начальный момент будет отличаться от скорости в момент, когда прореагировало 20% серы?
 29. Реакция между веществами A и B протекает по уравнению $2\text{A} + \text{B} \leftrightarrow \text{C}$. Константа скорости реакции равна $0,3$. Вычислить скорости химической реакции в начальный момент, когда концентрации вещества A равна 3 моль/л , а вещества $\text{B} - 2 \text{ моль/л}$, и в момент, когда в реакционной смеси останется 60% вещества B .
 30. В процессе реакции $3\text{A} + 4\text{B} \leftrightarrow \text{C}$ концентрация вещества A уменьшилась на $0,1 \text{ моль/л}$. Как при этом изменились концентрации веществ B и C ? Рассчитать скорости прямой реакции $v_{\tau=0}$ и $v_{\tau \neq 0}$, если $C_{0,\text{A}}$ и $C_{0,\text{B}}$ были равны $2,0 \text{ моль/л}$ и $3,0 \text{ моль/л}$, соответственно, а $\bar{k} = 0,2$.
 31. Начальные концентрации (моль/л) реагентов N_2 и H_2 равны $1,0$ и $2,0$, соответственно. Чему равны концентрации азота и водорода в момент достижения продуктом реакции NH_3 концентрации $0,2 \text{ моль/л}$? Рассчитать скорости прямой реакции $v_{\tau=0}$ и $v_{\tau \neq 0}$, если $\bar{k} = 0,3$.
 32. Рассчитать скорости прямой реакции $\text{CO}_{\Gamma} + \text{H}_2\text{O}_{\Gamma} \leftrightarrow \text{H}_2_{\Gamma} + \text{CO}_{2\Gamma}$ $v_{\tau,1}$ и $v_{\tau,2}$, если $\bar{k} = 0,3$. В некоторый момент времени (τ_1) концентрации (моль/л) веществ равны: $\text{CO} = 0,3$; $\text{H}_2\text{O}_{\Gamma} = 0,5$; $\text{CO}_2 = 0,1$; $\text{H}_2 = 0,2$. Вычислить концентрации всех веществ в реакции после того (τ_2), как прореагировало 20% CO .
 33. Для реакции $2\text{NO}_{\Gamma} + \text{Cl}_{2\Gamma} \leftrightarrow 2\text{NOCl}_{\Gamma}$ начальные концентрации NO и Cl_2 равны $0,2 \text{ моль/л}$ и $0,3 \text{ моль/л}$, соответственно. Во сколько раз по сравнению с начальной изменится скорость

реакции в тот момент, когда успеет прореагировать 30 % оксида азота?

34. Константа скорости реакции $2A_{\Gamma} + B_{\Gamma} \leftrightarrow 2C_{\Gamma}$ равна $0,4 \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. $C_{0,A} = 0,2$ и $C_{0,B} = 0,4$. В результате реакции концентрация вещества В уменьшилась на 0,1 моль. Вычислить скорости реакции v_0 и $v_{\tau \neq 0}$.
35. Константа скорости реакции $2A_{\Gamma} + 3B_{\Gamma} \leftrightarrow C_{\Gamma}$ равна $0,8 \text{ л}^4 \cdot \text{моль}^{-4} \cdot \text{с}^{-1}$. Начальные концентрации $C_{0,A}$ и $C_{0,B}$ равны $1,0 \text{ моль/л}$ и $1,5 \text{ моль/л}$, соответственно. В результате реакции в момент времени $\tau \neq 0$ концентрация вещества В оказалась равной $1,0 \text{ моль/л}$. Вычислить, чему стала равна концентрация вещества А и скорость реакции $v_{\tau \neq 0}$.
36. Константа скорости реакции $3H_2 + N_2 \leftrightarrow 2NH_3$ равна $0,16 \text{ л}^3 \cdot \text{моль}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$, начальные концентрации H_2 и N_2 равны $0,09 \text{ моль/л}$ и $0,03 \text{ моль/л}$, соответственно. Определить начальную скорость (v_0) реакции и скорость ($v_{\tau \neq 0}$), когда концентрация водорода уменьшилась на 20 %.
37. В сосуд емкостью 15 л ввели 4,8 г паров серы и 9,6 г O_2 . Во сколько раз скорость химической реакции $S_{\Gamma} + O_{2\Gamma} \rightarrow SO_{2\Gamma}$ в начальный момент будет отличаться от скорости этой же реакции в момент, когда прореагировало 20 % серы?
38. Константа скорости реакции $N_2 + O_2 \leftrightarrow 2NO$ равна $0,4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. $C_{\text{исх}} (\text{моль/л})$ $C_{0,N_2} = 0,08$, $C_{0,O_2} = 0,02$. Определить концентрацию этих веществ в момент ($\tau \neq 0$), когда образовалось $0,01 \text{ моль/л}$ NO , и скорости (v_0 и $v_{\tau \neq 0}$) реакции.
39. Реакция между веществами А и В протекает по уравнению $2A + B \leftrightarrow C$, начальные концентрации (моль/л) $C_{0,A} = 3$, а $C_{0,B} = 2$. Константа скорости реакции равна $0,5 \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Вычислить скорости реакции в начальный момент и в момент, когда в реакционной смеси останется 30 % от исходного количества вещества В.
40. Начальные концентрации (моль/л) реагентов N_2 и H_2 равны 0,6 и 1,1, соответственно. Чему равны концентрации азота и водорода в момент достижения продуктом реакции NH_3 кон-

центрации $0,2 \text{ моль/л}$? Рассчитать скорости прямой реакции $v_{\tau=0}$ и $v_{\tau \neq 0}$, если $\bar{k} = 0,4$.

41. Для реакции $2\text{NO}_\Gamma + \text{Cl}_{2\Gamma} \leftrightarrow 2\text{NOCl}_\Gamma$ начальные концентрации NO и Cl_2 равны $0,3 \text{ моль/л}$ и $0,2 \text{ моль/л}$, соответственно. Во сколько раз по сравнению с начальной изменится скорость реакции в тот момент, когда успеет прореагировать 40 % оксида азота?
42. Константа скорости реакции $2\text{A}_\Gamma + 3\text{B}_\Gamma \leftrightarrow \text{C}_\Gamma$ равна $0,8 \text{ л}^4 \cdot \text{моль}^{-4} \cdot \text{с}^{-1}$. Концентрации $C_{0,\text{A}}$ и $C_{0,\text{B}}$ равны $0,1$ и $0,3 \text{ моль/л}$, соответственно. В результате реакции в момент времени $\tau \neq 0$ концентрация вещества B уменьшилась на $0,1$ моль. Вычислить, чему стала равна концентрация вещества A и скорости реакции $v_{\tau=0}$ и $v_{\tau \neq 0}$.
43. Известно, что константа скорости реакции первого порядка имеет следующие значения: при $T_1 = 280 \text{ К}$ $K_1 = 1 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, а при $T_2 = 390 \text{ К}$ $K_2 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Определить во сколько раз изменится скорость при повышении температуры от 280 К до 290 К . Соблюдается ли правило Вант-Гоффа?
44. Определить значение k реакции $\text{A} \leftrightarrow \text{B} + \text{C}$ при 700 К , если $K_0 = 1,6 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$, $E_A = 249 \text{ кДж/моль}$. При какой T скорость реакции будет в 2 раза больше, чем при 700 К ?
45. Во сколько раз изменится скорость реакции при увеличении T от 1000 до 1010 К , если $E_A = 581,6 \text{ кДж/моль}$? Можно ли сказать, что для данного процесса выполняется правило Вант-Гоффа?
46. Определить константу скорости реакции: $\text{N}_2\text{O}_4 \leftrightarrow 2\text{NO}_2$ при 27°C , если $K_0 = 10^{16} \text{ с}^{-1}$, $E_A = 54,4 \text{ кДж/моль}$. Во сколько раз увеличится скорость реакции при повышении t от 27°C до 1027°C ?
47. Какой должна быть E_A , чтобы скорость реакции увеличилась в 4 раза при возрастании t на 10^0 в интервале температур: а) около 300 К ; б) около 1000 К ?
48. Определить константы скорости реакции $\text{H}_2 + \text{J}_2 \leftrightarrow 2\text{HJ}$ при 862 К и 718 К , если $K_0 = 1,6 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$, $E_A = 39,45 \text{ кДж/моль}$.
49. Определить E_A процесса $\text{N}_2\text{O}_5 \leftrightarrow 2\text{NO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$, если извест-

но, что при изменении t от $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ скорость реакции увеличилась в 200 раз.

50. При $t = 27\text{ }^{\circ}\text{C}$ протекает реакция $A + B \rightarrow C$, энергия активации которой равна 45 кДж/моль , $K_0 = 1 \cdot 10^{16}\text{ с}^{-1}$. Во сколько раз увеличится скорость реакции при $t = 127\text{ }^{\circ}\text{C}$?
51. Какова скорость реакции $N_2O_4 \leftrightarrow 2NO_2$ при $227\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлении 380 мм.рт.ст. , если $K_0 = 10^{15}\text{ с}^{-1}$, $E_A = 58,6\text{ кДж/моль}$?
52. Во сколько раз увеличится скорость процесса $A + B \rightarrow AB$ при повышении температуры от 400 К до 500 К , если $K_0 = 1 \cdot 10^{14}\text{ с}^{-1}$, $E_A = 22,88\text{ кДж/моль}$?
53. Какой должна быть энергия активации, чтобы скорость реакции увеличилась в 3 раза при возрастании температуры на 10 градусов: а) в интервале около 300 К ; б) в интервале около 900 К ?
54. По правилу Вант-Гоффа скорость некоторой химической реакции удваивается при повышении температуры на 10 градусов. Определить E_A реакции, для которой это утверждение выполняется в интервале около 300 К .
55. Во сколько раз возрастает скорость реакции $A \rightarrow B + C$ при увеличении температуры на 10 градусов, если известно, что начальная температура 800 К , а $E_A = 250\text{ кДж/моль}$? Соблюдается ли здесь правило Вант-Гоффа?
56. На сколько нужно повысить температуру, чтобы скорость реакции возросла в 100 раз? $\gamma = 2$.
57. Чему равен температурный коэффициент скорости реакции, если при увеличении температуры на 40 градусов скорость возросла в 15 раз?
58. При 393 К реакция заканчивается за 20 мин. За какое время эта реакция закончится при 443 К , если температурный коэффициент реакции равен 2 ?
59. Чему равна энергия активации реакции, если при повышении T от 290 К до 300 К скорость увеличилась в 2 раза?
60. При 353 К реакция заканчивается за 20 сек. Сколько времени будет длиться та же реакция при 293 К , если температурный коэффициент равен 2 ?

61. Температурный коэффициент скорости прямой реакции $2\text{HI} \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$ равен 2. Вычислить константу скорости этой реакции при 670 К, если при 650 К константа скорости равна $9 \cdot 10^{-5} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.
62. Константа скорости некоторой реакции равна $1 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ при 273 К, а при 303 К $6 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Рассчитайте температурный коэффициент скорости реакции.
63. При 373 К некоторая реакция заканчивается за 10 минут. Принимая температурный коэффициент скорости реакции равным 2, рассчитать, через какое время заканчивается эта реакция, если проводить ее: а) при 573 К; б) при 300 К ?
64. Чему равна энергия активации реакции, если при повышении T от 290 К до 300 К скорость увеличилась в 2 раза?
65. Вычислить энергию активации реакции $2\text{NO}_{2\Gamma} \leftrightarrow 2\text{NO}_{\Gamma} + \text{O}_{2\Gamma}$, если константы скорости этой реакции при 600 К и 640 К соответственно равны $64 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и $407 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.
66. Энергия активации реакции $\text{N}_2\text{O}_{5\Gamma} \leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_{4\Gamma} + \frac{1}{2} \text{O}_{2\Gamma}$ равна $103 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$. Константа скорости этой реакции при 298 К равна $2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Вычислить константу скорости этой реакции при 288 К.
67. Вычислить E_A и константу скорости реакции $\text{CO}_{\Gamma} + \text{H}_2\text{O}_{\text{пар}} \leftrightarrow \text{CO}_{2\Gamma} + \text{H}_{2\Gamma}$ при 303 К, если константы скорости этой реакции при 288 К и 313 К соответственно равны $3 \cdot 10^{-4} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и $8 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.
68. Энергия активации реакции $\text{NO}_{\Gamma} + \text{O}_{3\Gamma} \leftrightarrow \text{NO}_{2\Gamma} + \text{O}_{2\Gamma}$ равна $10 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$. Во сколько раз изменится скорость этой реакции при повышении температуры от 300 К до 310 К?;
69. Константы скорости некоторой реакции при 303 К и 306 К соответственно равны $2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ и $4 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Рассчитайте энергию активации этой реакции.
70. Энергия активации реакции $2\text{HI}_{\Gamma} \leftrightarrow \text{H}_{2\Gamma} + \text{I}_{2\Gamma}$ равна $186 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$. Рассчитайте константу скорости реакции при 700 К, если константа скорости этой реакции при 456 К равна $9,4 \cdot 10^{-7} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.
71. Каково значение E_A некоторой реакции, скорость которой при 300 К в 10 раз больше, чем при 280 К?

72. Во сколько раз увеличится скорость реакции, протекающей при 298 К, если энергию активации уменьшить на 4 кДж/моль ?
73. Константа скорости некоторой реакции, выраженная в условных единицах, равна 8,5 при температуре 500 К и 400 при 550 К. Рассчитайте энергию активации и константу скорости реакции при 600 К.
74. Константа скорости некоторой реакции, выраженная в условных единицах, равна 7,5 при температуре 600 К и 450 при 650 К. Рассчитайте энергию активации и константу скорости реакции при 700 К.
75. $k = 3 \cdot 10^{-2} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ при температуре 20 °С и $4 \cdot 10^{-1} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ при 50 °С. Рассчитайте энергию активации и константу скорости реакции при 30 °С.
76. При 10 °С реакция заканчивается за 95 с, а при 20 °С – за 60 с. Рассчитайте энергию активации.
77. При 37 °С реакция заканчивается за 150 с, а при 47 °С – за 60 с. Рассчитайте энергию активации.
78. При 7 °С реакция заканчивается за 120 с, а при 27 °С – за 60 с. Рассчитайте энергию активации.
79. Во сколько раз возрастет скорость реакции при повышении температуры с 30 °С до 50 °С, если энергия активации равна $125,5 \text{ кДж/моль}$.
80. Во сколько раз возрастет v реакции при повышении температуры с 27°С до 47°С, если E_A равна $83,7 \text{ кДж/моль}$.
81. Во сколько раз увеличится константа скорости реакции при повышении температуры от 300 К до 400 К, если $E_A = 111 \text{ кДж/моль}$? Можно ли сказать, что для данного процесса выполняется правило Вант-Гоффа?
82. Определите энергию активации реакции, константа скорости которой увеличилась в 10^5 раз при повышении температуры от 330 К до 400 К.
83. Константа скорости некоторой реакции, выраженная в условных единицах, равна 6,5 при температуре 400 К и 300 при 450 К. Рассчитайте энергию активации и константу скорости реакции при 500 К.

84. Константа скорости некоторой реакции, выраженная в условных единицах, равна 0,1 при температуре 25 °С и 0,6 при 35 °С. Рассчитайте энергию активации и константу скорости реакции при 70 °С.

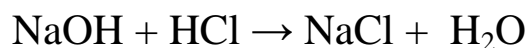
7.3. Химическое равновесие

Все химические процессы можно подразделить на обратимые, если они протекают в гомогенной среде или в *закрытой системе*¹, и необратимые, если они гетерогенны и происходят в *открытой системе*. Однако в промышленных реакторах это деление весьма условно, так как большинство реакторов является закрытыми системами, в которых продукты реакции сравнительно долгое время вынуждены находиться вместе в одном сосуде. Теоретически, продукты реакции могут снова вступать в реакцию с образованием исходных веществ, поэтому абсолютно необратимых реакций не существует

Необратимыми называются процессы, скорость которых в прямом направлении намного превышает скорость обратной реакции. Такие реакции, при определенных условиях практически идут до конца. Факторами необратимости являются:

- выделение газа: $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2 \uparrow$
- образование осадка: $\text{AgNO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{AgCl} \downarrow + \text{HNO}_3$
- образование малодиссоциирующего соединения:

¹ *Закрытые системы* - системы, в которых отсутствует обмен массой с окружающей средой, но возможен обмен энергией.



Обратимыми называются химические реакции, которые могут идти как в прямом, так и обратном направлении, с близкими значениями скоростей. К ним относятся многие реакции, идущие в гомогенных средах (в газовой фазе, растворах и расплавах):

- реакции гидролиза: $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NaHCO}_3 + \text{NaOH}$
- реакции растворения: $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$
- некоторые реакции разложения: $\text{NH}_4\text{Cl} \leftrightarrow \text{NH}_3 + \text{HCl}$

Константа равновесия химической реакции

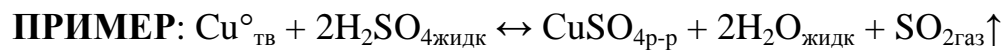
Если какая-либо химическая реакция: $a A + b B \leftrightarrow c C + d D$ протекает в условиях закрытой системы, происходит постепенное накопление продуктов реакции в данном объеме реакционного пространства. В начале реакции, когда новых частиц мало, вероятность из взаимного столкновения невелика, а следовательно и скорость течения обратного процесса также невелика. С течением времени скорость прямой реакции замедляется, а обратной - возрастает. Если термодинамические условия процесса остаются постоянными, то через определенный момент времени скорости прямой и обратной реакций станут равными: $\bar{v} = \bar{v}$. Величины же констант скоростей (*интенсивность прямой и обратной реакций*) постоянны, но не равны друг другу: $\bar{k} \neq \bar{k}$.

Концентрации реагентов в состоянии равновесия называются ***равновесными концентрациями***. Равновесные концентрации мо-

гут быть выражены в моль/л, либо как парциальные давления (в случае газо-фазных реакций). Разделив обе части равенства $\vec{k}[A]^a \cdot [B]^b = \bar{k}[C]^c \cdot [D]^d$ на $\bar{k}[C]^c \cdot [D]^d$, получим отношение констант скоростей, то есть постоянную величину, которая называется **константой равновесия** – K : $K = \vec{k} / \bar{k}$.

В отличие от скорости реакции и ее константы, **константа равновесия 1)** не зависит от механизма протекания химического процесса. Константа равновесия 2) может быть рассчитана непосредственно из значений равновесных концентраций и определяется соотношением произведений равновесных концентраций реагентов, взятых в степенях, соответствующих стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции: $K = [C]^c \cdot [D]^d / [A]^a \cdot [B]^b$.

Константа равновесия 3) зависит от фазового состояния исходных веществ и продуктов реакции. Если химическая реакция протекает в гетерогенной газо-фазной среде, константа равновесия определяется лишь компонентами, находящимися в газообразном, жидком или твердом состоянии и не зависит от количества твердой фазы.



$$K = ([\text{CuSO}_{4\text{р-р}}] \cdot [\text{H}_2\text{O}_{\text{жидк}}]^2 [\text{SO}_{2\text{газ}}]) / [\text{H}_2\text{SO}_{4\text{жидк}}]^2$$

Константа равновесия 4) определяет условия смещения этого равновесия, а также полноту протекания химической реакции. Если значение $K = 1$, можно считать, что химическая реакция полностью обратима, поскольку продукты реакции и исходные вещества нахо-

дятся в эквимольных соотношениях, то есть в полном соответствии с уравнением реакции. Чем больше величина константы равновесия отклоняется от единицы, тем более необратимой является реакция.

ПРИМЕР: 1). Константа равновесия реакции диссоциации уксусной кислоты в водном растворе $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$ составляет $1,75 \cdot 10^{-5}$. Это означает, что продуктов реакции в растворе практически не существует, то есть равновесие сильно смещено в сторону исходных веществ. Иными словами, в водном растворе существуют не ионы, а молекулы кислоты. 2). Диссоциация HI в водном растворе протекает практически до конца, так как константа равновесия этой реакции : $\text{HI} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{I}^-$ составляет 10^{11} . При таком значении константы, можно считать, что вся кислота в водном растворе существует только в виде ионов.

Константа равновесия **5) характеризует состояние равновесия всего процесса.** Это означает, что поскольку при постоянных термодинамических параметрах *константа равновесия - величина постоянная*, изменение хотя бы одной из концентраций реагирующих веществ, необходимо влечет за собой изменение всех других равновесных концентраций, то есть приводит к сдвигу равновесия.

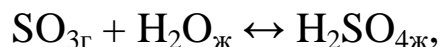
Состояние равновесия определяется только равенством скоростей прямой и обратной реакций, при этом сами значения скоростей могут быть сколь угодно большими или маленькими. Равновесие данной системы может длиться сколь угодно долго, пока существуют заданные термодинамические условия.

Существует принцип, согласно которому при изменении внешних условий, происходит сдвиг равновесия, называемый **принципом Ле Шателье**.

