

Министерство сельского хозяйства Российской Федерации
ФГБОУ ВО Иркутский государственный аграрный
университет им. А.А.Ежевского

А.К. Подшивалова

ХИМИЯ

**Учебное пособие
для бакалавров очной, заочной форм
обучения направлений подготовки
35.03.06 Агроинженерия
23.03.03 Эксплуатация транспортно-технологических ма-
шин и комплексов**

Молодежный 2020

УДК 546 (075.8)

Печатается по решению научно-методического совета Иркутского государственного аграрного университета им. А.А. Ежевского; протокол № 4 от 25 мая 2020 года

Подшивалова А.К.

Химия: учебное пособие по дисциплине «Химия» для бакалавров очной, заочной форм обучения направлений подгот. 35.03.06 Агроинженерия, 23.03.03 Эксплуатация транспортно-технологических машин и комплексов / А.К. Подшивалова; Иркут. гос. аграр. ун-т им. А.А. Ежевского. Молодежный: Изд-во ИрГАУ, 2020. - 312 с.

Рецензенты:

Цырендоржиева И.П., кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории галогенорганических соединений Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН

Буторина Н.В., кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической, органической и биологической химии ФГБОУ ВО «Иркутский государственный аграрный университет им. А.А. Ежевского»

© ФГБОУ ВО Иркутский государственный аграрный университет им. А.А. Ежевского, 2020

© А. К. Подшивалова. 2020

Оглавление

Введение	9
Программа курса «Химия»	10
Техника безопасности при работе в химической лаборатории	17
Глава 1. Основные классы неорганических соединений	19
• Оксиды	23
• Кислоты	26
• Основания	27
• Соли	27
• Способность веществ взаимодействовать между собой	32
• Химические свойства оксидов	33
• Химические свойства кислот	37
• Химические свойства оснований	39
• Химические свойства солей	41
<i>Контроль усвоения темы</i>	45
Глава 2. Химический эквивалент	
• Химический эквивалент простого вещества или элемента в составе сложного вещества	47
• Химический эквивалент сложного вещества	49
• Закон эквивалентов	51
• <i>Контроль усвоения темы</i>	54
Глава 3. Основы термодинамики химических	

процессов

- Понятие химической термодинамики 56
- Внутренняя энергия системы 57
- Энтальпия системы 59
- Энтропия системы 66
- Энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал) 68
- *Контроль усвоения темы* 74

Глава 4. Скорость химических реакций

- Понятие скорости химической реакции 76
- Влияние концентраций реагирующих веществ на скорость химической реакции 77
- Молекулярность и порядок химических реакций 79
- Влияние температуры на скорость химической реакции 81
- *Контроль усвоения темы* 89

Глава 5. Химическое равновесие

- Понятие химического равновесия 92
- Константа химического равновесия 93
- Смещение химического равновесия 94
- *Контроль усвоения темы* 97

Глава 6. Растворы**6.1. Электролитическая диссоциация кислот, оснований и солей в водных растворах**

- Классификация дисперсных систем 98
- Природа процессов растворения 103
- Теория электролитической диссоциации ве-

ществ в водных растворах	107
• Электролитическая диссоциация кислот, оснований и солей в водных растворах	111
• Влияние различных факторов на степень электролитической диссоциации	114
• Ионообменные реакции	115
• Водородный показатель водных растворов рН	116
• Произведение растворимости	122
• <i>Контроль усвоения темы</i>	125
6.2. Гидролиз солей	
• Соли, подвергающиеся гидролизу	129
• Запись процессов гидролиза. Характер среды в растворах солей, подвергающихся гидролизу	130
• Влияние факторов на процессы гидролиза	134
• <i>Контроль усвоения темы</i>	138
6.3. Приготовление растворов заданной концентрации. Основные типы расчетных задач	
• Основные понятия и определения	141
• Способы выражения состава растворов	144
• Расчеты с использованием понятия «растворимость»	149
• Приготовление раствора путем смешения вещества и растворителя	150
• Приготовление раствора заданной концентрации путем разбавления исходного	153
• Правило смешения	156
• Пересчет концентраций	159
• <i>Контроль усвоения темы</i>	162