Если равновесная система подверглась внешнему воздействию, то реакция системы будет направлена на уменьшение этого воздействия.

1). Повышение давления сдвигает равновесие в сторону уменьшения объема газообразных продуктов (в сторону уменьшения числа молей газа) $\text{SO}_{3\text{г}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{ж}} \leftrightarrow \text{H}_2\text{SO}_{4\text{ж}}$,

2). Увеличение объема – снижает давление, следовательно, равновесие направлено на увеличение числа молей газа



3). Увеличение концентрации одного из веществ (например H_2O) сдвигает процесс в сторону его уменьшения $\text{SO}_{3\text{г}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{ж}} \leftrightarrow \text{H}_2\text{SO}_{4\text{ж}}$,

4). Изменение температуры химической реакции влияет на сдвиг равновесия обратимых процессов. Влияние температуры реакции на константу равновесия зависит от того, экзотермическим является процесс или эндотермическим.

В первом случае, при повышении температуры, реакция системы будет направлена в сторону уменьшения температуры, то есть в сторону эндотермической реакции.

Во втором случае, при повышении температуры, реакция системы будет направлена, также, в сторону уменьшения температуры, но в сторону экзотермической реакции.

ПРИМЕР. 1. $\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}} \rightarrow \text{охл.} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{\text{лед}}$, $\Delta H < 0$ (экзотермический процесс), поэтому $\uparrow T$ способствует обратной реакции.

2. $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CaO}$, $\Delta H > 0$ (эндотермический процесс), поэтому $\uparrow T$ смещает равновесие в сторону продуктов реакции.

Задания к разделу 7.3

1. При смешении А и В протекает реакция $2\text{A}_{\Gamma} + \text{B}_{\Gamma} \leftrightarrow 2\text{C}_{\Gamma} + \text{D}_{\Gamma}$. Через некоторое время после начала реакции наступило равновесие и концентрации (моль/л) веществ составили: $[\text{A}] = 2$; $[\text{B}] = 1$; $[\text{C}] = 1,6$. Вычислить $C_{\text{ИСХ}}$ А и В.
2. Константа равновесия реакции: $\text{FeO}_{\text{К}} + \text{CO}_{\Gamma} \leftrightarrow \text{Fe}_{\text{К}} + \text{CO}_{2\Gamma}$ при некоторой температуре равна 0,5. Найти равновесные концентрации СО и CO_2 , если начальные концентрации этих веществ составляли СО – $0,05 \text{ моль/л}$, CO_2 – $0,01 \text{ моль/л}$.
3. Равновесие реакции $\text{CO}_{\Gamma} + \text{H}_2\text{O}_{\Gamma} \leftrightarrow \text{H}_{2\Gamma} + \text{CO}_{2\Gamma}$ установилось при следующих концентрациях (моль/л): $[\text{CO}] = 1$, $[\text{H}_2\text{O}] = 4$, $[\text{H}_2] = 2$, $[\text{CO}_2] = 2$. Вычислить равновесные концентрации, устанавливающиеся в системе после повышения концентрации СО по сравнению с начальной в 3 раза. В какую сторону сместится равновесие?
4. $4\text{HCl}_{\Gamma} + \text{O}_{2\Gamma} \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}_{\Gamma} + 2\text{Cl}_{2\Gamma}$. Через некоторое время после начала реакции концентрации (моль/л) веществ стали: $[\text{HCl}] = 0,25$; $[\text{O}_2] = 0,2$; $[\text{Cl}_2] = 0,1$. Определить начальные концентрации исходных веществ.
5. В замкнутом сосуде протекает обратимый процесс диссоциации $\text{PCl}_5 \leftrightarrow \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$. Начальная концентрация PCl_5 равна $2,4 \text{ моль/л}$. Равновесие установилось после того, как

33,3% PCl_5 диссоциировало. Вычислить K равновесия.

6. Равновесие в системе $\text{H}_2 + \text{J}_2 \leftrightarrow 2\text{HJ}$ установилось при концентрациях $\text{H}_2 - 0,25 \text{ моль/л}$; $\text{J}_2 - 0,05 \text{ моль/л}$ и $\text{HJ} - 0,09 \text{ моль/л}$. Определить константу равновесия и начальные концентрации H_2 и J_2 .
7. Вычислить изменение ΔG^0_{T} в реакции димеризации оксида азота при температурах 0°C и 100°C . Определить K равновесия при температурах 0°C и 100°C . Реакция: $2\text{NO}_{2\Gamma} \leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_{4\Gamma}$.
8. Найти K реакции $2\text{NO}_{2\Gamma} \leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_{4\Gamma}$, если начальная концентрация N_2O_4 составляла $0,08 \text{ моль/л}$, а к моменту наступления равновесия продиссоциировало 50 % N_2O_4 .
9. Константа равновесия реакции $\text{A}_{\Gamma} + \text{B}_{\Gamma} \leftrightarrow \text{C}_{\Gamma} + \text{D}_{\Gamma}$ равна 1. Сколько процентов вещества А подвергнется превращению, если смешать 3 моль А и 5 моль В?
10. В реакции $\text{H}_{2\Gamma} + \frac{1}{2}\text{O}_{2\Gamma} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_{\Gamma}$ $\Delta G^0_{298} = -54,6 \text{ ккал/моль}$. Вычислить $K_{\text{равн}}$ при комнатной температуре.
11. Для реакции $\text{H}_{2\Gamma} + \text{Br}_{2\Gamma} \leftrightarrow 2\text{HBr}_{\Gamma}$ при некоторой температуре $K = 1$. Определить состав смеси (в процентах по объему) равновесной реакционной смеси, если исходная смесь состояла из 3 моль H_2 и 2 моль Br_2 .
12. $K_{\text{равн}}$ реакции $\text{A} + \text{B} \leftrightarrow \text{C} + \text{D}$ равна 1. Начальная концентрация А равна 2 моль/л . Сколько процентов вещества А подвергается превращению, если начальные концентрации В равны 2; 10; 20 моль/л ?
13. Для реакций $\text{PCl}_5 \leftrightarrow \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$; $\text{C}_2\text{H}_6 \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$ константы равновесия и начальные концентрации, соответственно, равны $K_{\text{C1}} = 5,45$; $C_{\text{исх}} = 0,74 \text{ моль/л}$; $K_{\text{C2}} = 2,45$; $C_{\text{исх}} = 1,65 \text{ моль/л}$. Рассчитать равновесные концентрации всех веществ.
14. Для гомогенной реакции, с заданными константой равновесия и начальной концентрацией реагентов, рассчитайте равновесные концентрации всех веществ:
 $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \leftrightarrow 2\text{HCl}$, $K_{\text{C}} = 0,27$ $C_{\text{исх}} = 0,64 \text{ моль/л}$.

15. Для реакции: $\text{H}_2 + \text{J}_2 \leftrightarrow 2\text{HJ}$ константа равновесия $K_C = 0,54$, начальные концентрации реагентов $C_{\text{исх}} = 0,37 \text{ моль/л}$. Рассчитайте равновесные концентрации всех веществ.
16. Для гомогенной реакции с заданными константой равновесия и начальной концентрацией реагентов рассчитайте равновесные концентрации всех веществ:
 $2\text{HBr} \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{Br}_2 \quad K_C = 0,36 \quad C_{\text{исх}} = 0,44 \text{ моль/л}$.
17. Для гомогенной реакции: $2\text{NO} \leftrightarrow \text{O}_2 + \text{N}_2$, $K_C = 0,29$, начальная концентрация реагентов $C_{\text{исх}} = 0,27 \text{ моль/л}$. Рассчитайте равновесные концентрации всех веществ.
18. Для реакции $\text{FeO}_K + \text{CO}_G \leftrightarrow \text{Fe}_K + \text{CO}_{2G}$ заданы константа равновесия и начальные концентрации газообразных реагентов, соответственно, $K_C = 13,64$; $C_{\text{исх}} = 2,05 \text{ моль/л}$. Рассчитать равновесные концентрации газообразных веществ.
19. Для реакции $\text{CoO}_K + \text{CO}_G \leftrightarrow \text{Co}_K + \text{CO}_{2G}$ заданы константа равновесия ($K_C = 18,67$) и начальная концентрация CO_G ($C_{\text{исх}} = 1,77 \text{ моль/л}$). Рассчитать равновесные концентрации газообразных веществ.
20. Для реакции $4\text{HCl}_G + \text{O}_{2G} \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}_G + 2\text{Cl}_{2G}$ определить константу равновесия, если начальные количества веществ были 2,4 моль HCl ; 1,2 моль O_2 , а к моменту наступления равновесия при $T = \text{const}$ осталось непрореагировавшим 0,8 моль HCl . Объем реактора равен 4 л.
21. Для реакции $\text{CH}_{4G} + \text{H}_2\text{O}_G \leftrightarrow \text{CO}_G + 3\text{H}_{2G}$ определите константу равновесия, если в начальный момент концентрация CH_4 была $0,05 \text{ моль/л}$, $\text{H}_2\text{O} - 0,04 \text{ моль/л}$, а к моменту равновесия прореагировало 50 % начального количества метана.
22. Для реакции $\text{CS}_{2G} + 3\text{O}_{2G} \leftrightarrow \text{CO}_{2G} + 2\text{SO}_{2G}$ рассчитайте константу равновесия и $C_{\text{исх}}$ концентрации реагентов (моль/л), если $[\text{CS}_2] = 0,5$; $[\text{O}_2] = 0,3$; $[\text{CO}_2] = 0,6 \text{ (моль/л)}$.
23. ΔH° реакции $\text{A}_2 + \text{B}_2 \leftrightarrow 2\text{AB}$ при 298 К равно 8 кДж/моль . Начальные концентрации A_2 и B_2 равны по 1 моль/л . Найти K реакции и равновесные концентрации всех веществ.
24. В системе $\text{N}_{2G} + 3\text{H}_{2G} \leftrightarrow 2\text{NH}_3$, $\Delta H^0 = -92,4 \text{ кДж}$ концентрации (моль/л) веществ составили: $[\text{NH}_3] = 4$; $[\text{N}_2] = 3$; $[\text{H}_2] = 9$.

- Определить: а) начальные концентрации N_2 и H_2 ; б) в каком направлении сместится равновесие реакции с ростом температуры.
25. В замкнутом сосуде протекает реакция $AB_{\Gamma} \leftrightarrow A_{\Gamma} + B_{\Gamma}$. $K_{\text{равн}} = 0,4$, а $[B] = 0,9 \text{ моль/л}$. Найти начальную концентрацию вещества АВ. Сколько процентов вещества АВ разложилось?
 26. $K_{\text{равн}}$ реакции $A + B \leftrightarrow C + D$ равна 1, объем системы 4 л. Сколько процентов вещества А прореагировало к моменту равновесия, если в начале реакции система содержала 12 моль А и 8 моль В?
 27. На основании принципа Ле Шателье установить, в каком направлении сместится равновесие в следующих системах при повышении давления ($t = \text{const}$):
а) $CO_{2\Gamma} + 2N_{2\Gamma} \leftrightarrow C_{\text{К}} + 2N_{2O_{\Gamma}}$; б) $CH_{4\Gamma} + 4S_{\text{К}} \leftrightarrow CS_{2\text{К}} + 2H_2S_{\Gamma}$
 28. На основании принципа Ле Шателье установить, увеличится ли выход продуктов при одновременном понижении температуры и давления в системах: а) $CO_{2\Gamma} + 2N_{2\Gamma} \leftrightarrow C_{\text{К}} + 2N_{2O_{\Gamma}}$; б) $CH_{4\Gamma} + 4S_{\text{К}} \leftrightarrow CS_{2\text{К}} + 2H_2S_{\Gamma}$.

На основании принципа Ле Шателье определить, в каком направлении сместится равновесие в следующих системах при повышении температуры (I), при повышении давления (II):

- | | |
|---|---|
| 29. $H_{2\Gamma} + J_{2\Gamma} \leftrightarrow 2HJ_{\Gamma} \quad \Delta H^{\circ} > 0$ | 36. $2SO_{3\Gamma} \leftrightarrow 2SO_{2\Gamma} + O_{2\Gamma} \quad \Delta H^{\circ} > 0$ |
| 30. $N_2O_{4\Gamma} \leftrightarrow 2NO_{2\Gamma} \quad \Delta H^{\circ} > 0$ | 37. $6HF_{\Gamma} + N_{2\Gamma} \leftrightarrow 2NF_{3\Gamma} + 3H_{2\Gamma} \quad \Delta H^{\circ} > 0$ |
| 31. $C_{\text{К}} + CO_{2\Gamma} \leftrightarrow 2CO_{\Gamma} \quad \Delta H^{\circ} > 0$ | 38. $2C_{\Gamma} + 2NO_{2\Gamma} \leftrightarrow 2CO_{2\Gamma} + N_{2\Gamma} \quad \Delta H^{\circ} < 0$ |
| 32. $2NH_{3\Gamma} \leftrightarrow N_{2\Gamma} + 3H_{2\Gamma} \quad \Delta H^{\circ} > 0$ | 39. $2CO_{\Gamma} \leftrightarrow 2C_{\Gamma} + O_{2\Gamma} \quad \Delta H^{\circ} > 0$ |
| 33. $C_{\text{К}} + 2Cl_{2\Gamma} \leftrightarrow CCl_{4\Gamma} \quad \Delta H^{\circ} < 0$ | 40. $C_{\text{К}} + H_2O_{\Gamma} \leftrightarrow CO_{\Gamma} + H_{2\Gamma} \quad \Delta H^{\circ} > 0$ |
| 34. $2O_{3\Gamma} \leftrightarrow 3O_{2\Gamma} \quad \Delta H^{\circ} < 0$ | 41. $2NO_{\Gamma} + O_{2\Gamma} \leftrightarrow 2NO_{2\Gamma} \quad \Delta H^{\circ} < 0$ |
| 35. $C_{\Gamma} + O_{2\Gamma} \leftrightarrow CO_{2\Gamma} \quad \Delta H^{\circ} < 0$ | 42. $2H_2S_{\Gamma} + 2J_{2\Gamma} \leftrightarrow S_{2\text{К}} + 4HJ_{\Gamma} \quad \Delta H^{\circ} > 0$ |

8. Окислительно-восстановительные свойства соединений

8.1. Понятие о степени окисления элементов

Под окислительно-восстановительными превращениями понимают такие процессы, в которых происходит передача электронов от одних частиц к другим. Заряд элемента, полученный при этом, является расчетной *степенью окисления*.

Потеря электронов называется *окислением*, а приобретение – *восстановлением*. Соответственно, элемент, теряющий электроны – *восстановитель*, а приобретающий – *окислитель*.

ПРИМЕР. Для реакции: $\text{Fe} + \text{S} \rightarrow \text{FeS}$

$\text{Fe}^{\circ} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ - окисление, $\text{S}^{\circ} + 2\bar{e} \rightarrow \text{S}^{2-}$ - восстановление.

С потерей электронов положительный заряд возрастает:



Приобретение электронов сопровождается увеличением отрицательного заряда: $\text{I}_2^{\circ} + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{I}^{-}$ или $2\text{H}^{+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2^{\circ}$.

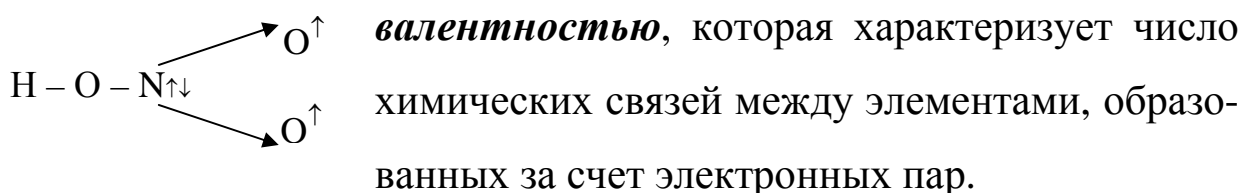
Понятие степени окисления для большинства элементов в соединении имеет условный характер (это расчетное значение), так как не отражает реальный эффективный заряд частицы. Расчетное значение получается из условия, что все атомы и молекулы электрически нейтральны: Mn° , $\text{H}_2\text{O}^{\circ}$, а некоторые элементы имеют, в **большинстве соединений**, постоянную степень окисления (H^{+} ; O^{-2}). Так, в молекуле серной кислоты ($\text{H}_2^{+}\text{S}^{+6}\text{O}_4^{-2}$) $^{\circ}$ ион S^{+6} реально не существует, а его заряд показывает расчетное значение. Реально же,

Окончание задания к разд. 8.3 – 8.4

существует ион $(\text{SO}_4)^{2-}$. В первом случае, знак ставят перед цифрой, а во втором – после.

Окислителями называют атомы, молекулы или ионы способные *только принимать* электроны, то есть, находящиеся в максимальной степени окисления (S^{+6} в составе H_2SO_4 , N^{+5} в составе HNO_3 и т.п.). **Восстановителями** называют атомы, молекулы или ионы способные *только отдавать* электроны, то есть находящиеся в минимальной степени окисления (S^{-2} в составе H_2S , H_2° и т.п.), см.

Приложение 5. Значение **степени окисления** может не совпадать с



ПРИМЕР. В молекуле азотной кислоты расчетная степень окисления азота +5, хотя азот не проявляет такой валентности из-за отсутствия пяти не спаренных электронов. Азот в молекуле HNO_3 может образовать лишь четыре электронных пары: три – за счет обменной связи с атомами кислорода и одну общую между имеющейся электронной парой азота и двумя не спаренными электронами, оставшимися у атомов кислорода. Аналогичное несоответствие встречается и у других атомов, например, атом углерода в молекулах C_2^- , ${}^2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{C}_6^\circ\text{H}_{12}\text{O}_6$ и т.п. имеет валентность IV.

Задания к разделу 8.1

Определить, какое из следующих соединений является только окислителем, только восстановителем, обладает окислительно-восстановительной двойственностью.

1.	KF; NH_2Cl ; NaNH_2 ; Cr_2S_3	3.	Cu; Cu_2O ; AlO_2 ; NaNO_3
2.	Na_2S_2 ; C; Al_2O_3 ; $\text{Al}(\text{OH})_3$	4.	P; H_2PbO_2 ; PbO ; PbO_2

Окончание задания к разд. 8.3 – 8.4

5.	KNO ₂ ; KBrO ₃ ; NO; PbO ₂	24.	H ₂ O ₂ ; H ₂ O; HIO; Hg(NO ₃) ₂
6.	NaI; NaNO ₃ ; K ₂ S ₂ ; MnO ₂	25.	H ₂ SO ₄ ; SO ₂ ; H ₂ S ₂ O ₇ ; SO ₃
7.	GeH ₄ ; K ₂ O; NaNO ₃ ; PH ₄ I	26.	MnO ₂ ; NH ₂ (OH); Fe(OH) ₂ ; Al
8.	NaHSO ₄ ; Cu(OH) ₂ ; HAlO ₂	27.	Na ₂ S ₂ O ₃ ; NaMnO ₄ ; HI; HNO ₃
9.	K ₂ MnO ₄ ; K ₂ S ₂ O ₃ ; KBr; S	28.	CoCl ₂ ; S; HClO ₃ ; KClO ₃
10.	8SCl ₄ ; KHSO ₃ ; F ₂ ; ZnSO ₄	29.	O ₂ ; (NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇ ; NO ₂ ; PH ₃
11.	K ₉ SO ₃ ; NiCl ₂ ; NaPO ₃ ; SO ₂ Cl ₂	30.	FeCl ₃ ; MnSO ₄ ; I ₂ ; H ₂ Cr ₂ O ₇
12.	SnO; Sn; H ₂ SnO ₃ ; (NH ₄) ₂ SO ₃	31.	FeCl ₃ ; MnSO ₄ ; I ₂ ; O ₂
13.	H ₂ O ₂ ; SO ₂ ; HPO ₃ ; MnO ₂	32.	SO ₃ ; Cl ₂ ; SnCl ₄ ; H ₂ SeO ₄
14.	NH ₂ OH; Na ₂ ZnO ₂ ; P ₂ O ₅ ; Br ₂	33.	Co(OH) ₃ ; HNO ₃ ; FeCl ₂ ; N ₂
15.	Ca(H ₂ PO ₂) ₂ ; NaHS; P; SbH ₃	34.	MgCl ₂ ; PCl ₃ ; H ₂ S; HClO ₄
16.	H ₃ PO ₄ ; Cu ₂ O; HNO ₃ ; HClO ₄	35.	K ₂ FeO ₄ ; N ₂ ; Na[Cr(OH) ₄]; O ₂
17.	AlCl ₃ ; K ₃ [Fe(CN) ₃]; FeS; S	36.	K ₂ S ₂ O ₃ ; GeO ₂ ; N ₂ O ₃ ; NaFeO ₂
18.	HClO ₃ ; H ₄ P ₂ O ₇ ; SnO ₂ ; MnO ₂	37.	Cr(OH) ₂ ; PH ₃ ; NaCrO ₂
19.	N ₂ H ₄ ; H ₂ SO ₄ ; H ₂ S; Cr ₂ (SO ₄) ₃	38.	Pb ₃ O ₄ ; Fe ₂ (SO ₄) ₃ ; P; NaI
20.	CrO ₃ ; HCl; HClO ₃ ; PbO ₂	39.	NaClO; HN ₃ ; Cr ₂ (SO ₄) ₃ ; PI ₃
21.	NaBiO ₃ ; KI; Fe(OH) ₃ ; K ₂ Cr ₂ O ₇	40.	Cr ₂ O ₃ ; NH ₄ NO ₃ ; Sn(NO ₃) ₂
22.	H ₃ AsO ₄ ; K ₂ Cr ₂ O ₇ ; NaNO ₂ ; NH ₃	41.	K ₂ S; KClO ₂ ; CuSO ₄ ; NaClO ₄
23.	H ₄ P ₂ O ₇ ; KCrO ₂ ; CuSO ₄ ; PH ₃	42.	H ₃ AsO ₄ ; Cr(OH) ₂ ; NO ₂ ; Sb ₂ O ₃

8.2. Типы окислительно-восстановительных реакций

Различают три основных типа окислительно-восстановительных превращений:

1) **межмолекулярные реакции** – окислитель и восстановитель на-

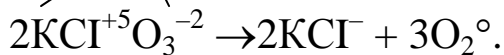
ходятся в различных молекулах: $2\text{H}_2\text{S}^{-2} + \text{H}_2\text{S}^{+4}\text{O}_3 \rightarrow 3\text{S}^{\circ} + 3\text{H}_2\text{O}$.



восстановитель окислитель

2) **внутримолекулярные реакции** – окислитель и восстановитель

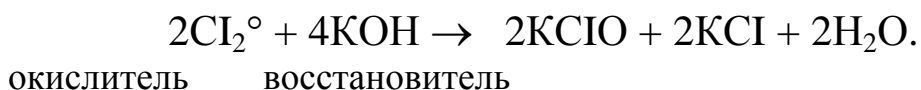
принадлежат одной молекуле, но разным атомам:





окислитель восстановитель

3) **реакции диспропорционирования** – один и тот же элемент в молекуле является и окислителем, и восстановителем:



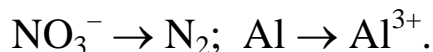
Для составления окислительно-восстановительных уравнений пользуются общими правилами:

1). Записывают исходные данные и условия проведения реакции.



2). Определяют окислитель и восстановитель среди заданных реагентов. **Окислитель** имеет наивысшую (положительную) степень окисления атома, а **восстановитель** – минимальную (отрицательную). Кроме того, учитывают, что некоторые элементы, в промежуточной степени окисления, обладают преимуществом окислительных или восстановительных свойств (S° – восстановитель, N^{+2}O – окислитель). (См. Приложение 5). В указанном примере HN^{+5}O_3 – окислитель, а Al° – металл, следовательно, восстановитель.

3). Согласно схеме окислительно-восстановительных переходов или таблице электродных потенциалов (Приложение б), определяют характер превращений восстановителя и окислителя с учетом среды.

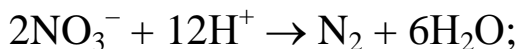


4). Подводят материальный баланс полуреакций по атомам в следующей последовательности:

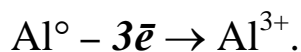
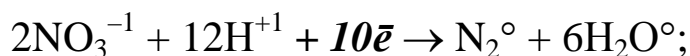
- уравнивают число атомов азота в правой и левой частях уравнения, ставя коэффициент: $2\text{NO}_3^- \rightarrow \text{N}_2;$

Окончание задания к разд. 8.3 – 8.4

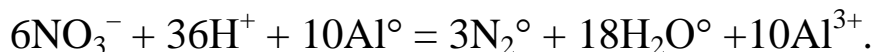
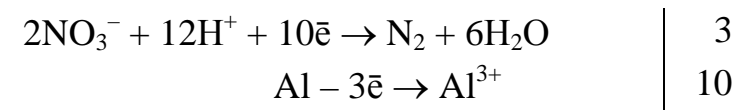
- уравнивают число атомов кислорода (их 6), связывая его шестью молекулами воды в правой части и, поскольку среда кислотная, вводят соответствующее число H^+ (их 12) в левую часть уравнения:



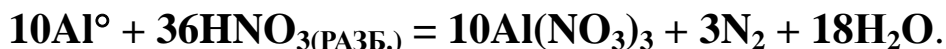
5). Уравнивают заряды прибавлением или вычитанием электронов в ионно-молекулярных уравнениях полуреакций: $2 \cdot (-1) + 12 \cdot (+1) = 10$, следовательно, недостает 10 e^- азоту и 3 e^- лишних у алюминия.



6). Общее число переданных электронов должно быть одинаково, поэтому устанавливают баланс путем умножения на соответствующий коэффициент и суммируют ионы в левой правой частях уравнения:



7). Полученное уравнение в правой и левой части дополняют одинаковым числом недостающих ионов ($30NO_3^-$), получая итоговое уравнение: $6NO_3^- + 36H^+ + 10Al^0 = 3N_2^0 + 18H_2O^0 + 10Al^{3+}$



Задания к разделу 8.2

Составить ОВР.

1.	$Mg + HNO_{3(ОЧ. РАЗБ.)} \rightarrow \dots$	3.	$Zn + NaOH \rightarrow \dots$
2.	$Al + HNO_{3(ОЧ. РАЗБ.)} \rightarrow \dots$	4.	$Mg + HNO_{3(К.)} \rightarrow \dots$

Окончание задания к разд. 8.3 – 8.4

5.	$\text{Mn} + \text{HNO}_3(\text{ОЧ. РАЗБ.}) \rightarrow \dots$	35.	$\text{Sn} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{К.}) \rightarrow \text{SnO}_2 + \dots$
6.	$\text{Zn} + \text{HNO}_3(\text{ОЧ. РАЗБ.}) \rightarrow \dots$	36.	$\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \dots$
7.	$\text{Fe} + \text{HNO}_3(\text{ОЧ. РАЗБ.}) \rightarrow \dots$	37.	$\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{К.}) \rightarrow \dots$
8.	$\text{Sn} + \text{HNO}_3(\text{ОЧ. РАЗБ.}) \rightarrow \dots$	38.	$\text{Cr} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{К.}) \rightarrow \dots$
9.	$\text{Cd} + \text{HNO}_3(\text{ОЧ. РАЗБ.}) \rightarrow \dots$	39.	$\text{Cd} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{К.}) \rightarrow \dots$
10.	$\text{Pb} + \text{HNO}_3(\text{ОЧ. РАЗБ. } t^\circ) \rightarrow \dots$	40.	$\text{Sn} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{К.}) \rightarrow \text{SnO}_2 + \dots$
11.	$\text{Mg} + \text{HNO}_3(\text{РАЗБ.}) \rightarrow \dots$	41.	$\text{Pb} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{К., К}) \rightarrow \dots$
12.	$\text{Al} + \text{KOH} \rightarrow \dots$	42.	$\text{NO} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{К.}) \rightarrow \dots$
13.	$\text{Mn} + \text{HNO}_3(\text{РАЗБ.}) \rightarrow \dots$	43.	$\text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{К.}) \rightarrow \dots$
14.	$\text{Zn} + \text{HNO}_3(\text{РАЗБ.}) \rightarrow \dots$	44.	$\text{Hg} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{К.}) \rightarrow \dots$
15.	$\text{Cr} + \text{HNO}_3(\text{РАЗБ.}) \rightarrow \dots$	45.	$\text{Pb} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{К, } t^\circ) \rightarrow \dots$
16.	$\text{Fe} + \text{HNO}_3(\text{РАЗБ.}) \rightarrow \dots$	46.	$\text{Ag} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{К., } t^\circ) \rightarrow \dots$
17.	$\text{Ni} + \text{HNO}_3(\text{РАЗБ.}) \rightarrow \dots$	47.	$\text{Ge} + \text{HNO}_3(\text{К.}) \rightarrow \text{GeO}_2 \downarrow + \dots$
18.	$\text{Cd} + \text{HNO}_3(\text{РАЗБ.}) \rightarrow \dots$	48.	$\text{S} + \text{HNO}_3(\text{К.}) \rightarrow \dots$
19.	$\text{PH}_3 + \text{HNO}_3(\text{РАЗБ.}) \rightarrow \dots$	49.	$\text{P} + \text{HNO}_3(\text{К.}) \rightarrow \dots$
20.	$\text{Sn} + \text{HNO}_3(\text{РАЗБ.}) \rightarrow \dots$	50.	$\text{CO} + \text{HNO}_3(\text{К.}) \rightarrow \dots$
21.	$\text{KMnO}_4 + \text{HCl} \rightarrow \dots$	51.	$\text{KI} + \text{HNO}_3(\text{К.}) \rightarrow \dots$
22.	$\text{Cu} + \text{HNO}_3(\text{РАЗБ.}) \rightarrow \dots$	52.	$\text{As} + \text{HNO}_3(\text{К.}) \rightarrow \dots$
23.	$\text{Ag} + \text{HNO}_3(\text{РАЗБ.}) \rightarrow \dots$	53.	$\text{C} + \text{HNO}_3(\text{К.}) \rightarrow \dots$
24.	$\text{Pb} + \text{HNO}_3(\text{РАЗБ. } t^\circ) \rightarrow \dots$	54.	$\text{Pb} + \text{HNO}_3(\text{К.}) \rightarrow \text{Pb}(\text{NO}_3)_4 + \dots$
25.	$\text{FeO} + \text{HNO}_3(\text{К.}) \rightarrow \dots$	55.	$\text{KMnO}_4 + \text{HCl} \rightarrow \dots$
26.	$\text{SO}_2 + \text{HNO}_3(\text{К.}) \rightarrow \dots$	56.	$\text{PH}_3 + \text{HNO}_3(\text{РАЗБ.}) \rightarrow \dots$
27.	$\text{Te} + \text{HNO}_3(\text{К.}) \rightarrow \text{TeO}_2 + \dots$	57.	$\text{Fe} + \text{HNO}_3(\text{РАЗБ.}) \rightarrow \dots$
28.	$\text{Pb} + \text{HNO}_3(\text{К.}) \rightarrow \text{Pb}(\text{NO}_3)_4 + \dots$	58.	$\text{S} + \text{HNO}_3(\text{К.}) \rightarrow \dots$
29.	$\text{Sn} + \text{HNO}_3(\text{К.}) \rightarrow \text{H}_2\text{SnO}_3 + \dots$	59.	$\text{Pb} + \text{HNO}_3(\text{К.}) \rightarrow \text{Pb}(\text{NO}_3)_4 + \dots$
30.	$\text{KMnO}_4 + \text{NO} \rightarrow \dots$	60.	$\text{Sn} + \text{HNO}_3(\text{К.}) \rightarrow \text{H}_2\text{SnO}_3 + \dots$
31.	$\text{Cd} + \text{HNO}_3(\text{К.}) \rightarrow \dots$	61.	$\text{As} + \text{HNO}_3(\text{К.}) \rightarrow \dots$
32.	$\text{Sn} + \text{HNO}_3(\text{К.}) \rightarrow \dots$	62.	$\text{Pb} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{К, } t^\circ) \rightarrow \dots$
33.	$\text{Ag} + \text{HNO}_3(\text{К.}) \rightarrow \dots$	63.	$\text{Mg} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \dots$
34.	$\text{Cu} + \text{HNO}_3(\text{К.}) \rightarrow \dots$	64.	$\text{Ge} + \text{HNO}_3(\text{К.}) \rightarrow \text{GeO}_2 \downarrow + \dots$

8.3. Электрохимические системы

Основные особенности электрохимических элементов

Окислительно-восстановительные реакции, протекающие с участием заряженных частиц и сопровождающиеся их переносом, лежат в основе электрохимических процессов. Все они по видам превращения подразделяют на две группы.

1. Процессы превращения энергии химических реакций в электрическую - *гальванический элемент*.
2. Процессы превращения электрической энергии в энергию химических реакций – *электролиз* [5].

Электрохимические процессы протекают согласно общим закономерностям, установленным в 1833 г. английским физиком Майклом Фарадеем: 1). *Масса вещества, образующегося в результате электролиза раствора, прямо пропорциональна количеству электричества, прошедшего через электролит:* $m = \mathcal{E}_e \cdot q$, где m – масса вещества, г; q – количество электричества, прошедшее через электролит, Кл; \mathcal{E}_e – *электрохимический эквивалент*, г/Кл, характеризующий массу вещества, образующегося при прохождении 1 Кл электричества.

Если принять, что $z = m / \mathcal{E}$, экв – это количество эквивалентов

Окончание задания к разд. 8.3 – 8.4

вещества, участвующее в реакции, то величина $q = m / \mathcal{E}_{\bar{e}}$ будет характеризовать количество эквивалентов электричества, которое при этом вырабатывается. Приравняв массы в полученных выражениях, получим: $q \cdot \mathcal{E}_{\bar{e}} = z \cdot \mathcal{E}$, откуда $\mathcal{E}_{\bar{e}} = (z \cdot \mathcal{E}) / q$, где q / z – это количество электричества, соответствующее 1 эквиваленту частиц, несущих единичный заряд.

В электрохимических процессах частицами, несущими единичный заряд, являются электроны, 1 эквивалент которых равен числу Авогадро N_A или $6 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹. Каждый из них имеет единичный заряд ($q_{\bar{e}} = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл), следовательно, 1 моль \bar{e} несет количество электричества, определяемое числом Фарадея (F):

$$F = q_{\bar{e}} \cdot N_A = 6 \cdot 10^{23} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \approx 96500 \text{ Кл/моль.}$$

Откуда получается, что q / z – это и есть число Фарадея, а значит: $F \cdot \mathcal{E}_{\bar{e}} = \mathcal{E}$ или $\mathcal{E}_{\bar{e}} = \mathcal{E} / F$. Таким образом, электрохимический эквивалент или масса одного кулона электричества будет рассчитываться, как $\mathcal{E}_{\bar{e}} = M / (n \cdot F)$, где M – молярная масса вещества, г / моль; n – эквивалентное число, показывающее, во сколько раз количество эквивалентов вещества больше, чем количество моль.

Значит, $n \cdot F = n_{\bar{e}}$ – эквивалентное число электронов, которые участвуют в химической реакции, то есть $\mathcal{E}_{\bar{e}} = M / n_{\bar{e}}$.

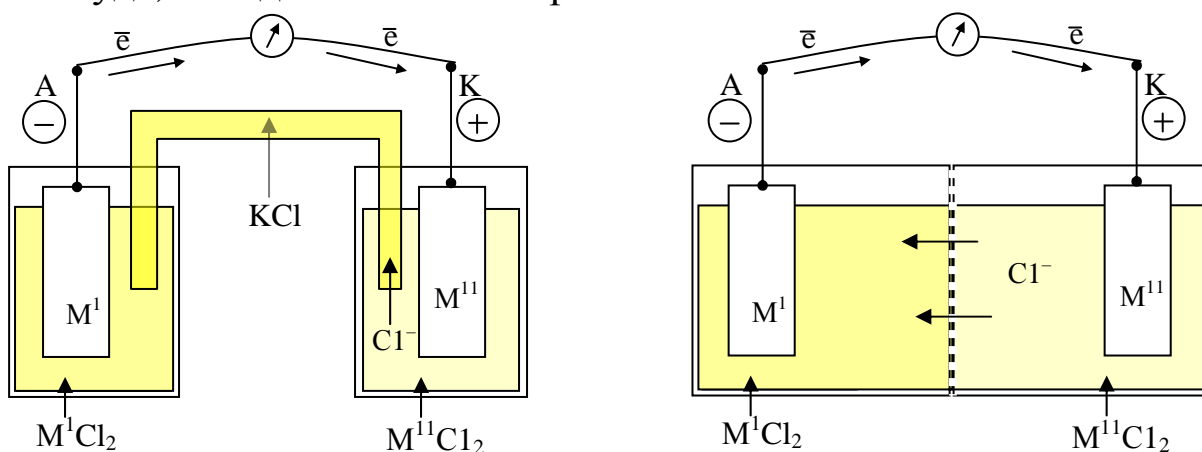
Массу выделившегося вещества можно рассчитать, зная электрохимический эквивалент, силу тока (I) в цепи и время (τ) его прохождения:

$$m = \mathcal{E}_{\bar{e}} \cdot I \cdot \tau = I \cdot \tau \cdot M / n_{\bar{e}}.$$

2). Массы различных веществ, образовавшихся в ходе электрохимического процесса пропорциональны их химическим и электрохимическим эквивалентам: $m_1 / m_2 = \mathcal{E}_1 / \mathcal{E}_2 = \mathcal{E}_{\bar{e}1} / \mathcal{E}_{\bar{e}2}$.

Гальванический элемент.

Окислительно-восстановительный процесс сопровождается передачей электронов от одних элементов к другим. Поскольку подобные реакции протекают в жидкой среде или в растворе, направленное движение ионов и электронов приводит к их столкновению. Энергия столкновения превращается в тепловую. Для предотвращения этого явления, движение электронов и ионов должно быть пространственно разделено. С этой целью используется устройство, называемое *гальваническим элементом* и состоящее из сосуда, разделенного на две части полупроницаемой мембраной, либо имеются два сосуда, объединенных электролитическим ключом.



В каждое из пространств налит раствор электролита ($M^I Cl_2$ и $M^{II} Cl_2$) и опущены металлические пластины (электроды $M^{\circ I}$ и $M^{\circ II}$), соединенные между собой внешним металлическим провод-

ником. К внешней цепи подключен гальванометр, фиксирующий прохождение тока в цепи. Для удобства изображения типов гальванических элементов существуют условные обозначения, позволяющие изобразить рисунок в виде схем: $M^I | M^{In+} || M^{IIn+} | M^{II}$.

Процессы передачи электронов обусловлены микропроцессами, протекающими на границе раздела двух фаз (металл – раствор) и объясняются образованием *двойного электрического слоя*.

8.3.2. Двойной электрический слой. Межфазный скачек потенциала

Рассмотрим процессы, протекающие на поверхности металлической пластины, погруженной в воду. Любое вещество, в том числе и металл, хотя бы в ничтожной степени, способно растворяться в воде. Процессы растворения малорастворимых веществ рассмотрены ранее в разделе 6. Поскольку растворение сопровождается изменением агрегатного состояния веществ (твердое \rightarrow жидкость), происходит возрастание энтропии, что может свидетельствовать о самопроизвольности данной реакции при условии экзотермического процесса (см. раздел 7). В результате, в системе может установиться подвижное равновесие: $Me_{(T)} + mH_2O_{(ж)} \leftrightarrow Me^{n+}_{(P)} \cdot mH_2O_{(P)} + n\bar{e}$.

Равновесие сопровождается отрывом положительно заряженных ионов (катионов) металла с помощью полярных молекул воды, находящихся на его поверхности и переходом их в жидкую фазу, и обратным процессом.

Окончание задания к разд. 8.3 – 8.4

В случае прямого процесса на поверхности металла возникает избыток электронов и накопление гидратированных катионов в прилегающем к поверхности металла слое жидкости, вследствие их притяжения к отрицательно заряженной поверхности.

На границе раздела: металл – раствор, таким образом, возникает *двойной электрический слой* и соответствующий ему скачок потенциала – электродный потенциал (ϕ). Скачок потенциала, установившийся между металлом и раствором электролита в условиях равновесия, называют *равновесным электродным потенциалом*.

Для всех металлов, погруженных в чистую воду, характерен одинаковый механизм образования двойного электрического слоя. Металлический электрод заряжается отрицательно, а в поверхностном растворе сосредотачиваются гидратированные положительные ионы металла. Причем, концентрация этих ионов может очень сильно отличаться для разных металлов. Если металлический электрод погрузить в раствор его соли, то процессы, протекающие на границе металл – раствор, будут аналогичны рассмотренным выше, однако равновесный процесс может оказаться смещенным в обратном направлении, так как в растворе присутствуют избыточные ионы металла.

ПРИМЕР. Рассмотрим микропроцессы, происходящие в гальваническом элементе Даниэля-Якоби [7]. Он состоит из двух электродов – цинкового и медного, погруженных в растворы сульфатов цинка и меди, соответственно.