Глава 7. Окислительно-восстановительные реакции

7.1. Основные понятия	164
• Важнейшие окислители и восстановители	166
• Химический эквивалент окислителя или восстановителя	167
• Метод электронного баланса	168
• Типы окислительно-восстановительных реакций	170
• Окислительно-восстановительные потенциалы	171
• <i>Контроль усвоения темы</i>	176
7.2. Взаимодействие кислот с металлами	
• Общие положения	178
• Взаимодействие с металлами кислот, обладающих слабо выраженными окислительными свойствами	182
• Взаимодействие с металлами кислот, обладающих ярко выраженными окислительными свойствами	184
• Взаимодействие металлов с «царской водкой»	191
• <i>Контроль усвоения темы</i>	193
7.3. Электролиз	195
• Механизм электролиза	196
• Электролиз расплавов электролитов	196
• Электролиз растворов электролитов	196
• Количественные расчеты электролиза	198
• <i>Контроль усвоения темы</i>	200
7.4. Коррозия металлов	
• Химическая коррозия	201
• Электрохимическая коррозия	203
• Защита от коррозии	217
• <i>Контроль усвоения темы</i>	

Глава 8. Комплексные соединения

- Химическая связь в комплексных соединениях 219
- Электролитическая диссоциация комплексных соединений 221
- Номенклатура комплексных соединений 223
- *Контроль усвоения темы* 225

Лабораторный практикум

Лабораторная работа №1. Определение молярной массы эквивалента цинка	227
Лабораторная работа №2. Скорость химической реакции	233
Лабораторная работа №3. Химическое равновесие	240
Лабораторная работа №4. Растворы. Растворимость. Тепловые эффекты при растворении	246
Лабораторная работа №5. Электролитическая диссоциация кислот, оснований и солей в водных растворах. Гидролиз солей	251
Лабораторная работа №6. Окислительно-восстановительные реакции	260
Лабораторная работа №7. Коррозия металлов	265
Лабораторная работа №8. Комплексные соединения	270
Рекомендации по выполнению контрольной работы	279
Таблица заданий для контрольной работы	282
Задания для контрольной работы	283

Рекомендуемая литература

311

Введение

Тенденция к снижению доли аудиторных занятий в процессе обучения создает необходимость разработки методических материалов, позволяющих оптимизировать самостоятельную работу студентов. Именно поэтому данное учебно-методическое пособие включает:

- учебный материал, который студентам трудно самостоятельно выделить из объема учебника и систематизировать (главы 1, 6, 7), либо представляющий наибольшую сложность в изучении (главы 2, 3, 4, 5, 8).
- теоретический материал, предваряющий разделы лабораторного практикума, способствующий лучшему осмыслению результатов лабораторных опытов;
- в пособии содержатся примеры решения расчетных задач, вызывающих наибольшее затруднение у студентов;
- значительный объем заданий для самостоятельной работы по основным разделам дисциплины способствует эффективному контролю уровня знаний студентов.

Очевидно, что наиболее актуальными вышеуказанные составляющие являются для студентов заочной и дистанционной форм обучения, которые сталкиваются с затруднениями в обеспеченности учебниками и консультационными услугами; с другой стороны, структура и содержание методической работы призваны способствовать повышению эффективности самостоятельной работы студентов очной формы обучения.

ПРОГРАММА КУРСА « ХИМИЯ »

Развитие **атомно-молекулярного учения** в химии. Основные понятия: атом; молекула; относительная атомная и относительная молекулярная масса. Моль как единица количества вещества. Молярная масса.

Важнейшие **химические законы**. Закон эквивалентов. Эквивалент простого и сложного вещества. Закон сохранения массы веществ, его значение в химии. Взаимосвязь между массой и энергией по А. Эйнштейну. Закон постоянства состава вещества; дальтонида, бертоллида. Закон Авогадро; следствие из закона Авогадро.

Основные этапы развития представлений о **строении атома**. Квантово-механическая модель состояния электрона в атоме. Электронные и электроннографические формулы атомов элементов. Принцип Паули. Правило Хунда. Строение ядра атома. Изотопы. Применение изотопов в биологии.

Периодический закон и периодическая система элементов Д.И. Менделеева. Взаимосвязь между строением атома и структурой периодической системы. Элементы главных и побочных подгрупп. Изменение наиболее важных свойств элементов (электроотрицательность, металлические и неметаллические свойства, окислительно-восстановительные характеристики) в периодах и группах периодической системы. Характеристика элемента по положению в периодической системе.