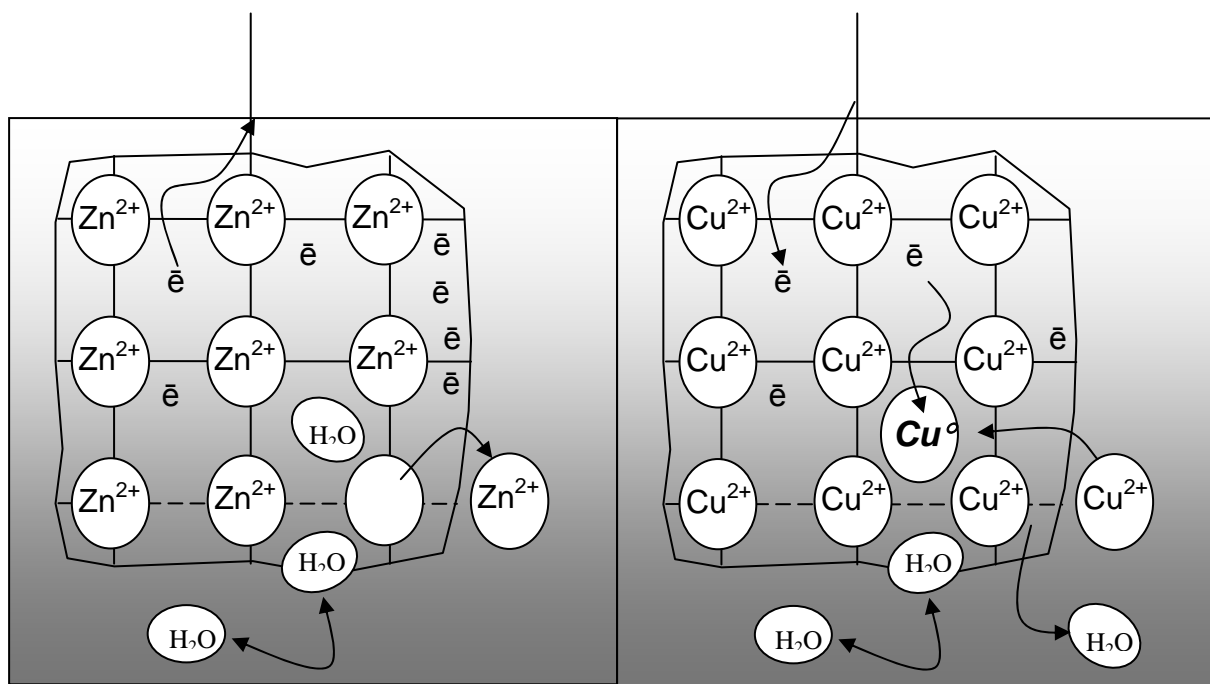
Для химически активных металлов равновесие смещено в сторону об-

Окончание задания к разд. 8.3 – 8.4

разования ионов металлов в жидкой фазе: $Zn^0 \rightarrow Zn^{2+} + 2\bar{e}$, а для благородных или малоактивных – в противоположную: $Cu^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Cu^0$. В первом случае электрод заряжается отрицательно, за счет избытка электронов в приграничном слое, а во втором – положительно, за счет избытка ионов металла, проникающих из раствора.

Цинковый электрод, по сравнению с медным, имеет избыточное число электронов и при замыкании внешней цепи электроны от цинка начнут переходить к меди, т.е. в цепи возникнет электрический ток. При этом равновесие на цинковом электроде нарушится и в раствор перейдет дополнительное количество ионов цинка, т. е. цинк начнет самопроизвольно окисляться. На медном электроде будет протекать противоположный процесс – появление избытка ионов меди, которые, получая электроны из внешней цепи, будут восстанавливаться, достраивая кристаллическую решетку медной пластины.

Электрод, на котором происходит процесс окисления, принято



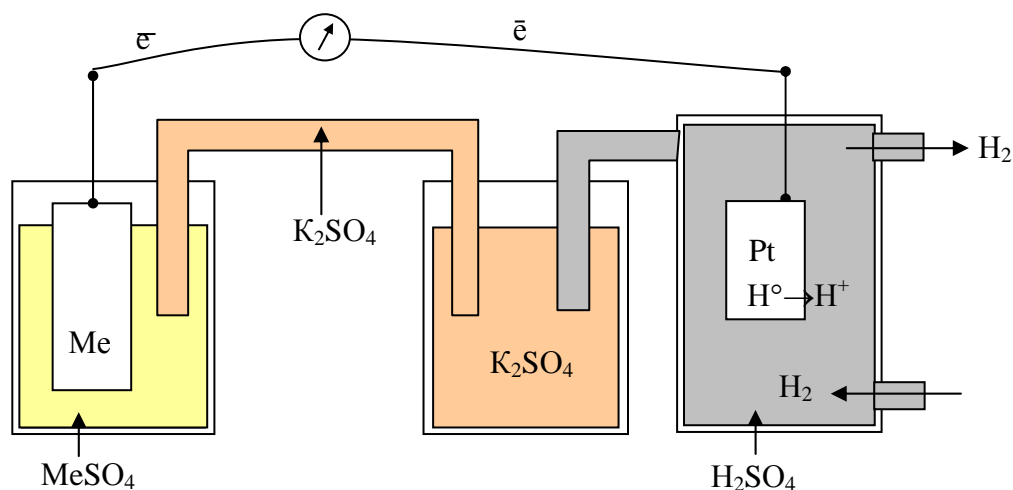
называть **анодом**. Электрод, на котором происходит процесс восстановления, принято называть **катодом**. Анионы в растворе дви-

жуются в противоположную электронам сторону – от катода к аноду.

Электрохимический ряд напряжений

Абсолютные значения электродных потенциалов экспериментально определить невозможно. Для характеристики электродных процессов пользуются разностью потенциалов измеряемого электрода и электрода, потенциал которого условно принимают равным нулю $E = \varphi_K - \varphi_A$, где φ_K – потенциал катода или потенциал окислителя, В; φ_A – потенциал анода или потенциал восстановителя, В.

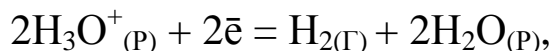
В качестве известной величины используется потенциал *стандартного водородного электрода*. Его, условно, принято считать равным нулю (φ_{2H^+/H_2}). *Стандартный водородный электрод* состоит из платиновой пластины, покрытой электролитически осажденной платиной (платиновой чернью). Платиновая пластина опу-



щена в стеклянный баллончик с раствором серной (соляной) кислоты, активность ионов водорода в которой составляет 1 моль/л. В

Окончание задания к разд. 8.3 – 8.4

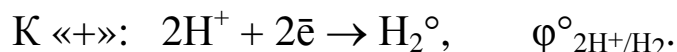
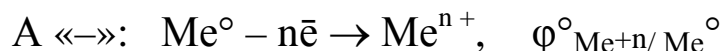
баллончик при постоянном давлении подается газообразный водород, который, осаждаясь на платине, разлагается на атомы. Атомарный водород играет роль металла, и на границе раздела платина – электролит устанавливается равновесие:



которое в упрощенном виде записывается как $2\text{H}^+_{(P)} + 2\bar{e} = \text{H}_{2(\Gamma)}$.

Электродные потенциалы, измеренные по отношению к водородному электроду в стандартных условиях ($T = 298 \text{ K}$, $p = 101,3 \text{ кПа}$ и активность частиц, принимающих участие в окислительно-восстановительном процессе, составляет 1 моль/л), называются **стандартными электродными потенциалами**.

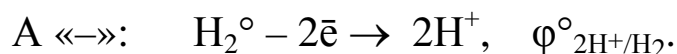
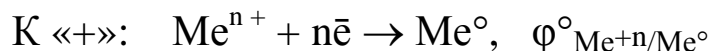
Если в паре со стандартным водородным электродом стоит электрод из активного металла, первый выступает в роли катода:



В этом случае значение E° , определяемое потенциалом металла, будет иметь «-» знак, так как

$$E^\circ = \varphi^\circ_{2\text{H}^+/\text{H}_2} - \varphi^\circ_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^\circ}, \text{ при } \varphi^\circ_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0, \quad E^\circ = -\varphi^\circ_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^\circ}.$$

Если в паре со стандартным водородным электродом стоит электрод из малоактивного металла, стандартный водородный электрод играет роль анода:



Окончание задания к разд. 8.3 – 8.4

В этом случае значение E° , определяемое потенциалом металла, будет иметь положительный знак, так как

$$E^\circ = \varphi^\circ_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^\circ} - \varphi^\circ_{2\text{H}^+/\text{H}_2}, \text{ при } \varphi^\circ_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0, E^\circ = + \varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^\circ}.$$

В зависимости от величины и знака стандартного электродного потенциала все металлы можно расположить в ряд, называемый *электрохимическим рядом напряжений*. Значения электродных потенциалов сведены в таблицы *стандартных электродных потенциалов* (см. Приложение б), которые фактически представляют собой ряд активности, эмпирически установленный Н.Н.Бекетовым по взаимному вытеснению металлов.

Все активные металлы в стандартных условиях имеют отрицательные значения электродного потенциала, а все малоактивные – положительные значения. Стандартные электродные потенциалы являются потенциалами восстановления, и их знак характеризует процесс восстановления.

Расчет потенциала гальванического элемента

Энергия окислительно-восстановительной реакции определяется работой электрического тока ($A_{\text{Э}}$), которую можно определить как произведение величины ЭДС (E) на количество электричества (q), прошедшего через электролит: $A_{\text{Э}} = q \cdot E = n_{\bar{e}} \cdot F \cdot E$.

Поскольку выделение электрической энергии в данном случае – процесс самопроизвольный, его можно характеризовать отрицательной величиной энергии Гиббса. $-\Delta G = n_{\bar{e}} \cdot F \cdot E$, где $n_{\bar{e}}$ – эквива-

Окончание задания к разд. 8.3 – 8.4

лентное число электронов, участвующих в данной химической реакции. Значение можно выразить E гальванического элемента:

$$E = -\Delta G / (n_e \cdot F).$$

Зависимость энергии Гиббса от свойств среды, температуры химической реакции и константы равновесия, можно записать в виде: $E = -\Delta G^\circ / (n_e F) - RT \cdot \ln K / (n_e F)$, где $E^\circ = -\Delta G^\circ / (n_e F)$ – стандартная величина электродвижущей силы. Если константу равновесия (K) записать как обратную величину $1/K$, то выражение примет вид:

$$E = E^\circ + (RT / (n_e F)) \cdot \ln(1/K).$$

Данное выражение называется *уравнением Нернста*.

ПРИМЕР. ОВР, происходящая в гальваническом элементе Даниэля - Якоби, соответствует уравнению: $Zn^\circ + Cu^{2+} \rightarrow Cu^\circ + Zn^{2+}$, поэтому уравнение Нернста примет вид: $E_{Cu^{2+}/Zn^{2+}} = E^\circ_{Cu^{2+}/Zn^{2+}} + (RT / (2F)) \cdot \ln([Cu^{2+}]/[Zn^{2+}])$, где $[Cu^{2+}] = a_{Cu^{2+}}$, $[Zn^{2+}] = a_{Zn^{2+}}$ – равновесные активные концентрации окислителя или восстановителя.

Концентрации простых веществ, находящихся в твердом состоянии, не учитываются, так как реакция идет на поверхности и, практически, не меняется. Из данного примера видно, что под знаком логарифма стоит отношение концентраций окисленной и восстановленной форм: $E = E^\circ + (RT / (n_e F)) \cdot \ln ([\text{окисл}]/[\text{восст}])$.

Если значение E представить как разность потенциалов, то можно записать: $E = \varphi_K - \varphi_A$, $E^\circ = \varphi^\circ_K - \varphi^\circ_A$, тогда:

$$\varphi_K - \varphi_A = \varphi^\circ_K - \varphi^\circ_A + (RT / (n_e F)) \cdot \ln ([\text{окисл}] / [\text{восст}]), \text{ откуда}$$

Окончание задания к разд. 8.3 – 8.4

$$\varphi_K - \varphi_A = \varphi_K^\circ - \varphi_A^\circ + (RT / (n_e F)) \cdot \ln [\text{окисл}] - (RT / (n_e F)) \cdot \ln [\text{восст}].$$

В данном уравнении курсивом выделены члены, относящиеся к окислителю. Разделив переменные, получим:

$$\varphi_K - \varphi_A = (\varphi_K^\circ + (RT / (n_e F)) \cdot \ln [\text{окисл}]) - (\varphi_A^\circ + (RT / (n_e F)) \cdot \ln [\text{восст}]),$$

откуда значение потенциалов окислителя и восстановителя можно рассчитать по отдельности, пользуясь также уравнением Нернста:

$$\varphi_K = \varphi_K^\circ + (RT / (n_e F)) \cdot \ln [\text{окисл}],$$

$$\varphi_A = \varphi_A^\circ + (RT / (n_e F)) \cdot \ln [\text{восст}].$$

Если рассчитать отдельно выражение, стоящее перед знаком логарифма, заменив натуральный логарифм на десятичный

$$(RT / (n_e F)) \cdot \ln [...] = (8,31 \cdot 298 \cdot 2,3 / (96500 n_e)) \cdot \lg [...],$$

уравнение Нернста принимает вид:

$$E = E^\circ + 0,0592/n_e \cdot \lg [\text{окисл}] / [\text{восст}],$$

или для расчета потенциалов:

$$\varphi_K = \varphi_K^\circ + 0,0592/n_e \cdot \lg [\text{окисл}],$$

$$\varphi_A = \varphi_A^\circ + 0,0592/n_e \cdot \lg [\text{восст}].$$

Величина E служит критерием правильности выбора в гальваническом элементе электрода, выполняющего функцию катода, и электрода, выполняющего функцию анода. В этом случае E всегда величина положительная, так как работа гальванического элемента – самопроизвольно протекающий процесс, для которого $\Delta G < 0$. Ес-

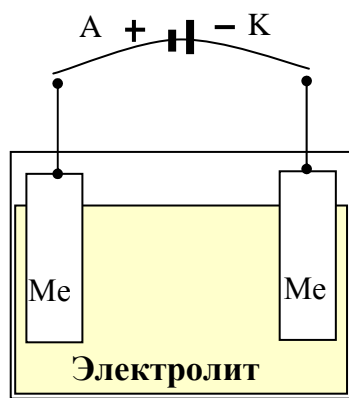
ли же в результате расчета получена величина $E < 0$, то это означает, что функции электродам приписаны неверно.

Типы гальванических элементов

Исследуя уравнение Нернста, можно увидеть, что E в цепи гальванического элемента может принимать положительное или отрицательное значение. Из этого следует вывод о том, что могут существовать различные типы гальванических элементов:

Обычные, концентрационные, температурные, а также, построенные ***на инертных электродах***. В качестве инертных электродов могут использоваться металлические пластины, состоящие из малоактивных металлов, таких как Pt, Ir, Os, либо графитовые электроды ($C_{гр}$). В таком элементе сами электроды не вступают в химическую реакцию, то есть являются инертными, а окислитель и восстановитель присутствуют в растворе.

Электролиз. Электролизом называется процесс превращения электрической энергии в энергию химических реакций.



Для осуществления данного процесса необходима электролитическая ванна или ***электролизер***. Это сосуд с раствором электролита, в который опущены электроды. На электроды подается из внешней цепи постоянный электрический ток. При этом ***положительный полюс ис-***

точника постоянного тока подсоединен к аноду, а отрицательный – к катоду. Знаки электродов противоположны знакам электродов в гальваническом элементе, поскольку их функции сохраняются (анод – окислитель, а катод – источник электронов из внешней цепи, восстановитель).

В качестве электродов могут быть использованы как инертные Pt, Ir, Os, C_(гра), так и растворимые электроды Cu, Fe, Zn, Ni и т.п. Существуют **общие правила**, согласно которым происходят окислительно-восстановительные процессы на электродах.

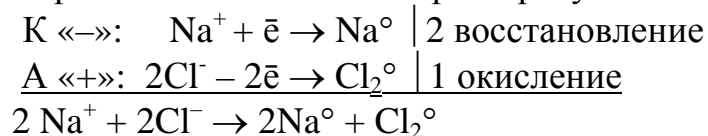
1) На **катоде** всегда в первую очередь восстанавливается наиболее сильный окислитель, то есть тот, у которого наиболее высокое значение электродного потенциала.

2). На **аноде** всегда окисляется в первую очередь наиболее сильный восстановитель, то есть тот, у которого наиболее низкое значение электродного потенциала.

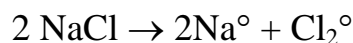
Различают электролиз **растворов** и **расплавов** соединений.

При **электролизе расплавов**, в электролитической ванне присутствуют положительно заряженные ионы металла (если это соль или основание) или водорода (если это концентрированная или безводная кислота), а также отрицательно заряженные анионы кислотного остатка или гидроксильные группы.

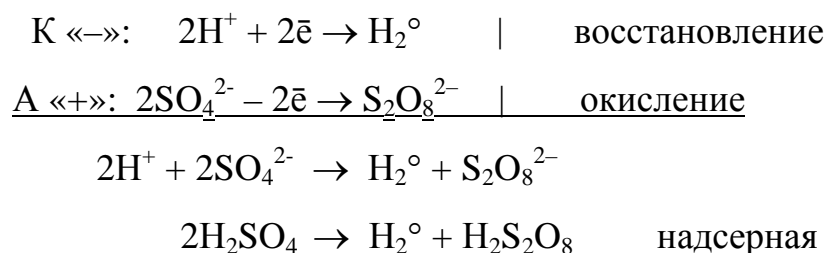
ПРИМЕР 1. Электролиз расплава соли NaCl характеризуется следующими процессами:



Окончание задания к разд. 8.3 – 8.4



ПРИМЕР 2. Электролиз концентрированной серной кислоты:



При *электролизе водных растворов* в составе электролита присутствуют не только ионы солей, оснований или кислот, но также и молекулы воды. В ходе процесса, в результате расходования реагентов, могут изменяться условия прохождения реакций. Это связано с изменением концентрации ионов, рН среды или температуры. Меняется, таким образом площадь поверхности самого металлического электрода, и, как следствие, величина его потенциала.

При этом нарушаются правила окисления – восстановления. Поэтому существуют «практические» правила окислительно-восстановительных процессов при электролизе:

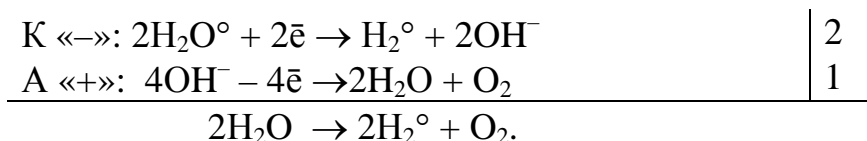
Катодные процессы – определяются положением катиона металла в ряду напряжений. **1).** Если металлы имеют стандартный электродный потенциал $\leq -1,67$ В (потенциал алюминия), то на катоде восстанавливается H_2° из воды. **2).** Если металлы имеют стандартный электродный потенциал в пределах от $-1,67$ В до 0 В (металл в ряду напряжений стоит между алюминием и водородом), то на катоде параллельно происходит восстановление Me° и H_2° . **3).** Если металлы имеют стандартный электродный потенциал > 0 В, то восстанавливаются металлы.

ливается Me° . 4). Если же в растворе присутствует несколько катионов, то их восстановление происходит в порядке уменьшения стандартного электродного потенциала.

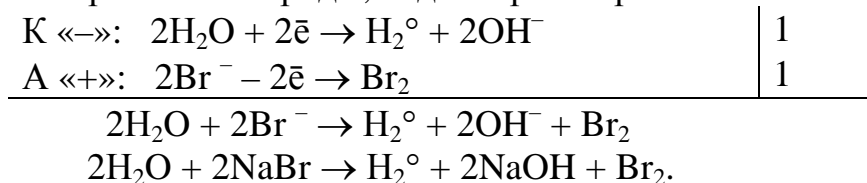
Анодные процессы:

1). Если соединение содержит бескислородный анион, то на аноде всегда окисляется сам анион: галоген, сера или азот; 2). Если соединение содержит кислородсодержащий анион, то на аноде всегда окисляется кислород из воды; 3). Если в качестве анода выступает любой растворимый электрод, то он сам и подвергается окислению.

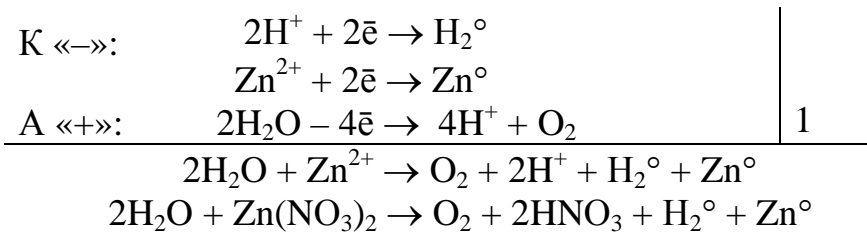
ПРИМЕР 1. Инертные электроды, водный раствор Na_3PO_4



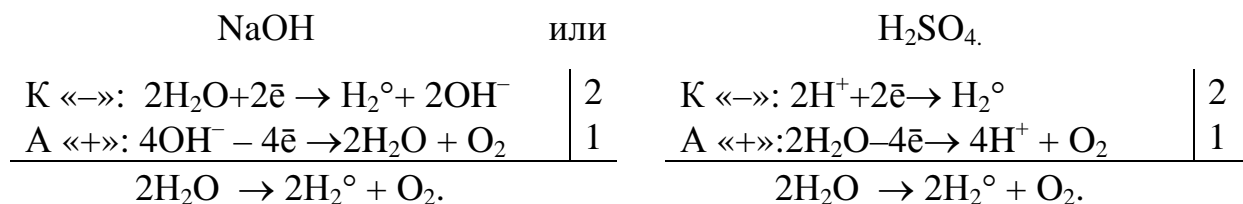
ПРИМЕР 2. Инертные электроды, водный раствор NaBr



ПРИМЕР 3. Инертные электроды, водный раствор $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$



ПРИМЕР 4. Инертные электроды, водный раствор



8.4. Электрохимические процессы в технике

Все электрохимические процессы, с которыми приходится встречаться в технике и в быту можно условно подразделить на следующие категории: 1). Коррозионные процессы и методы защиты от коррозии; 2). Электрохимическая обработка металлов; 3). Химические источники тока.

Коррозией называется процесс естественного разрушения металлов под действием внешних факторов: характера среды или термодинамических условий. Различают два основных типа коррозионных процессов:

1 – **химическая коррозия** (коррозия в среде органических веществ или в среде газов при высокой температуре). В этом случае между металлом и химическим реагентом протекает обычная окислительно-восстановительная реакция; 2 – **электрохимическая коррозия** (коррозия в среде электропроводящих жидкостей или в среде влажного газа – атмосферная коррозия).

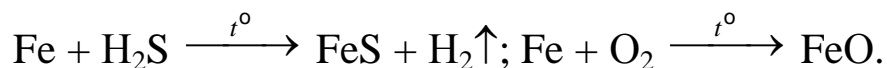
Коррозия в **среде органических жидкостей** протекает благодаря наличию различных примесей в составе металла или его сплава либо за счет реакционно-способных функциональных групп в составе среды.

ПРИМЕР 1. В состав топлива могут входить примеси, не связанные с ним химически - это свободная сера или ее соединения, соединения фосфора или азота. В этом случае между металлом и примесью происходит обычная химическая реакция его окисления $Fe + S \rightarrow FeS$.

ПРИМЕР 2. Если же примесь химически связана с органическим веществом, то есть входит в состав его формулы, то происходит другая реакция взаимодействия $\text{Fe} + \text{R} - \text{S} - \text{R}^{\text{I}} \rightarrow \text{FeS} + \text{R} - \text{R}^{\text{I}}$.

Примеси, входящие в состав органического топлива, смазочных масел или других углеводородов, являются результатом их органического синтеза, очистки или крекинга нефтепродуктов. Этому типу коррозии подвергаются детали машин, требующие смазки, или камеры двигателей внутреннего сгорания.

Газовая коррозия в среде сухого газа. В процессе газовой коррозии происходит обычная химическая реакция между металлом и самим газом (Cl_2 , O_2 , H_2S , HCl и т.п.)



Такие процессы гетерогенны, протекают при высоких температурах (100°C) и, следовательно, при отсутствии жидкой воды (то есть при отсутствии ионов в растворе). Этот тип коррозии характерен для выхлопных труб автомобилей, газовых печей, камер сгорания газообразного топлива и т.п.

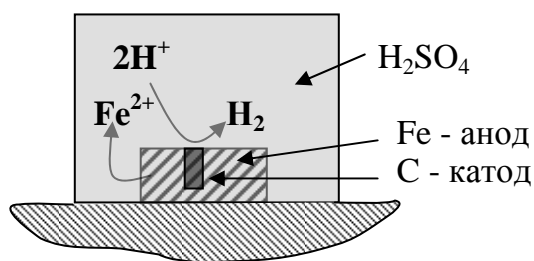
Электрохимическая коррозия в среде проводящих жидкостей

К электропроводящим жидкостям относят любые электролиты: растворы кислот, щелочей, солей, обычная водопроводная, речная, морская или грунтовая вода. Такому виду коррозии подвергаются фермы подводной части мостов, подводные лодки, днища морских судов, а также оборудование химических заводов и трубо-

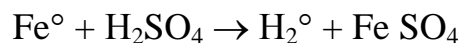
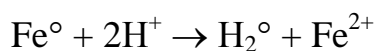
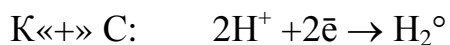
Окончание задания к разд. 8.3 – 8.4

проводы. Процессы коррозии, возникающие в этом случае, обусловлены наличием различных примесей, которые содержатся в составе самих металлов. Так, например, железо в виде различных марок сталей, всегда может содержать углерод, марганец, никель, медь или другие включения.

ПРИМЕР. Коррозия железа в кислой среде. Металл (железо), содержащий в своем составе примеси углерода, в среде электролита-кислоты *проявляет функцию анода*, и заряжается отрицательно, поскольку углерод – инертный материал. Отрицательный заряд на границе раздела $Me - \text{раствор}$ создает отрицательный потенциал. При стандартных условиях величина этого потенциала $\varphi^\circ_{Fe^{2+}/Fe^\circ} = -0,44 \text{ В}$. Углерод в этой паре выступает в роли инертного электрода *катода* но, поскольку он участия в реакции не принимает, на нем из раствора восстанавливается водород. Стандартный потенциал такого катода равен $\varphi^\circ_{2H^+/H_2} = 0$. Т. о., возникает гальванический элемент, E которого



характеризуется разностью этих потенциалов. При стандартных условиях $E^\circ = \varphi^\circ_{2H^+/H_2} - \varphi^\circ_{Fe^{2+}/Fe^\circ} = 0 - (-0,44) = 0,44 \text{ В}$. В результате, происходят реакции:



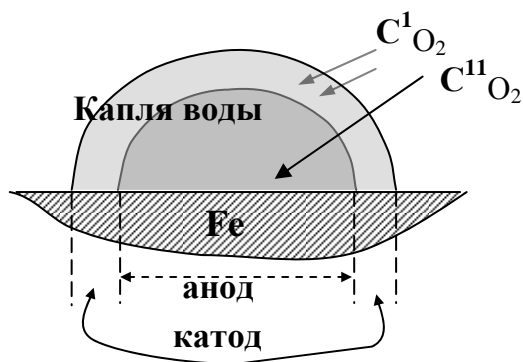
Любой металл, который входит в состав стали в виде микро-включения и является менее активным, чем железо, то есть обладает большим значением стандартного электродного потенциала по отношению к железу, будет выступать в роль катода. Обычная, не-

легированная сталь, попадая в раствор любого электролита, будет подвергаться подобному виду коррозии.

Электрохимической коррозией в среде влажного газа является, например, атмосферная коррозия. Этому типу коррозии подвергаются надводные металлические конструкции, линии электропередач, кузова машин, поверхностные трубопроводы и т.п.

Рассмотрим атмосферную коррозию железа под каплей воды.

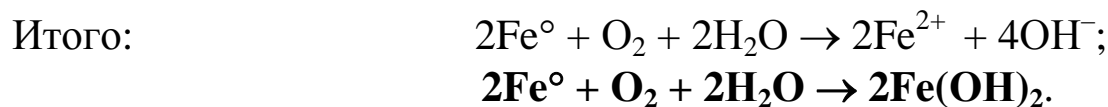
В каплю со стороны атмосферы проникают молекулы кислорода, которые растворяются в ней: $O_2 + H_2O$. Концентрация кислорода у поверхности капли (C^I) всегда немного выше, чем концентрация кислорода в центре, у поверхности железа (C^{II}).



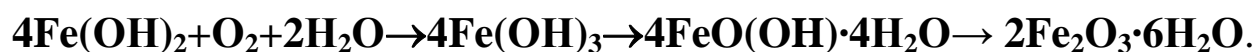
В результате этого, поверхность металла оказывается под воздействием разных концентраций окислителя. На предполагаемой границе раздела возникает разность потенциалов металла, обусловленная различной кон-

центрацией электролита. По разные стороны границ раздела, железо выступает *анодом – внутри* и *катодом – снаружи*. Происходят следующие электродные процессы: само железо окисляется на аноде, поскольку его потенциал оказывается меньше потенциала кислородного полуэлемента: $\Phi^{\circ}_{O_2+2H_2O/4OH^-} > \Phi^{\circ}_{Fe^{2+}/Fe^{\circ}}$, а на катоде происходит восстановление кислорода из воды по той же причине.

Окончание задания к разд. 8.3 – 8.4



Отдельные виды коррозии практически никогда не происходят в чистом виде, поэтому данный процесс не заканчивается образованием гидроксида железа (II)



Всю смесь продуктов окисления железа называют *ржавчиной*.

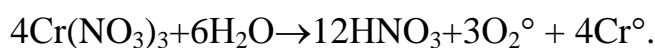
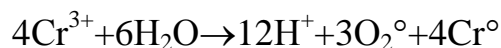
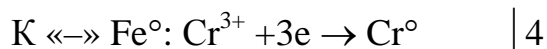
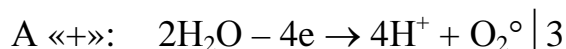
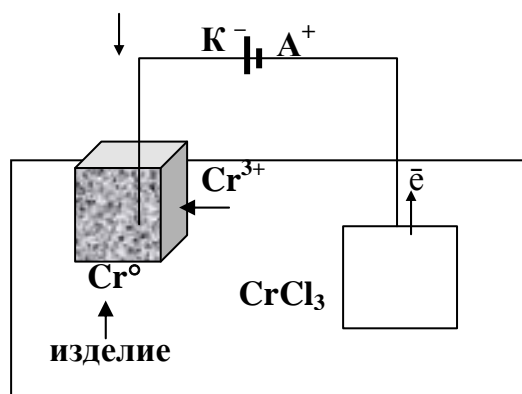
Методы защиты металлов от коррозии. Все методы защиты можно подразделить на: *электрохимические* (гальваностегия, протекторная защита, анодное окислирование) и *не электрохимические* (легирование металлов, нанесение неметаллических покрытий и рациональное конструирование).

Гальваностегией называется метод нанесения защитных покрытий электролитическим способом, при котором в качестве *катада* выступает металл изделия, к нему подключается отрицательный полюс постоянного источника тока. На нем происходит восстановление металла покрытия. *Анодом* служит *черновой металл* или *инертный электрод*, к нему подключается положительный полюс постоянного источника тока. В качестве электролита обычно выбирают раствор, содержащий те ионы металла, которые необходимо восстановить на изделии.

ПРИМЕР. При хромировании стального изделия в качестве анода применя-

Окончание задания к разд. 8.3 – 8.4

ется *инертный электрод*. На аноде происходит окисление кислорода из воды, в кислой среде, или галогенид - иона (в случае бескислородного аниона).



Покрытия, наносимые методом гальваностегии, могут содержать металл, более активный, чем тот, который покрывают (*анодное покрытие*), и менее активный (*катодное покрытие*).

В качестве *анодных* покрытий выбирают металл, обладающий прочной оксидной пленкой. Анодные покрытия используют для изделий, подвергающихся механическим повреждениям и истиранию. В этом случае поверхность самого материала не корродирует при нарушении целостности покрытия, так как металл играет роль катода и на нем восстанавливается водород (ведра, ручки, ножи и вилки и т.п.). Так, для железа анодным покрытием может служить Ni, Cr, Al, Zn.

Катодные покрытия применяют в случаях, когда износа детали можно избежать (внутренняя поверхность консервных банок, серебрение и золочение украшений). При нарушении материала покрытия коррозии подвергается сама деталь, так как она выступает в роли анода. Если исходный материал – Fe, то металлом покрытия

служит Ag, Au, Cu, Sn.

Прочность защитного покрытия зависит от методов, которыми пользуются при их нанесении, толщины, свойств самого металла и металла покрытия. Высокая скорость покрытия обеспечивается величиной пропускаемого тока, а также числом ионов металла в растворе. Однако такая скорость приводит к непрочному слою нанесенного металла. Для оптимизации процесса в качестве электролитов выбирают соли, способные подавать ионы металла в раствор постепенно во времени. Такими свойствами обладают, например, комплексные соединения (например, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$), где концентрация иона хрома зависит от скорости распада комплексного иона.

Протекторной защите металлов от коррозии подвергают днища морских судов, шлюзовые ворота, трубопроводы и подводные металлические конструкции, то есть большие поверхности, на которые трудно нанести покрытие. Суть ее заключается в следующем: к изделию подсоединяется более активный металл – протектор и искусственно создается гальваническая пара с помощью постоянного источника тока. Отрицательный полюс (К) подсоединяют к самой конструкции, положительный полюс (А) – к металлу протектора. При этих условиях на металле конструкции будет восстанавливаться водород из воды, а протектор постепенно разрушается.

Анодное окисление – процесс образования оксидной пленки на поверхности металла путем электрохимического воздей-

ствия. Обработка заключается в том, что алюминиевое изделие опускают в электролизер с раствором серной, хромовой, борной или щавелевой кислоты, где в роли анода выступает само изделие, а в роли катода любой металл, не взаимодействующий с электролитом (например, свинец). На катоде восстанавливается водород, а на аноде протекает реакция взаимодействия алюминия с водой с образованием прочной оксидной пленки. Процесс сложный и многоступенчатый, в результате его происходит увеличение толщины оксидной пленки. Оксидная пленка в дальнейшем может быть пропитана специальными составами, повышающими ее коррозионную активность, а также окрашена в различные цвета с декоративной целью.

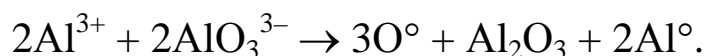
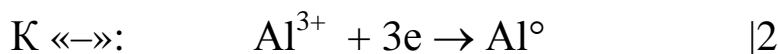
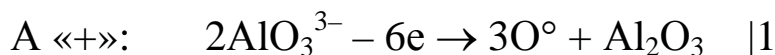
Процессу оксидирования подвергают чаще всего медь, магний и алюминий.

Методы электрохимической обработки металлов. Под электрохимической обработкой металлов подразумевают изменение формы изделия, поверхности, создание слепков, электрохимическую выплавку. Некоторые из них: *гальванопластика, размерная обработка, выплавка алюминия.*

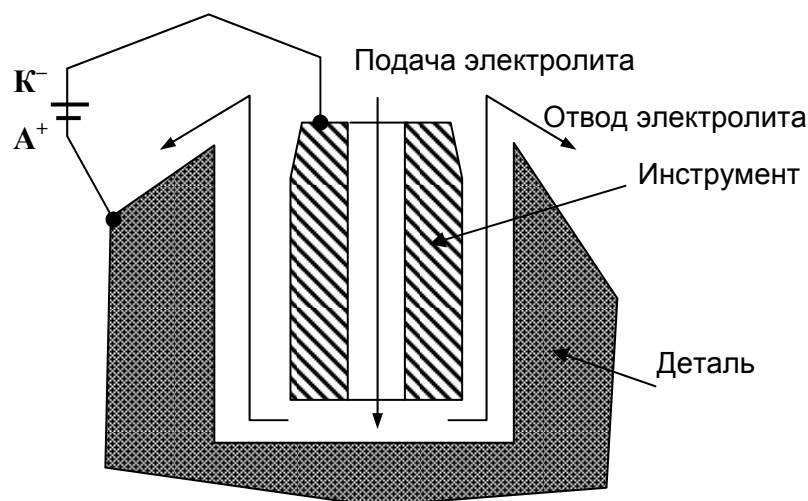
Гальванопластика – метод создания тонких слепков с поверхности изделия, аналогичен гальваностегии, но отличается тем, что перед нанесением покрытия изделие покрывают сначала тонкой алюминиевой фольгой (металлом, легко растворяющимся в соляной кислоте) или слоем легкоплавкого ($t_{\text{кип.}}^{\circ} = 30^{\circ}\text{C}$) галлия. На

полученный слепок электрохимическим способом наносят покрытие толщиной от 1 до 4 мкм ($\sim 10^{-6}$ м).

Электрохимическая выплавка алюминия. Выплавка алюминия из оксида алюминия (Al_2O_3 глинозем) – энергоемкий процесс. Он требует создания высоких температур $\sim 1000^\circ \text{C}$. С целью снижения энергозатрат электролиз оксида алюминия производят в расплаве криолита – гексафтороалюмината натрия ($\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$). При этом оксид алюминия диссоциирует по схеме: $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Al}^{3+} + 3\text{O}^{2-}$. В качестве катода при электролизе используют графитовое дно печи, на котором восстанавливается алюминий, а в качестве анода – графитовые стержни. Износ стержней постоянно восполняется.



Размерная обработка металла применяется при обработке изделий из металлов высокой твердости и кислотоупорных сталей, не поддающихся обычному шлифованию и фрезерованию, а также для изготовления отверстий сложной конфигурации. Такой тип обработки называется анодной, так как металл изделия служит анодом, а инструмент – катодом.



Подобная обработка требует значительных затрат энергии, но ее преимуществом является то, что сам инструмент практически не изнашивается.

Аналогичным образом производят травление или изготовление нестирающихся надписей.

Химические источники тока – устройства, позволяющие вырабатывать электрический ток за счет энергии окислительно-восстановительных реакций. Электрическая энергия, которая вырабатывается на электростанциях, является результатом превращения энергии химических реакций (при горении топлива), либо механической энергии падающей воды, первоначально в тепловую энергию. Все это вызывает ухудшение экологической обстановки. Подобные электростанции невозможно установить на самолетах, космических кораблях или портативных устройствах. Причем КПД таких мощных систем составляет не более 15 – 40 %.

К химическим источникам тока относят:

первичные – гальванические элементы одноразового действия;

вторичные – аккумуляторы – элементы многоразового действия.

Преимущества: бесшумность, высокий КПД, безвредность, малые размеры. Приборы многоразового действия получили наи-

Окончание задания к разд. 8.3 – 8.4

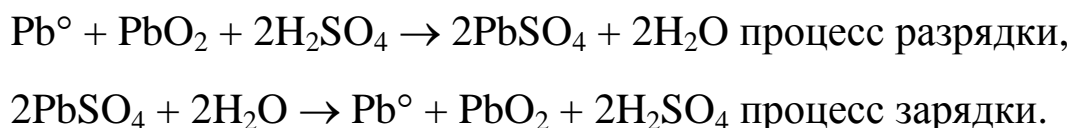
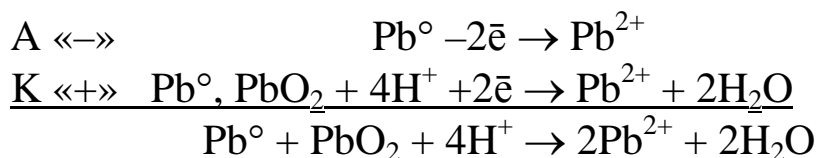
большее распространение, среди них различают кислотные и щелочные аккумуляторы.

Кислотные аккумуляторы – типичным кислотным аккумулятором является свинцовый аккумулятор. Представляет собой систему, состоящую из двух свинцовых перфорированных пластин,



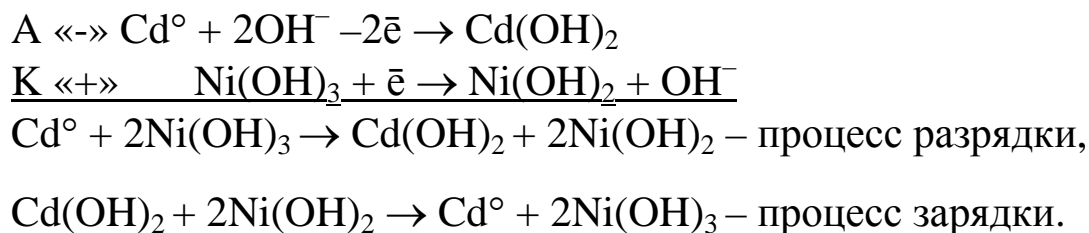
одна из которых покрыта губчатым свинцом – анод, а другая оксидом свинца (IV) – катод.

Обе пластины опущены в раствор 30 % серной кислоты.



Характеристики процесса: КПД = 80%, срок службы от 2 до 5 лет, $E = 2,041 \text{ В}$. Используют в автомобилях, самолетах, на предприятиях.

Щелочные аккумуляторы $A^- \text{Cd}^\circ \mid \text{KOH}, 20\% \mid \text{NiO}(\text{OH}) \text{K}^+$
– никеле - кадмиевый.



Характеристики процесса: КПД = 60 – 65 %, срок службы до 10 лет, $E = 1,45 \text{ В}$. Используют в приборах, часах, компьютерах и т. п.

Задания к разделам 8.3-8.4

Составить схемы гальванических элементов, указать в них функции каждого полуэлемента, написать анодные и катодные полуреакции. Составить схемы электролиза.