Химическая связь как способ взаимодействия атомов между собой, зависимость от электронного строения атомов.

Ковалентная химическая связь. Типы (полярная, неполярная), механизмы с позиций метода валентных связей и молекулярных орбиталей (обменный, донорно-акцепторный). Важнейшие характеристики (длина связи; прочность; кратность; полярность). Зависимость между полярностью связи и реакционной способностью соединения. Свойства соединений с ковалентным типом связи.

Ионная связь как предельный случай ковалентной полярной связи. Свойства соединений с ионным типом связи. Валентность и степень окисления атомов элементов.

Металлическая связь. Свойства металлов, обусловленные особенностями металлической связи.

Межмолекулярное взаимодействие. Водородная связь как важнейший тип межмолекулярного взаимодействия, ее природа. Структуры веществ, обусловленные наличием водородных связей. Влияние на свойства соединений. Биологическая роль водородных связей. Силы Ван-дер-Ваальса.

Комплементарность биополимеров.

Химическая связь в комплексных (координационных) соединениях. Состав комплексных соединений. Типичные комплексообразователи и лиганды. Координационное число комплексообразователя, его зависимость от заряда комплексообразователя и характеристик лигандов. Классификация и номенклатура комплексных соединений. Электролитическая дис-

социация. Изомерия. Биологическая роль комплексных соединений. Двойные соли.

Термодинамика и кинетика протекания химических процессов. Внутренняя энергия и энтальпия вещества. Тепловые эффекты химических реакций. Закон Гесса. Понятие об энтропии. Движущие силы химического процесса. Направление самопроизвольного протекания химических реакций. Энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал). Понятие об энтропии. Термодинамические расчеты.

Классификация реакций в химической кинетике. Гомо - и гетерогенные реакции. Скорость химической реакции, зависимость от концентрации реагирующих веществ, температуры. Влияние природы реагирующих веществ. Катализ. Катализаторы, их роль в химической реакции. Гомогенный и гетерогенный катализ. Автокатализ. Ферменты как биологические катализаторы.

Обратимые и необратимые химические реакции. Химическое равновесие. Смещение равновесия (принцип Ле - Шателье-Брауна).

Растворы. Истинные растворы. Классификация. Вода как универсальный растворитель. Теория электролитической диссоциации кислот, оснований и солей в водных растворах. Степень электролитической диссоциации. Константа диссоциации.

Ионное произведение воды. Водородный показатель (рН) водных растворов. Значение рН для характеристики природных растворов. Методы определения рН. Гидролиз солей. Степень

гидролиза. Константа гидролиза. Процессы гидролиза в природе.

Растворимость. Зависимость растворимости от факторов. Тепловые эффекты при растворении.

Концентрация раствора. Важнейшие способы выражения состава растворов (массовая доля; молярная; моляльная; нормальная). Расчеты по приготовлению растворов заданной концентрации.

Осмоз. Осмотическое давление. Изотонические растворы. Осмос в биологических системах. Обратный осмос, его применение.

Давление пара над растворами. Температуры кипения и отвердевания растворов. Эбуллиоскопическая и криоскопическая константы.

Окислительно-восстановительные реакции. Степень окисления. Важнейшие окислители и восстановители. Классификация окислительно-восстановительных реакций. Правила подбора стехиометрических коэффициентов.

Окислительно-восстановительные потенциалы. Связь энергии Гиббса с электродным потенциалом. Водородный электрод. Ряд стандартных электродных потенциалов. Диффузионный и мембранный потенциалы, их биологическое значение.

Сравнительная характеристика металлов исходя из их положения в ряду напряжений. Взаимодействие кислот с металлами. Особенности окислительных свойств азотной и серной

кислот.

Электролиз. Механизм электролиза. Электролиз расплавов электролитов. Электролиз растворов электролитов. Количественные расчеты в электролизе.

Коррозия металлов. Химическая коррозия. Электрохимическая коррозия. Защита от коррозии.

Элементы главной подгруппы I группы. Щелочные металлы. Характеристика активности. Взаимодействие с кислородом, водородом, водой. Биологическая роль натрия и калия. Калийные удобрения.

Элементы главной подгруппы II группы. Сравнительная характеристика химической активности. Нахождение в природе. Биологическая роль кальция и магния.