	8.3. Гальваническая пара			8.4. Электролиз	
1.	$\text{Sc}^{3+}(10^{-3}) / \text{Sc}$	$\text{Be}^{2+}(10^{-2}) / \text{Be}$	1.	$\text{AlCl}_3_{\text{p-в}}$	$\text{AlCl}_3_{\text{p-p}}$
2.	$\text{Be}^{2+}(10^{-4}) / \text{Be}$	$\text{Ac}^{3+}(10^{-2}) / \text{Ac}$	2.	$\text{CuS}_{\text{p-в}}$	$\text{CuSO}_{4\text{p-p}}$
3.	$\text{Sc}^{3+}(10^{-2}) / \text{Sc}$	$\text{Ti}^{2+}(10^{-5}) / \text{Ti}$	3.	$\text{ZnCl}_2_{\text{p-в}}$	$\text{ZnCl}_2_{\text{p-p}}$
4.	$\text{Hf}^{4+}(10^{-3}) / \text{Hf}$	$\text{Ti}^{2+}(10^{-6}) / \text{Ti}$	4.	$\text{PbCl}_2_{\text{p-в}}$	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2_{\text{p-p}}$
5.	$\text{V}^{2+}(10^{-4}) / \text{V}$	$\text{Ti}^{3+}(10^{-2}) / \text{Ti}$	5.	$\text{FeI}_3_{\text{p-в}}$	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3_{\text{p-p}}$
6.	$\text{Mn}^{2+}(10^{-4}) / \text{Mn}$	$\text{Ti}^{3+}(10^{-2}) / \text{Ti}$	6.	$\text{FeS}_{\text{p-в}}$	$\text{FeSO}_4_{\text{p-p}}$
7.	$\text{Nb}^{3+}(10^{-8}) / \text{Nb}$	$\text{V}^{2+}(10^{-1}) / \text{V}$	7.	$\text{Fe}_2\text{S}_3_{\text{p-в}}$	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3_{\text{p-p}}$
8.	$\text{Nb}^{3+}(10^{-1}) / \text{Nb}$	$\text{Cr}^{2+}(10^{-8}) / \text{Cr}$	8.	$\text{PbCl}_2_{\text{p-в}}$	$\text{PbCl}_2_{\text{p-p}}$
9.	$\text{V}^{3+}(10^{-6}) / \text{V}$	$\text{Cr}^{2+}(10^{-1}) / \text{Cr}$	9.	$\text{FeCl}_3_{\text{p-в}}$	$\text{FeCl}_3_{\text{p-p}}$
10.	$\text{V}^{3+}(10^{-2}) / \text{V}$	$\text{Zn}^{2+}(10^{-6}) / \text{Zn}$	10.	$\text{FeCl}_2_{\text{p-в}}$	$\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2_{\text{p-p}}$
11.	$\text{Cr}^{3+}(10^{-5}) / \text{Cr}$	$\text{Zn}^{2+}(10^{-1}) / \text{Zn}$	11.	H_3PO_4	$\text{FePO}_4_{\text{p-p}}$
12.	$\text{Ga}^{3+}(10^{-2}) / \text{Ga}$	$\text{Ga}^{2+}(10^{-5}) / \text{Ga}$	12.	$\text{H}_2\text{SO}_4_{\text{p-в}}$	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3_{\text{p-p}}$
13.	$\text{Fe}^{2+}(10^{-3}) / \text{Fe}$	$\text{Ga}^{2+}(10^{-1}) / \text{Ga}$	13.	$\text{AlCl}_3_{\text{p-в}}$	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3_{\text{p-p}}$
14.	$\text{Cd}^{2+}(10^{-5}) / \text{Cd}$	$\text{Fe}^{2+}(10^{-2}) / \text{Fe}$	14.	$\text{AlBr}_3_{\text{p-в}}$	$\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3_{\text{p-p}}$
15.	$\text{Al}^{3+}(10^{-3}) / \text{Al}$	$\text{Tl}^{2+}(10^{-6}) / \text{Tl}$	15.	$\text{NaOH}_{\text{конц}}$	$\text{NaOH}_{\text{p-p}}$
16.	$\text{Al}^{3+}(10^{-2}) / \text{Al}$	$\text{Zn}^{2+}(10^{-5}) / \text{Zn}$	16.	$\text{Na}_2\text{S}_{\text{p-в}}$	$\text{NaCO}_3_{\text{p-p}}$
17.	$\text{Tl}^{+}(10^{-4}) / \text{Tl}$	$\text{In}^{3+}(10^{-3}) / \text{In}$	17.	$\text{K}_2\text{S}_{\text{p-в}}$	$\text{Na}_2\text{SO}_4_{\text{p-p}}$
18.	$\text{Tl}^{+}(10^{-5}) / \text{Tl}$	$\text{Ga}^{3+}(10^{-2}) / \text{Ga}$	18.	$\text{NaCl}_{\text{p-в}}$	$\text{NaCl}_{\text{p-p}}$
19.	$\text{Sn}^{2+}(10^{-5}) / \text{Sn}$	$\text{Ga}^{3+}(10^{-2}) / \text{Ga}$	19.	$\text{H}_2\text{SO}_4_{\text{конц}}$	$\text{Na}_3\text{PO}_4_{\text{p-p}}$
20.	$\text{Fe}^{2+}(10^{-2}) / \text{Fe}$	$\text{Tl}^{+}(10^{-4}) / \text{Tl}$	20.	$\text{KOH}_{\text{конц}}$	$\text{KOH}_{\text{p-p}}$
21.	$\text{Tl}^{+}(10^{-4}) / \text{Tl}$	$\text{Cd}^{2+}(10^{-3}) / \text{Cd}$	21.	$\text{KCl}_{\text{p-в}}$	$\text{K}_2\text{CO}_3_{\text{p-p}}$
22.	$\text{Mn}^{3+}(10^{-7}) / \text{Mn}$	$\text{Tl}^{+}(10^{-1}) / \text{Tl}$	22.	$\text{KBr}_{\text{p-в}}$	$\text{KCl}_{\text{p-p}}$
23.	$\text{Co}^{2+}(10^{-4}) / \text{Co}$	$\text{Mn}^{3+}(10^{-3}) / \text{Mn}$	23.	$\text{KI}_{\text{p-в}}$	$\text{KClO}_{\text{p-p}}$
24.	$\text{Mn}^{3+}(10^{-2}) / \text{Mn}$	$\text{Ni}^{2+}(10^{-4}) / \text{Ni}$	24.	$\text{K}_2\text{S}_{\text{p-в}}$	$\text{K}_2\text{SO}_4_{\text{p-p}}$
25.	$\text{Ni}^{2+}(10^{-1}) / \text{Ni}$	$\text{Mo}^{3+}(10^{-6}) / \text{Mo}$	25.	$\text{MgCl}_2_{\text{p-в}}$	$\text{KNO}_3_{\text{p-p}}$
26.	$\text{Mo}^{3+}(10^{-2}) / \text{Mo}$	$\text{Sn}^{2+}(10^{-5}) / \text{Sn}$	26.	$\text{NaBr}_{\text{p-в}}$	$\text{NaNO}_3_{\text{p-p}}$
27.	$\text{Pb}^{2+}(10^{-6}) / \text{Pb}$	$\text{Mo}^{3+}(10^{-3}) / \text{Mo}$	27.	$\text{BaCl}_2_{\text{p-в}}$	$\text{BaCl}_2_{\text{p-p}}$
28.	$\text{Pb}^{2+}(10^{-4}) / \text{Pb}$	$\text{Sn}^{2+}(10^{-2}) / \text{Sn}$	28.	$\text{SnS}_{\text{p-в}}$	$\text{SnSO}_4_{\text{p-p}}$
29.	$\text{Fe}^{3+}(10^{-7}) / \text{Fe}$	$\text{Pb}^{2+}(10^{-1}) / \text{Pb}$	29.	$\text{ZnS}_{\text{p-в}}$	$\text{CaSO}_4_{\text{p-p}}$
30.	$\text{Fe}^{3+}(10^{-2}) / \text{Fe}$	$\text{H}^{+}(10^{-3}) / \text{SH}_2$	30.	$\text{CaCl}_2_{\text{p-в}}$	$\text{CaCl}_2_{\text{p-p}}$
31.	$\text{H}^{+}(10^{-4}) / \text{SH}_2$	$\text{Pb}^{2+}(10^{-2}) / \text{Pb}$	31.	$\text{CaI}_2_{\text{p-в}}$	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2_{\text{p-p}}$

Окончание задания к разд. 8.3 – 8.4

32.	$\text{Sn}^{2+}(10^{-2}) / \text{Sn}$	$\text{H}^+(10^{-5}) / \text{SH}_2$	32.	$\text{CuI}_2_{\text{p-в}}$	$\text{CaHPO}_4_{\text{p-п}}$
33.	$\text{H}^+(10^{-5}) / \text{SH}_2$	$\text{Mo}^{3+}(10^{-2}) / \text{Mo}$	33.	$\text{CuBr}_2_{\text{p-в}}$	$\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2_{\text{p-п}}$
34.	$\text{Ni}^{2+}(10^{-2}) / \text{Ni}$	$\text{H}^+(10^{-6}) / \text{SH}_2$	34.	$\text{MgS}_{\text{p-в}}$	$\text{MgSO}_4_{\text{p-п}}$
35.	$\text{H}^+(10^{-7}) / \text{SH}_2$	$\text{Co}^{2+}(10^{-2}) / \text{Co}$	35.	$\text{MgI}_2_{\text{p-в}}$	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2_{\text{p-п}}$
36.	$\text{Mn}^{3+}(10^{-2}) / \text{Mn}$	$\text{H}^+(10^{-7}) / \text{SH}_2$	36.	$\text{KI}_{\text{p-в}}$	$\text{KI}_{\text{p-п}}$
37.	$\text{H}^+(10^{-7}) / \text{SH}_2$	$\text{In}^{3+}(10^{-2}) / \text{In}$	37.	$\text{NaI}_{\text{p-в}}$	$\text{NaI}_{\text{p-п}}$
38.	$\text{Sb}^{3+}(10^{-1}) / \text{Sb}$	$\text{As}^{3+}(10^{-6}) / \text{As}$	38.	$\text{AlCl}_3_{\text{p-в}}$	$\text{CaI}_2_{\text{p-п}}$
39.	$\text{Cu}^{2+}(10^{-4}) / \text{Cu}$	$\text{As}^{3+}(10^{-2}) / \text{As}$	39.	$\text{CuS}_{\text{p-в}}$	$\text{NiSO}_4_{\text{p-п}}$
40.	$\text{As}^{3+}(10^{-2}) / \text{As}$	$\text{Tc}^{2+}(10^{-6}) / \text{Tc}$	40.	$\text{ZnCl}_2_{\text{p-в}}$	$\text{NiCl}_2_{\text{p-п}}$
41.	$\text{Co}^{3+}(10^{-2}) / \text{Co}$	$\text{Cu}^+(10^{-4}) / \text{Cu}$	41.	$\text{PbI}_2_{\text{p-в}}$	$\text{SnSO}_4_{\text{p-п}}$
42.	$\text{Ni}^{2+}(10^{-5}) / \text{Ni}$	$\text{Fe}^{2+}(10^{-4}) / \text{Fe}$	42.	$\text{FeBr}_3_{\text{p-в}}$	$\text{Sn}(\text{NO}_3)_2_{\text{p-п}}$

Приложение 1

Константы диссоциации некоторых электролитов

Электролит	Константа диссоциации		
	K_1	K_2	K_3
А• Кислоты			
Азотистая HNO_2	$5,1 \cdot 10^{-4}$		
Азотная HNO_3	10^0		
Алюминиевая (мета) HAlO_2	$4,0 \cdot 10^{-13}$		
Борная (мета) HBO_2	$7,5 \cdot 10^{-10}$		
Борная (орто) H_3BO_3	$5,8 \cdot 10^{-10}$		
Борная (тетра) $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-8}$	
Бромноватистая HBrO	$2,5 \cdot 10^{-9}$		
Бромоводородная HBr	10^9		
Винная $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$	$9,1 \cdot 10^{-4}$	$4,3 \cdot 10^{-5}$	
Дихромовая $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$		$2,3 \cdot 10^{-2}$	
Иодноватистая HIO	$2,3 \cdot 10^{-11}$		
Йодноватая HIO_3	$1,6 \cdot 10^{-1}$		
Иодоводородная HI	10^{11}		
Кремниевая (мета) H_2SiO_3	$2,2 \cdot 10^{-10}$	$1,6 \cdot 10^{-12}$	
Кремниевая (орто) H_4SiO_4	$2,0 \cdot 10^{-10}$	$2,0 \cdot 10^{-12}$	$1,0 \cdot 10^{-12}$
Марганцовая HMnO_4	$2,0 \cdot 10^2$		
Марганцовистая H_2MnO_4	–	–	–
Муравьиная HCOOH	$1,8 \cdot 10^{-4}$		
Мышьяковая (орто) H_3AsO_4	$6,0 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$3,0 \cdot 10^{-12}$
Мышьяковистая H_3AsO_3	$5,1 \cdot 10^{-10}$		
Пероксид водорода H_2O_2	$2,0 \cdot 10^{-12}$		
Плавиковая HF	$6,8 \cdot 10^{-4}$		
Селенистая H_2SeO_3	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$4,8 \cdot 10^{-9}$	
Селеновая H_2SeO_4		$1,3 \cdot 10^{-2}$	
Серная H_2SO_4		$1,2 \cdot 10^{-2}$	
Синильная HCN	$6,2 \cdot 10^{-10}$		
Сернистая $\text{H}_2\text{S O}_3$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$6,2 \cdot 10^{-8}$	
Сероводород H_2S	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-14}$	
Тиосерная $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$2,5 \cdot 10^{-1}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	

Окончание приложения 1

Электролит	Константа диссоциации		
	K_1	K_2	K_3
Тиоциановая HSCN	$1,4 \cdot 10^{-1}$		
Угольная H_2CO_3	$4,5 \cdot 10^{-7}$	$4,8 \cdot 10^{-11}$	
Уксусная CH_3COOH	$1,8 \cdot 10^{-5}$		
Фосфористая H_3PO_3	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-7}$	
Фосфорная (ди) $H_4P_2O_7$	10^{-1}	10^{-2}	10^{-9}
Фосфорная (мета) HPO_3	-		
Фосфорная (орто) H_3PO_4	$7,6 \cdot 10^{-3}$	$6,2 \cdot 10^{-8}$	$4,2 \cdot 10^{-13}$
Фосфорноватистая H_3PO_2	$7,9 \cdot 10^{-2}$		
Фтороводородная HF	$6,6 \cdot 10^{-4}$		
Хлористая $HClO_2$	-		
Хлорная $HClO_4$	10^8		
Хлорноватая $HClO_3$	-		
Хлорноватистая $HClO$	$5 \cdot 10^{-8}$		
Хлороводородная HCl	10^7		
Хромовая H_2CrO_4	$1,1 \cdot 10^{-1}$	$3,2 \cdot 10^{-7}$	
Б•Основания			
Аммиак $NH_3 + H_2O$	$1,76 \cdot 10^{-5}$		
Гидразин $N_2H_4 + H_2O$	$9,8 \cdot 10^{-7}$		
Гидроксиламин	$9,6 \cdot 10^{-9}$		
Гидроксид алюминия $Al(OH)_3$			$1,38 \cdot 10^{-9}$
Гидроксид бария $Ba(OH)_2$		$2,3 \cdot 10^{-1}$	
Гидроксид железа $Fe(OH)_2$		$1,3 \cdot 10^{-4}$	
Гидроксид железа $Fe(OH)_3$		$1,3 \cdot 10^{-11}$	$1,3 \cdot 10^{-12}$
Гидроксид кальция $Ca(OH)_2$		$4,0 \cdot 10^{-2}$	
Гидроксид лития LiOH	$6,8 \cdot 10^{-1}$		
Гидроксид магния $Mg(OH)_2$		$2,5 \cdot 10^{-3}$	
Гидроксид меди $Cu(OH)_2$		$3,4 \cdot 10^{-7}$	
Гидроксид никеля $Ni(OH)_2$		$3,4 \cdot 10^{-5}$	
Гидроксид хрома $Cr(OH)_3$			$1,0 \cdot 10^{-10}$
Гидроксид серебра AgOH	$5,0 \cdot 10^{-3}$		

Традиционные и систематические названия некоторых кислот

Традиционные названия некоторых кислот	Формула	Систематические названия некоторых кислот
Азотистая	HNO_2	Диоксонитрат водорода
Алюминиевая (мета)	HAIO_2	Диоксоалюминат водорода
Борная (мета)	HBO_2	Диоксоборат (III) водорода
Борная (орто)	H_3BO_3	Триоксоборат (III) водорода
Борная (тетра)	$\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$	Гептаоксотетраборат (III) водорода
Бромноватистая	HBrO	Оксобромат (I) водорода
Тиоциановая	HCNS	Тиоцианид водорода
Тиосерная	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Триоксодисульфат(II), водорода
Йодноватая	HIO_3	Триоксохлорат водорода
Йодноватистая	HIO	Оксохлорат водорода
Кремниевая (мета)	H_2SiO_3	Триоксосиликат водорода
Кремниевая (орто)	H_4SiO_4	Тетраоксосиликат водорода
Муравьиная	HCOOH	Метанкарбоновая
Мышьяковая (орто)	H_3AsO_4	Тетраоксоарсенат (V) водорода
Мышьяковистая	H_3AsO_3	Триоксоарсенит (III) водорода
Пероксид водорода	H_2O_2	Пероксид водорода
Фтороводородная	HF	Фторид водорода
Хлорная	HClO_4	Тетраоксохлорат (VII) водорода
Селеновая	H_2SeO_4	Тетраоксосселенат (VI) водорода
Серная	H_2SO_4	Тетраоксосульфат (VI) водорода
Сернистая	H_2SO_3	Тетраоксосульфит (IV) водорода
Сероводородная	H_2S	Сульфид водорода
Циановодородная	HCN	Цианид водорода
Пероксодисерная	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6(\text{O}_2)$	Пероксогексаоксодисульфат (VI) водорода

Приложение 3

Произведение растворимости малорастворимых соединений^x

Вещество	ПР 10 ^x	Вещество	ПР 10 ^x	Вещество	ПР 10 ^x
AgBr	-13	CaSO ₄	-5	Li ₃ PO ₄	-9
Ag ₂ CO ₃	-12	Ca(OH) ₂	-6	LiF	-3
Ag ₃ AsO ₃	-19	CaF ₂	-11	Mg(OH) ₂	-26
AgCH ₃ COO	-3	CaCO ₃	-9	Mg ₃ (PO ₄) ₂	-12
AgCl	-10	Cd(CN) ₂	-8	MgC ₂ O ₄	-9
Ag ₂ CrO ₄	-12	Co(OH) ₂	-15	MgCO ₃	-6
Al(OH) ₃	-32	CoC ₂ O ₄	-8	MgF ₂	-5
AgJO ₃	-8	CdS	-28	Mn(OH) ₂	-13
Ag ₃ PO ₄	-18	CoS	-28	MnS	-13
Ag ₂ O	-8	CaC ₂ O ₄	-9	Ni(JO ₃) ₂	-14
Ag ₂ SO ₃	-14	Ca ₃ (AsO ₄) ₂	-19	Ni(OH) ₂	-8
AgBrO ₃	-5	Cd(OH) ₂	-15	NiS	-22
Ag ₂ C ₂ O ₄	-11	Ca(JO ₃) ₂	-6	Pb(BrO ₃) ₂	-11
AgCN	-15	Cu(JO ₃) ₂	-8	Pb(JO ₃) ₂	-36
Ag ₃ AsO ₄	-22	CsMnO ₄	-5	Pb ₃ (AsO ₄) ₂	-13
Ag ₂ Cr ₂ O ₇	-7	Cu ₂ S	-48	Pb ₃ (PO ₄) ₂	-8
Ba ₃ (PO ₄) ₂	-39	CsJO ₃	-2	PbBr ₂	-5
AgJ	-16	Cu ₃ (AsO ₄) ₂	-36	PbC ₂ O ₄	-4
AgNO ₂	-10	CuJ	-6	PbCl ₂	-5
Ag ₂ S	-50	CuC ₂ O ₄	-7	PbCrO ₄	-29
BaSO ₃	-7	Fe(OH) ₃	-38	PbF ₂	-9
BaCrO ₄	-10	FeS	-16	PbJ ₂	-8
Ag ₂ SO ₄	-5	CuS	-36	PbS	-13
AlPO ₄	-19	CuCl	-12	PbSO ₄	-43
Be(OH) ₂	-22	Hg ₂ Br ₂	-18	SnS	-26
Bi ₂ S ₃	-97	Hg ₂ J ₂	-45	Tl ₂ C ₂ O ₄	-3
BaCO ₃	-9	Fe(OH) ₂	-17	Tl ₂ CO ₃	-4
Ba(BrO ₃) ₂	-5	Hg ₂ SO ₄	-7	Tl ₂ S	-4
BaSO ₄	-10	Hg ₂ Cl ₂	-23	TlBr	-4
BeCO ₃	-3	HgS	-29	TlCl	-6
BaF ₂	-6	KClO ₄	-4	TlN ₃	-24
BaC ₂ O ₄	-7	KJO ₄	-2	Zn(CN) ₂	-24
BiJ ₃	-19	Li ₂ CO ₃	-3	ZnS	-13

^x Значения ПР даны в виде степени числа десять.

Термодинамические характеристики веществ

Агрегатные состояния веществ обозначены: к – кристаллическое, ж – жидкое, г – газообразное, р – водный раствор

Формула	$\Delta H_{f, 298}$	S_{298}	$\Delta G_{f, 298}$	Формула	$\Delta H_{f, 298}$	S_{298}	$\Delta G_{f, 298}$
Ag _к	0	42,6	0	As ₂ S _{3к}	-723,8	96,0	—
Ag ⁺ _р	105,5	72,6	77,1	Au _к	0	47,4	0
AgBr _к	-100,7	107,	-97,2	Au ⁺ _р	222,0	128,0	179,0
AgCl _к	-127,1	96,1	-109,8	HAuO ₃ ²⁻ _р	—	—	-174,9
AgF _к	-205,9	83,7	-188,2	B _к	0	5,87	—
AgI _к	-61,9	115,	-66,4	B ₂ O _{3к}	-1264,0	53,9	—
AgNO ₃	-120,7	140,	—	BF _{3к}	-1110,0	254,2	—
Ag ₂ O _к	-30,6	121,	—	Ba _к	0	62,4	0
Ag ₂ S	-33,2	140,	—	Ba ²⁺ _р	-524,0	8,4	-546,8
Al _к	0	28,3	0	BaCO _{3к}	-1210,8	112,1	-1132,2
Al ₄ C _{3к}	-208,8	89,0	-196,4	BaF _{2к}	-1192	96	—
Al(CH ₃ COO) _{3к}	-1890,7	—	—	BaCl _{2к}	-859,8	125,5	—
AlCl _{3к}	-707,2	109,	-628,6	Ba(NO ₃) _{2к}	-979,0	213,8	—
AlN	-318,1	20,2	—	BaO _к	-548,1	72,0	-520,4
Al ₂ O _{3к}	-1675,7	50,9	—	Ba(OH) _{2к}	-941,4	108,8	-855,2
Al(OH) _{3к}	-1294,3	70,1	—	BaSO _{4к}	-1459,0	132,2	—
Al ₂ S _{3к}	-723,8	—	—	Be _к	0	9,5	0
Al ₂ (SO ₄) _{3к}	-3441,8	239,	—	Be ²⁺ _р	-377,4	—	-375,7
As	0	35,1	—	BeCO _{3к}	-1046,0	51,9	-965,2
AsCl ₃	-299,2	327,	—	BeO _к	-609,2	13,8	-579,9
As ₂ O _{3к}	-656,8	107,	—	Br _г	111,8	174,9	82,4
As ₂ O _{5к}	-918,0	105,	—	Br ⁺ _г	1260,1	176,8	1223,9
CH ₃ F _г	-246,9	222,	-223,0	CO(NH ₂) _{2к}	-332,7	104,6	-196,7
CH ₃ I _г	14,6	253,	16,4	CO(NH ₂) _{2р}	-317,4	175,6	-202,6
C ₂ H ₅ I _г	-8,4	296,	21,3	COS _г	-141,8	231,4	-169,1
C ₆ H ₁₂ O _{6к}	-1274,4	212,	-910,5	CS _г	230,1	210,4	178,6
CH ₂ O _г	-115,9	218,	-109,9	CS _{2ж}	87,8	151,0	—
CH ₃ CHO _г	-166,5	263,	-133,3	CS _{2г}	116,1	237,8	65,9
C ₂ H ₅ OH _г	-234,6	282,	-168,1	Ca _к	0	41,6	0
C ₂ H ₅ OH _ж	-276,9	161,	-174,2	Ca ²⁺ _р	-543,1	-56,5	-552,8
C ₂ H ₅ ONa _к	-413,4	—	—	Ca(AlO ₂) _{2к}	—	114,2	—
CH ₃ COO ⁻ _р	-485,6	87,6	-369,4	CaC _{2к}	-59,8	70,0	-64,9
CH ₃ COOH _ж	-484,1	159,	-389,4	Ca(HCO ₃) _{2к}	—	155,0	—
CH ₃ COOH _р	-485,2	180,	-396,5	CaCO _{3к}	—	91,7	-1128,4
CN _г	428,0	262,	397,8	CaCl ₂ ·4H ₂ O _к	—	288,7	-1727,6

Продолжение приложения 4

Формула	$\Delta H_{f, 298,}$	$S_{298,}$	$\Delta G_{f, 298,}$	Формула	$\Delta H_{f, 298,}$	$S_{298,}$	$\Delta G_{f, 298,}$
$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_K$	-2596,6	391,4	-2217,5	Cl_Γ	121,3	165,1	105,3
CaCl_{2P}	-877,3	56,6	-814,1	Cl^+_Γ	1383,7	167,4	1360,8
CaF_{2K}	-1220,9	68,4	-1168,4	Cl^-_Γ	-233,6	153,2	-239,9
CaI_{2K}	-536,8	145,3	-533,1	Cl^-_P	-167,1	56,5	-131,3
CaH_{2K}	-177,0	41,0	—	$\text{Cl}_{2\Gamma}$	0	223,0	0
Ca_3N_{2K}	-431,8	105,00	368,6	ClO^-_P	-124,3	129,4	-79,6
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_{2K}$	-939,0	193,0	—	$\text{Cl}_2\text{O}_\Gamma$	75,7	266,3	—
CaO_K	-635,1	38,1	-603,4	$\text{ClO}_{2\Gamma}$	104,6	251,3	—
$\text{Ca}(\text{OH})_{2K}$	-985,1	83,4	-897,5	Co_K	0	30,0	0
CaHPO_{4K}	-1808,6	111,4	-1675,4	Co^{2+}_P	-56,6	-110,5	-53,6
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{2K}$	-1753,9	—	—	$\text{Co}(\text{OH})_{2K}$	541,4	83,7	-457,3
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_{2K}$	-4120,8	236,0	-3884,9	CoCl_{2K}	-325,4	106,6	—
CaS_K	-477,0	57,0	—	CoSO_{4K}	-867,9	113,3	—
CaSO_{4K}	-1436,3	106,7	-1323,9	Cr^{2+}_P	-138,9	41,9	-183,3
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_K$	-2024,8	194,1	-1799,5	Cr^{3+}_P	-236,0	-215,5	-223,1
CaSiO_{3K}	-1635,0	81,0	—	CrCl_{3K}	-570,3	124,7	-500,7
Cd_K	0	51,8	0	Cr_2O_{3K}	—	81,2	-1059,0
Cd^{2+}_P	-75,3	-70,9	-77,7	$\text{Cr}(\text{OH})_{3K}$	—	-248,0	-867,3
$\text{Cd}(\text{OH})_{2K}$	-561,5	93,0	-473,8	CrO_4^{2-}	-881,6	54,0	-729,4
Ce_K	0	71,5	0	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	—	270,4	-1304,6
Ce^{3+}_P	-700,8	-209,6	-675,4	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_{3K}$	—	288,0	—
Ce^{4+}_P	-538,1	-294,7	-506,7	Cs_K	0	85,2	0
Fe_3O_{4K}	-1117,1	146,2	-1014,2	Cs_Γ	76,9	175,4	49,9
$\text{Fe}(\text{OH})_{2K}$	-561,7	87,9	-479,7	HCl_P	-167,1	56,5	-131,3
$\text{Fe}(\text{OH})_{3K}$	-826,6	104,6	-699,6	HF_Γ	-270,7	173,7	-272,8
FeS_K	100,4	60,3	-100,8	HF_P	318,5	91,7	296,2
FeS_{2K}	-163,2	52,9	-151,8	HI_Γ	26,6	206,4	1,8
FeSO_{4K}	-927,6	107,5	-819,8	HI_P	-55,2	111,4	-51,7
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_{3K}$	-2580,3	282,8	-2253,1	HNO_{2P}	-115,9	164,4	-55,8
Ge_K	0	31,1	0	$\text{HNO}_{3\Gamma}$	-135,0	266,9	-74,8
GeO_K	-255,2	—	—	$\text{HNO}_{3Ж}$	-174,1	155,6	-80,8
GeO_Γ	-30,7	223,8	-57,6	H_2CO_{3P}	-699,0	190,0	-623,3
GeO_{2K}	-580,2	39,7	-521,6	$\text{HCO}_3^-_P$	691,3	92,6	-586,6
H_Γ	218,0	114,6	203,3	$\text{CO}_3^{2-}_P$	-676,6	-560,0	-527,6
H^+_Γ	1536,2	108,8	1517,0	HCN_P	107,2	127,3	119,0
H^+_P	0	0	0	HO_Γ	39,0	183,6	34,2
H^-_Γ	139,7	108,8	132,9	$\text{HO}_{2\Gamma}$	20,5	227,4	33,3
$\text{H}_{2\Gamma}$	0	130,5	0	$\text{HO}_2^-_P$	-159,0	27,7	-67,2
D_Γ	221,7	123,2	206,5	H_2O_K	-291,8	39,3	—

Продолжение приложения 4

Формула	$\Delta H_{f, 298}$	S_{298}	$\Delta G_{f, 298}$	Формула	$\Delta H_{f, 298}$	S_{298}	$\Delta G_{f, 298}$
$D_{2Г}$	0	144,9	0	$H_2O_{Ж}$	-285,8	70,1	-237,2
$T_{Г}$	223,3	128,3	207,9	$H_2O_{Г}$	-241,7	188,7	-228,6
$T_{2Г}$	0	153,2	0	$H_2O_{2Г}$	-136,1	232,9	-105,5
$HBr_{Г}$	-36,3	198,6	-53,3	$H_2O_{2Ж}$	-187,8	109,5	-120,4
HBr_{P}	-121,4	83,3	-104,1	$H_3PO_{4К}$	-	110,4	-1119,1
$HCl_{Г}$	-92,1	186,8	-95,3	$H_3PO_{4Ж}$	-	200,8	-
$HCl_{Ж}$	-108,3	101,0	-	$I^+_{Г}$	1121,3	182,6	1072,2
H_3PO_{4P}	-1281,8	159,8	-1136,5	$I^-_{Г}$	-195,0	169,1	-221,9
$H_2PO_4^-_{P}$	-1289,9	91,6	-1124,3	I^-_{P}	-55,1	111,4	-51,7
$HPO_4^{2-}_{P}$	-1286,2	-33,7	-1083,2	$I_{2К}$	0	116,1	0
$PO_4^{3-}_{P}$	-1271,5	-221,4	-1012,6	$I_{2Г}$	62,4	260,6	19,4
$H_2S_{Г}$	-20,9	205,7	-33,8	IO^-_{P}	-150,6	50,2	-98,2
H_2S_{P}	-39,7	123,6	-28,1	$In_{К}$	0	58,1	-
HS^-_{P}	17,2	65,2	11,8	$In_2O_{3К}$	-926,7	112,9	-
S^{2-}_{P}	32,6	-14,5	85,4	$In_2(SO_4)_{3К}$	-	280,8	-
H_2SO_{3P}	-613,4	217,0	-537,9	$K_{К}$	0	64,7	0
$HSO_3^-_{P}$	629,6	129,0	-527,9	$K_{Г}$	88,9	160,2	60,4
$SO_3^{2-}_{P}$	641,0	-47,3	-486,8	$K^+_{Г}$	513,9	154,4	480,9
$H_2SO_{4Г}$	-743,9	300,8	-	K^+_{P}	-252,3	100,9	-282,5
$H_2SO_{4Ж}$	-814,2	156,9	-690,3	$KBr_{К}$	-393,4	95,9	-380,1
$SO_4^{2-}_{P}$	-911,0	18,0	-745,7	KBr_{P}	-373,7	184,2	-386,6
$HSO_4^-_{P}$	-889,2	128,9	-757,0	$KBrO_{3К}$	-376,1	149,2	-287,0
$H_2SO_4 \cdot H_2O$	-1128,5	211,5	-951,4	$KCl_{К}$	-436,6	82,6	-408,6
$Hg_{Ж}$	0	76,1	-	KCl_{P}	-307,4	212,3	-334,2
$HgBr_{2К}$	-169,4	162,8	-	$KClO_{3К}$	-389,1	143,0	-287,5
$Hg_2Br_{2К}$	-206,8	-212,9	-	$KClO_{4К}$	-433,0	151,0	-
$HgCl_{2К}$	-230,1	144,3	-	$K_2CO_{3К}$	-	155,5	-
$Hg_2Cl_{2К}$	-264,8	195,8	-	$KF_{К}$	-566,1	66,5	-536,4
$HgO_{К}$	-90,4	73,2	-	KF_{P}	-583,8	87,1	-560,2
$HgS_{К}$	-58,2	81,6	-	$KI_{К}$	-327,7	106,1	-322,8
$I_{Г}$	106,8	180,7	70,2	$LiBr_{P}$	-399,9	93,7	-396,4
KI_{P}	-307,4	212,3	-334,2	$LiCl_{P}$	-445,6	67,0	-423,6
$K_2CrO_{4К}$	-1383,0	200,0	-	$Li_2CO_{3К}$	-	90,2	-1132,7
$K_2Cr_2O_{7К}$	-2033,0	291,2	-	$LiF_{К}$	-614,0	35,7	-
$KH_2PO_{4К}$	-1159,0	135,0	-	LiF_{P}	-609,9	-3,4	-570,0
$KMnO_{4К}$	-833,9	171,7	-734,0	LiI_{P}	-333,7	121,9	-344,0
$K_2MnO_{4К}$	-1179,9	-	-	$LiO_{3К}$	-268,7	75,3	-190,8
$K_3MnO_{4К}$	-1421,3	-	-	$Li_2O_{К}$	-597,9	37,6	-561,2
$KO_{2К}$	-283,3	116,7	-237,6	$Li_2O_{2К}$	-633,9	58,2	-572,7

Продолжение приложения 4

Формула	$\Delta H_{f, 298}$	S_{298}	$\Delta G_{f, 298}$	Формула	$\Delta H_{f, 298}$	S_{298}	$\Delta G_{f, 298}$
KO_{3K}	-260,7	104,6	-180,9	$LiOH_K$	-484,9	170,8	-439,0
K_2O_K	-362,3	96,2	-321,9	$LiOH_P$	-508,4	-0,4	-449,6
K_2O_{2K}	-445,6	117,2	-378,7	$LiNO_{3K}$	-482,3	105,4	—
K_2O_{3K}	-530,1	175,7	-452,2	Li_2S_K	-447,0	63,0	—
KOH_K	-424,7	78,9	-378,9	Li_2SO_{4K}	—	114,0	—
KOH_P	-482,3	90,1	-439,8	Mg_K	0	32,7	0
$KOH \cdot H_2O_K$	-753,5	90,1	-649,7	Mg^{2+}_P	-468,1	-133,9	-457,3
KNO_{2K}	-370,6	152,1	-307,2	$MgCl_{2K}$	-644,8	89,5	-595,3
KNO_{3K}	-494,5	132,9	-394,8	$MgCO_{3K}$	—	65,1	-1012,1
K_2S_K	-387,0	113,0	—	MgO_K	-601,4	27,1	-569,3
K_2SO_{4K}	-1439,3	175,6	—	$Mg(OH)_{2K}$	-924,7	63,2	-833,7
Li_K	0	29,1	0	Mg_3N_{2K}	-461,1	87,9	-400,9
Li_Γ	159,3	138,7	126,7	$Mg(NO_3)_{2K}$	-790,1	163,9	—
Li^+_Γ	685,7	132,9	684,6	$MgSO_{4K}$	—	91,5	-1173,2
Li^+_P	-278,4	10,4	-288,1	Mn_K	0	32,0	0
$LiAlO_{2K}$	-1189,7	53,1	—	NH_4NO_{2P}	-236,9	—	—
Mn^{2+}_P	-220,2	-62,3	-23,0	NH_4NO_{3K}	-365,4	151,0	-183,9
MnO_K	-385,1	61,5	-363,3	NH_4NO_{3P}	-339,7	—	—
MnO_{2K}	-521,4	53,1	-466,7	$(NH_4)_2SO_{4K}$	—	220,3	—
$MnO_{4^-}_P$	-538,1	196,2	-445,3	NO_Γ	90,2	210,6	86,6
$MnO_{4^{2-}}_P$	—	—	-499,2	$NO_{2\Gamma}$	33,4	240,2	51,5
$Mn(OH)_{2K}$	-700,0	94,9	-618,7	$NO_{2^-}_P$	-104,6	139,5	-37,1
Mn_2O_{3K}	-957,7	110,4	-879,9	$NO_{3^-}_P$	-207,4	147,2	-111,6
$Mn_2O_{7Ж}$	-726,3	—	—	N_2O_Γ	82,0	219,9	104,1
Mn_3O_{4K}	-1387,6	154,8	-1282,9	$N_2O_{2\Gamma}$	168,6	—	—
MnS_K	-205,0	78,2	—	$N_2O_{3\Gamma}$	83,3	307,1	140,4
N_Γ	472,7	153,2	455,6	$N_2O_{4\Gamma}$	9,6	303,8	98,4
N^+_Γ	1882,1	159,7	1856,8	$N_2O_{5\Gamma}$	11J	355,6	115,6
$N_{2\Gamma}$	0	191,4	0	N_2O_{5K}	-42,7	178,2	114,1
$NF_{3\Gamma}$	-133	261	—	$NOCl_\Gamma$	52,4	261,6	782,9
NH_Γ	339,6	181,2	333,6	Na_K	0	51,3	0
$NH_{2\Gamma}$	174,1	194,6	183,4	Na_Γ	107,5	153,6	77,0
$N_2H_{4\Gamma}$	95,3	238,4	159,1	Na^+_Γ	609,6	147,8	574,6
$NH_{3\Gamma}$	-46,2	192,6	-16,7	Na^+_P	-240,4	58,9	-262,1
$NH_{3Ж}$	-69,5	95,3	—	$NaAlO_{2K}$	—	70,7	—
$NH_4^+_P$	-132,3	114,3	-79,4	$Na_2B_4O_{7K}$	—	189,5	—
NH_4Cl_K	-314,2	95,8	-203,2	$NaBr_K$	-361,2	86,9	-349,1
NH_4OH_P	-366,2	181,7	-264,0	$NaBr_P$	-361,8	142,1	-366,2
$(NH_4)_2CrO_4$	-1287,3	173,1	—	$NaCH_3COO_K$	-708,7	124,3	-607,6

Продолжение приложения 4

Формула	$\Delta H_{f, 298}$	S_{298}	$\Delta G_{f, 298}$	Формула	$\Delta H_{f, 298}$	S_{298}	$\Delta G_{f, 298}$
NH_4NO_{2K}	-256,1	—	—	$Na_4P_2O_{7K}$	—	269,9	—
$NaCl_K$	-411,4	72,1	-384,4	Na_2S_K	-389,1	94,1	—
$NaCl_P$	-407,5	115,4	-393,4	$NaHCO_{3K}$	-947,4	102,1	—
Na_2CO_{3K}	-1129,4	135,0	-1045,7	Na_2SO_{3K}	—	146,0	-1006,7
Na_2CO_{3P}	-1157,4	61,8	-1051,8	$NaHSO_{4K}$	-1132	125	—
$Na_2CO_3 \cdot H_2O$	-1430,0	168,2	-1286,7	Na_2SO_{4K}	—	149,6	-1271,7
$Na_2CO_3 \cdot 7H_2O$	-3200,3	426,8	-2717,2	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O_K$	—	592,0	-3648,9
$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	-4080,0	564,0	-3429,4	$Na_2S_2O_3$	—	225	—
NaF_K	-572,8	51,2	-542,6	Ni_K	0	29,9	0
NaF_P	-571,9	45,1	-539,8	Ni^{2+}_P	-53,1	-126,0	-45,6
NaI_K	-288,1	98,6	-284,8	$Ni(OH)_{2K}$	-531,4	82,5	-447,0
NaI_P	-295,6	170,3	-313,8	NiO_K	-239,7	38,0	-211,6
NaO_{2K}	-260,7	115,9	-218,8	$NiSO_{4K}$	-873,5	104,0	—
NaO_{3K}	-193,1	96,2	-114,8	O_Γ	249,2	160,9	231,8
Na_2O_K	-414,8	75,3	-376,1	O^+_Γ	1568,8	154,8	1547,0
Na_2O_{2K}	-512,5	94,6	-449,0	O^-_Γ	101,4	157,7	91,2
$NaNH_{2K}$	-124,3	76,9	64,4	$O_{2\Gamma}$	0	205,0	0
$NaNO_{2K}$	-359,0	121,0	—	$O_{3\Gamma}$	142,3	238,8	162,7
$NaNO_{3K}$	-468,2	116,4	-367,4	OH_Γ	39,0	183,6	34,2
$NaNO_{3P}$	-447,8	206,1	-373,7	OH^+_Γ	1317,2	182,7	1306,5
$NaOH_K$	-425,9	64,4	-379,8	OH^-_Γ	-134,5	171,4	-129,4
$NaOH_P$	-470,4	48,1	-419,4	OH^-_P	-230,0	-10,9	-157,3
Na_2HPO_{4K}	-1175,3	150,1	—	P(белый)	0	41,1	0
Na_2HPO_{4Pact}	-5297,0	—	—	Pt^{2+}_P	—	—	244,3
Na_3PO_{4K}	-1916,9	173,8	-1788,4	Rb_K	0	76,7	0
$R_{кр}$	-17,4	22,8	-11,9	Rb_Γ	80,90	170,0	53,1
$R_{чер}$	-38,9	22,7	-33,4	Rb^+_Γ	490,2	120,4	457,9
R_Γ	316,4	163,1	280,1	Rb^+_P	-251,0	120,4	-283,5
$R_{2\Gamma}$	143,8	217,9	103,4	RbO_2	-279,1	130,1	-233,8
$R_{4\Gamma}$	59,0	279,9	24,6	RbO_3	-263,6	121,3	-185,2
$PCl_{3\Gamma}$	-277,0	311,7	—	Rb_2O	-338,9	125,5	-300,0
$PCl_{5\Gamma}$	-369,4	362,9	—	Rb_2O_2	-451,9	159,0	-392,4
$PO_4^{3-}_P$	-1271,5	-221,4	-1012,6	$RbOH_K$	-418,7	92,0	-373,3
P_2O_{3K}	-820,0	173,5	—	S_K	0	31,9	0
P_2O_{5K}	-1492,0	114,5	—	S_Γ	272,9	167,7	232,4
P_4O_{10K}	-2984,0	228,9	-2697,6	$S_{2\Gamma}$	127,5	228,0	78,6
Pb_K	0	64,8	0	SH_Γ	-17,2	195,6	116,3
Pb^{2+}_P	-0,9	13,0	-24,4	SO_Γ	0,4	221,8	-25,6
$PbCO_{3K}$	-799,6	130,9	-625,9	$SO_{2\Gamma}$	-296,9	248,1	-300,2