Элементы главной подгруппы III группы. Бор. Соединения с кислородом, водородом. Борные кислоты, их соли. Бора. Алюминий. Взаимодействие с кислородом, кислотами, щелочами. Амфотерные свойства оксида и гидроксида алюминия. Природные алюмосиликаты.

Элементы главной подгруппы IV группы. Углерод. Аллотропные модификации. Соединения с водородом, кислородом, металлами. Угольная кислота, ее соли. Карбонаты и гидрокарбонаты, их растворимость и гидролиз. Циановодородная кислота. Цианиды. Сероуглерод. Карбамид. Круговорот углерода в природе.

Кремний. Соединения с кислородом и водородом. Кремневые кислоты, их соли. Силикагель. Силикаты в природе. По-

нятие о неорганических полимерах. Стекла.

Элементы главной подгруппы V группы. Азот. Биологическая роль азота. Проблема фиксации атмосферного азота. Аммиак, его свойства, промышленный синтез. Соли аммония. Оксиды азота, их свойства. Азотная кислота. Нитраты. Азотистая кислота. Нитриты. Азотные удобрения.

Фосфор. Биологическая роль фосфора. Аллотропные модификации. Взаимодействие с металлами, неметаллами. Фосфин. Оксиды фосфора. Фосфорные кислоты, их соли. Фосфорные удобрения.

Мышьяк. Соединения с водородом, кислородом. Оксиды. Кислоты. Соли. Токсичность соединений мышьяка. Ядохимикаты.

Элементы главной подгруппы VI группы. Кислород. Биологическая роль кислорода. Аллотропные модификации. Озон, его получение и свойства. Кислород, его получение. Оксиды, пероксиды, надпероксиды. Типы оксидов. Кислород как важнейший окислитель.

Сера. Соединение с водородом, свойства. Оксиды серы. Сернистая кислота, ее свойства. Серная кислота, особенности взаимодействия с металлами. Сульфаты. Тиосерная и пероксидсерная кислоты. Квасцы, их применение.

Водород. Особенности строения атома. Нахождение в природе. Соединения с металлами, неметаллами. Вода, ее физические и химические свойства. Аномальные свойства воды. Биологическая роль воды. Вода как универсальный раствори-

тель. Жесткость воды и способы ее устранения.

Пероксид водорода. Строение молекулы. Окислительно-восстановительная двойственность. Применение.

Элементы главной подгруппы VII группы. Сравнительная характеристика галогенов. Особенности фтора. Водородные соединения, свойства галогеноводородных кислот. Оксиды и кислородсодержащие кислоты. Применение.

Переходные металлы (d - элементы). Особенности электронного строения и свойств d - элементов. Многообразие степеней окисления как основа многообразия соединений, их кислотно-основных и окислительно-восстановительных характеристик. Переходные металлы как важнейшие комплексообразователи. Биологическая роль переходных металлов.

Хром. Оксиды и гидроксиды хрома, их свойства. Хроматы и дихроматы как окислители.

Марганец. Оксиды и гидроксиды марганца, их свойства. Марганцовая кислота, перманганат калия как окислители.

Железо. Оксиды и гидроксиды железа, их свойства. Биологическая роль железа.

Техника безопасности при работе в химической лаборатории

Во избежание несчастных случаев каждый студент обязан выполнять следующие основные правила работы в химической лаборатории:

1. К выполнению работы (опыта) приступать только с разрешения преподавателя. Студент должен выполнять работу осознанно, предварительно ознакомившись с последовательностью этапов ее выполнения и целью ее проведения.

2. Категорически запрещается работать одному в лаборатории, а только в присутствии преподавателя или лаборанта.

3. Соблюдать чистоту и порядок на рабочем месте, не загромождая сумками и личными предметами.

4. Отбор необходимого реактива проводится с помощью груши и пипетки (стеклянной трубочки) в необходимом количестве, указанном в методике проведения опыта. Запрещается переносить пипетки из одной склянки в склянку с другим реактивом (разрешается до окончания занятий оставить пипетку в склянке для повторного взятия реактива).

5. Избыток взятого реактива никогда не сливать обратно в склянку во избежание загрязнения всего реактива (избыток слить в пробирку или стакан).

6. Для определения запаха вещества осторожно направлять к себе его пары легким движением руки, не делая глубокий вдох.