Окончание приложения 4

Формула	$\Delta H_{f, 298,}$	$S_{298,}$	$\Delta G_{f, 298,}$	Формула	$\Delta H_{f, 298,}$	$S_{298,}$	$\Delta G_{f, 298,}$
$Pb(NO_3)_2K$	-452,0	218,0	—	SO_{2P}	-337,6	—	—
PbO_K	-219,3	66,1	-189,1	$SO_{3Г}$	-395,8	256,7	-371,2
PbO_K	-217,6	68,7	-188,2	$SO_3^{2-}_P$	-641,0	-47,3	-486,8
PbO_{2K}	-276,6	71,9	-218,3	$SO_4^{2-}_P$	-911,0	+18,0	-745,7
Pb_3O_{4K}	-723,4	211,3	-606,2	$S_2O_3^{2-}_P$	-665,3	3,8	-516,7
PbS_K	-94,3	91,2	—	$SO_2Cl_{2Г}$	-358,7	311,3	—
$PbSO_{4K}$	-920,6	148,6	813,8	Si_K	0	18,8	0
Pd_K	0	37,7	0	$SiO_{Г}$	-103,3	211,4	-130,2
Pd^{2+}_P	173,2	-104,1	176,6	Tl^{3+}_P	201,3	-176,9	214,8
Pt_K	0	41,5	0	$TlCl_K$	-204,9	111,2	—
SiO_{2K}	-910,9	41,8	-856,7	$TlCl_{3K}$	-314,9	325,2	—
Sn_K	0	51,5	0	U_K	0	50,3	—
Sn^{2+}_P	-10,4	-22,7	-27,2	UF_{4K}	—	151,2	—
Sn^{4+}_P	-2,4	-225,9	2,4	UF_{6K}	—	227,8	—
$SnCl_{2K}$	-349,6	136,0	—	UO_{2K}	—	77,9	—
$SnCl_{4K}$	-544,9	258,5	—	V_K	0	28,9	0
SnO_K	-286,0	56,4	-256,9	V^{2+}_P	-221,8	-114,2	-218,0
SnO_{2K}	-580,8	52,3	-519,9	V^{3+}_P	-257,7	-217,4	-242,7
Sr^{2+}_P	-551,5	-33,1	-563,9	Y_K	0	44,4	0
SrO_K	-590,5	55,2	-559,8	Y^{3+}_P	-723,4	-267,8	-688,7
$Sr(OH)_{2K}$	-964,8	93,7	-876,1	YCl_{3K}	—	113,0	-920,7
$SrCO_{3K}$	-1225,4	97,1	-1144,4	Zn_K	0	41,6	0
$Sr(NO_3)_{2K}$	-984,1	195,0	—	Zn^{2+}_P	-153,6	-110,6	-147,2
$SrSO_{4K}$	-1459,0	122,0	—	$ZnCl_{2K}$	-415,1	111,4	-369,4
$TaCl_{5K}$	-858	236	—	ZnO_K	-350,6	43,6	-320,7
Ti_K	0	30,6	0	$Zn(OH)_{2K}$	-644,6	75,3	-554,6
$TiCl_{4Г}$	-761,1	352,1	-737,4	ZnS_K	-201,0	57,7	—
$TiCl_{4ж}$	-804,2	252,4	-737,4	$ZnSO_{4K}$	-981,4	110,5	-870,1
TiO_{2K}	-943,9	50,3	-888,6	Zr_K	0	38,9	0
Tl_K	0	64,2	0	ZrO_{2K}	—	50,3	—
Tl^+_P	5,5	126,2	-32,4	$ZrCl_{4\alpha}$	-982,0	186,1	—

Схемы окислительно-восстановительных превращений

Окислители	Условия превращений	Продукты превращения
Окислители – простые вещества		
O ₂	+ red	2O ²⁻ (H ₂ O, OH ⁻)
F ₂ , Cl ₂ , Br ₂ , I ₂ → [Hal] ₂		2F ⁻ , 2Cl ⁻ , 2Br ⁻ , 2I ⁻ → 2[Hal] ⁻
– кислородсодержащие кислоты		
H ₂ S ⁺⁶ O ₄ (КОНЦ.)	+ red (слабый)	S ⁺⁴ O ₂
	+ red (средний)	S ⁰
	+ red (сильный)	(H ₂ S ⁻²) ⁰ ; S ²⁻
HN ⁺⁵ O ₃ (КОНЦ.)	+ red	N ⁺⁴ O ₂
HN ⁺⁵ O ₃ (РАЗБ.)		N ⁺² O; N ₂ ⁰ (при нагревании)
HN ⁺⁵ O ₃ (ОЧ. РАЗБ.)		(N ⁻³ H ₄) ⁺ ; N ₂ O ⁺ ; (N ⁻³ H ₃) ⁰
HN ⁺⁵ O ₃	+ red (неметалл)	N ⁺² O
– анионы кислородсодержащих кислот		
Mn ⁺⁷ O ₄ ⁻	+ red (кислая среда)	Mn ²⁺
	+ red (сл. кислая)	Mn ⁺⁴ O ₂ ⁰
	+ red (щелочная среда)	(Mn ⁺⁶ O ₄) ²⁻
Mn ⁺⁶ O ₄ ²⁻	+ red	Mn ⁺⁴ O ₂ ⁰
Cr ⁺⁶ ₂ O ₇ ²⁻	+ red (кислая среда)	Cr ³⁺
	+ red (щелочная среда)	Cr ³⁺ (OH) ₃
Cr ⁺⁶ O ₄ ²⁻	+ red (кислая среда)	Cr ³⁺
	+ red (щелочная среда)	(Cr ⁺³ O ₂) ⁻
[Hal]O ⁻ , [Hal]O ₃ ⁻ , [Hal]O ₄ ⁻	+ red (слабый)	[Hal] ₂ ⁰
	+ red (сильный)	2[Hal] ⁻
– ионы металлов и их оксиды в высшей степени окисления		
Fe ³⁺	+ red	Fe ²⁺
Pb ⁴⁺ ; PbO ₂		Pb ²⁺
Mn ⁴⁺ ; MnO ₂		Mn ²⁺
Sn ⁴⁺		Sn ²⁺

Восстановители	Условия превращений	Продукты превращения		
Восстановители – простые вещества и оксиды				
H ₂ [°]	+ ох	H ⁺ ; H ₂ O; OH ⁻		
C [°]		C ⁺² O; C ⁺⁴ O ₂		
Me [°]	+ ох (H ⁺ ; [Hal] ₂ [°])	Me ⁿ⁺		
	+ ох (O ₂)	Me ₂ O _n		
CO	+ ох	CO ₂		
– анионы кислот или слабые кислоты				
2[Hal] ⁻	+ ох	[Hal] ₂		
	+ ох (сильный)	[Hal]O ⁻ , [Hal]O ₃ ⁻ , [Hal]O ₄ ⁻		
(H ₂ S ⁻²) [°] ; S ²⁻	+ ох (сильный)	(S ⁺⁶ O ₄) ²⁻		
	+ ох (средней силы)	S ⁺⁴ O ₂		
	+ ох (слабый)	S [°]		
S ₂ O ₃ ²⁻ → (S ⁺⁶ (S ⁻²)O ₃) ²⁻	+ ох (сильный)	(S ⁺⁶ O ₄) ²⁻		
	+ ох (средней силы)	S ⁺⁴ O ₂		
	+ ох (слабый)	S [°]		
– катионы металлов в низшей степени окисления				
Mn ²⁺	+ ох (H ⁺)	(Mn ⁺⁷ O ₄) ⁻		
	+ ох (OH ⁻)	(Mn ⁺⁶ O ₄) ²⁻		
Cr ³⁺	+ ох (H ⁺)	(Cr ⁺⁶ ₂ O ₇) ²⁻		
	+ ох (OH ⁻)	(Cr ⁺⁶ O ₄) ²⁻		
Продукт	Восстано- витель	Вещест- во	Окис- литель	Продукт
Вещества, обладающие двойственностью*				
H ₂ S [°] ; S ²⁻	+ red	S [°]	+ ох	SO ₄ ²⁻ ; SO ₂
PH ₃		P [°] →		PO ₄ ³⁻
2[Hal] ⁻		← [Hal] ₂		[Hal]O ⁻ , [Hal]O ₃ ⁻ , [Hal]O ₄ ⁻
NH ₄ ⁺ ; N ₂ O; NO		← NO ₂		NO ₃ ⁻
NH ₄ ⁺ ; N ₂ O [°]		NO		NO ₂ ; NO ₃ ⁻
H ₂ S; S [°]		SO ₂		SO ₄ ²⁻
H ₂ O; OH ⁻		← H ₂ O ₂		O ₂

* Вещества, обладающие двойственностью окислительно-восстановительных свойств, часто предпочитают проявлять какие-либо в большей степени. Это преимущество указывается жирной стрелкой.

Стандартные электродные потенциалы металлов в водных растворах (при 298 К)

Электрод	$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0$, В	Электрод	$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0$, В	Электрод	$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0$, В
Li/Li ⁺	-3,011	V/V ²⁺	-1,182	Ge/Ge ²⁺	0,000
Rb/Rb ⁺	-2,982	Mn/Mn ²⁺	-1,179	Sn/Sn ⁴⁺	+0,007
K/K ⁺	-2,925	Nb/Nb ³⁺	-1,099	Bi/Bi ³⁺	+0,215
Cs/Cs ⁺	-2,919	Cr/Cr ²⁺	-0,913	Sb/Sb ³⁺	+0,241
Ra/Ra ²⁺	-2,916	V/V ³⁺	-0,876	As/As ³⁺	+0,302
Ba/Ba ²⁺	-2,905	Zn/Zn ²⁺	-0,761	Cu/Cu ²⁺	+0,337
Sr/Sr ²⁺	-2,888	Cr/Cr ³⁺	-0,744	Te/Te ²⁺	+0,400
Ca/Ca ²⁺	-2,866	Ga/Ga ³⁺	-0,531	Tc/Tc ²⁺	+0,402
Na/Na ⁺	-2,714	Ga/Ga ²⁺	-0,456	Co/Co ³⁺	+0,418
Ac/Ac ³⁺	-2,602	Fe/Fe ²⁺	-0,440	Cu/Cu ⁺	+0,521
La/La ³⁺	-2,522	Cd/Cd ²⁺	-0,403	Rh/Rh ²⁺	+0,601
Y/Y ³⁺	-2,372	In/In ³⁺	-0,343	Tl/Tl ³⁺	+0,723
Mg/Mg ²⁺	-2,363	Tl/Tl ⁺	-0,336	Pb/Pb ⁴⁺	+0,784
Sc/Sc ³⁺	-2,077	Mn/Mn ³⁺	-0,283	2Hg/Hg ₂ ²⁺	+0,788
Be/Be ²⁺	-1,847	Co/Co ²⁺	-0,277	Ag/Ag ⁺	+0,799
U/U ³⁺	-1,789	In/In ⁺	-0,251	Rh/Rh ³⁺	+0,802
Hf/Hf ⁴⁺	-1,701	Ni/Ni ²⁺	-0,250	Hg/Hg ²⁺	+0,854
Al/Al ³⁺	-1,663	Mo/Mo ³⁺	-0,201	Pd/Pd ²⁺	+0,987
Tl/Tl ²⁺	-1,632	Sn/Sn ²⁺	-0,136	Ir/Ir ³⁺	+1,156
Zr/Zr ³⁺	-1,529	Pb/Pb ²⁺	-0,126	Pt/Pt ²⁺	+1,188
U/U ⁴⁺	-1,501	Fe/Fe ³⁺	-0,037	Au/Au ³⁺	+1,498
Ti/Ti ³⁺	-1,212	½H ₂ /H ⁺	0,000	Au/Au ⁺	+1,691

Библиографический список

Степин Б.Д. и Цветков А.А. Неорганическая химия. - М.: Высшая школа, 1994. - 608 с.

Лидин Р. А., Молочко В. А., Андреева Л. Л. Задачи по неорганической химии. - М.: Высшая школа, 1990. – 319 с.

Гольбрайх З. Е., Маслов Е.И. Сборник задач и упражнений по химии: Учеб. Пособие для хим. – технол. Спец. Вузов. - Изд. 5-е, перераб. И доп. - М.: Высшая школа, 1997. - 384 с.

Дикерсон Р., Грей Г., Хейт Дж. Основные законы химии: В 2 т. / пер. с англ. - М.: Мир. 1982.Т.2. – 620 с.

Суворов А. В., Никольский А. Б. Общая химия. - Изд. 2-е, испр. - СПб.: Химия, 2001. – 623 с.

Коровин Н. В. Общая химия. - М.: Высшая школа, 1998.– 558 с.

Луканина Т.Л., Овчинникова Т.Т., Сигаев В.Я. Общая химия: Учебно-методическое пособие / СПбГТУРП. СПб., 2005. Часть I. - 92 с.

Угай Я.А. Общая и неорганическая химия. - М.: Высшая школа, 1997. – 527 с.

Горбунов А.И., Гуров А.А., Филиппов Г.Г., Шаповалов В.Н. Теоретические основы общей химии: учебник для студентов технических университетов и вузов / под ред. А. И. Горбунова. - М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2001. – 720 с.

Таблицы вариантов заданий

№ Ва р	Темы заданий к контрольной № 1																	
	1		2		3			4 - 5		6.1 -6.2		6.3		6.4				
1	1	22	1	22	1	22	43	1	22	1	22	1	22	1	22			
2	2	23	2	23	2	23	44	2	23	2	23	2	23	2	23			
3	3	24	3	24	3	24	45	3	24	3	24	3	24	3	24			
4	4	25	4	25	4	25	46	4	25	4	25	4	25	4	25			
5	5	26	5	26	5	26	47	5	26	5	26	5	26	5	26			
6	6	27	6	27	6	27	48	6	27	6	27	6	27	6	27			
7	7	28	7	28	7	28	49	7	28	7	28	7	28	7	28			
8	8	29	8	29	8	29	50	8	29	8	29	8	29	8	29			
9	9	30	9	30	9	30	51	9	30	9	30	9	30	9	30			
10	10	31	10	31	10	31	52	10	31	10	31	10	31	10	31			
11	11	32	11	32	11	32	53	11	32	11	32	11	32	11	32			
12	12	33	12	33	12	33	54	12	33	12	33	12	33	12	33			
13	13	34	13	34	13	34	55	13	34	13	34	13	34	13	34			
14	14	35	14	35	14	35	56	14	35	14	35	14	35	14	35			
15	15	36	15	36	15	36	57	15	36	15	36	15	36	15	36			
16	16	37	16	37	16	37	58	16	37	16	37	16	37	16	37			
17	17	38	17	38	17	38	59	17	38	17	38	17	38	17	38			
18	18	39	18	39	18	39	10	18	39	18	39	18	39	18	39			
19	19	40	19	40	19	40	21	19	40	19	40	19	40	19	40			
20	20	41	20	41	20	41	32	20	41	20	41	20	41	20	41			
21	21	42	21	42	21	42	43	21	42	21	42	21	42	21	42			
№ Ва р	Темы заданий к контрольной № 2																	
	7.1			7.2				7.3		8.1		8.2			8.3		8.4	
1	1	22	43	1	22	43	64	1	22	1	22	1	22	11	1	22	1	22
2	2	23	44	2	23	44	65	2	23	2	23	2	23	12	2	23	2	23
3	3	24	45	3	24	45	66	3	24	3	24	3	24	13	3	24	3	24
4	4	25	46	4	25	46	67	4	25	4	25	4	25	14	4	25	4	25
5	5	26	47	5	26	47	68	5	26	5	26	5	26	15	5	26	5	26
6	6	27	48	6	27	48	69	6	27	6	27	6	27	16	6	27	6	27
7	7	28	49	7	28	49	70	7	28	7	28	7	28	10	7	28	7	28
8	8	29	50	8	29	50	71	8	29	8	29	8	29	11	8	29	8	29
9	9	30	51	9	30	51	72	9	30	9	30	9	30	12	9	30	9	30
10	10	31	52	10	31	52	73	10	31	10	31	10	31	1	10	31	10	31
11	11	32	53	11	32	53	74	11	32	11	32	11	32	2	11	32	11	32
12	12	33	54	12	33	54	75	12	33	12	22	12	4	3	12	33	12	33
13	13	34	55	13	34	55	76	13	34	13	23	13	5	4	13	34	13	34
14	14	35	56	14	35	56	77	14	35	14	24	14	6	5	14	35	14	35
15	15	36	57	15	36	57	78	15	36	15	25	15	7	6	15	36	15	36
16	16	37	58	16	37	58	79	16	37	16	26	16	8	7	16	37	16	37
17	17	38	59	17	38	59	80	17	38	17	10	17	9	8	17	38	17	38
18	18	39	60	18	39	60	81	18	39	18	11	18	10	9	18	39	18	39
19	19	40	61	19	40	61	82	19	40	19	12	19	11	10	19	40	19	40
20	20	41	62	20	41	62	83	20	41	20	13	20	12	11	20	41	20	41
21	21	42	63	21	42	63	84	21	42	21	14	21	20	21	21	42	21	42

Содержание

Введение.....	4
1. Кислотно-основные свойства соединений.....	5
Задания разделу 1.....	8
2. Закон эквивалентов.....	11
Задания к разделу 2.....	15
3. Способы выражения концентраций растворов.....	17
Задания к разделу 3.....	20
4. Строение атомов. Периодическая система элементов	24
5. Химическая связь.....	31
Задания к разделу 4, 5.....	34
6. Растворы и их природа.....	36
6.1. Теория электролитической диссоциации.....	39
6.1.1. Сильные электролиты.....	43
6.1.2. Слабые электролиты.....	45
6.2. Водородный показатель.....	47
Задания к разделам 6.1-2.....	-
6.3. Произведение растворимости.....	50
Задания к разделам 6.3.....	52
6.4. Гидролиз солей.....	54
Задания к разделу 6.4.....	57
7.1. Химическая термодинамика.....	58
Задания к разделу 7.1.....	71
7.2. Химическая кинетика.....	74
Задания к разделу 7.2.....	87

7.3. Химическое равновесие.....	97
Задания к разделу 7.3.....	102
8. Окислительно-восстановительные свойства соединений....	106
8.1. Понятие о степени окисления элементов.....-	
Задания к разделу 8.1.....	107
8.2. Типы окислительно-восстановительных реакций.....	108
Задания к разделу 8.2.....	111
8.3. Электрохимические системы и процессы.....	112
8.3.1. Общие закономерности электрохимических процессов.-	
8.3.2. Двойной электрический слой. Межфазный скачек потенциала.....	115
8.3.3. Стандартный водородный электрод Электрохимический ряд напряжений	118
8.4. Электрохимические процессы в технике.....	127
Задания к разделу 8.3-4.....	138
Приложения.....	140
?143,144?150?154?	
Библиографический список.....	153
Таблицы вариантов заданий.....	155