7. **При нагревании** в пробирке реакционной смеси отверстие пробирки не направлять в свою сторону или в сторону соседа. Во избежание выброса содержимого пробирки (жидкости) сначала прогревается верхний слой жидкости, а затем нижний. Следить, чтобы фитиль спиртовки при нагревании не соприкоснулся с разогретой частью пробирки – пробирка может лопнуть.

8. **При использовании газоотводной трубки**, нижний конец которой помещается в жидкость для поглощения газа, выделяющегося при нагревании реакционной смеси, **по окончании опыта вначале освобождается** конец трубки из жидкости, а затем прекращается нагрев смеси.

9. **Не выливать в раковины остатки** кислот, щелочей, сильно-пахнущих жидкостей, а сливать в специальные склянки.

10. По окончании работы использованные пробирки, пипетки (трубочки) сполоснуть, рабочее место привести в порядок.

11. Работать в халатах.

Правила оказания первой помощи

- Если произошел тепловой ожог кожи, то поврежденное место смазать спиртом и наложить стерильную повязку.
- Кислотные или щелочные ожоги сразу же промыть проточной водой. Затем, если кислотный ожог, промыть 2%-ным раствором гидрокарбоната натрия (соды), а щелочной – 2%-ным раствором уксусной или лимонной кислотой. После оказания первой помощи при сильных химических ожогах необходимо обратиться к врачу для дальнейшего лечения.
- При попадании щелочи в глаза немедленно промыть их проточной водой из-под крана, затем раствором борной кислоты (пользоваться глазной ванночкой). Если в глаза попала кислота – немедленно промыть их проточной водой из-под крана, затем 2%-ным раствором гидрокарбоната натрия (соды). И обязательно обратиться к врачу.

После ознакомления с вышеизложенными правилами студент обязан расписаться в журнале по технике безопасности.

Глава 1. Основные классы неорганических соединений

Оксиды

Оксиды - это сложные вещества, состоящие из атомов двух элементов, один из которых - кислород (слово «оксид» происходит от латинского названия кислорода «оксигениум», суффикс «ид» используется в названиях бинарных соединений неметаллов с менее электроотрицательными элементами). При этом необходимо уточнение: *в оксидах атомы кислорода связаны с атомами других элементов и не связаны между собой*. Если атомы кислорода связаны между собой (связь **-O-O-**), то соединение является **пероксидом**.

Классификация оксидов возможна по нескольким признакам. Прежде всего, исходя из химической активности, оксиды подразделяются на два вида:

❖ **солеобразующие** - образуют соли при взаимодействии с кислотами и щелочами (к ним относятся большинство оксидов);

❖ **несолеобразующие** (индифферентные, безразличные) - не образуют солей. К ним относятся CO, NO, N₂O.

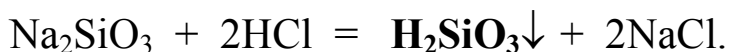
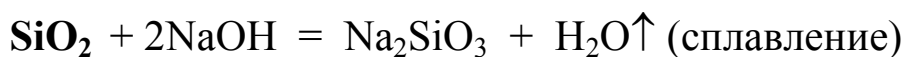
Солеобразующие оксиды, в свою очередь, подразделяются на *кислотные, основные и амфотерные* в зависимости от характера соответствующих им гидроксидов.

❖ **Кислотными** называются оксиды, которым соответствуют гидроксиды кислотного характера, т.е. кислоты. При

этом соответствующая кислота может быть получена растворением оксида в воде:

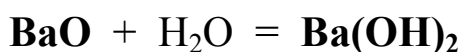


или, если оксид в воде нерастворим, косвенным путем. Например, нерастворимому в воде диоксиду кремния SiO_2 соответствует метакремниевая кислота H_2SiO_3 :



Кислотные оксиды образуют неметаллы, а также некоторые металлы (в первую очередь, d-элементы) в высших степенях окисления).

❖ **Основными** называются оксиды, которым соответствуют основания. Соответствующие основания образуются при непосредственном растворении оксида в воде:



или косвенным путем, если оксид в воде нерастворим:



Основные оксиды образуются металлами.

❖ **Амфотерными** называются оксиды, соответствующие гидроксидам которых проявляют в зависимости от условий (т.е. от того, с чем реагируют) как основные, так и кислотные свойства. Амфотерные оксиды в воде нерастворимы, поэтому соответствующие кислоты и основания образуются косвенным путем. Так, оксиду цинка ZnO соответствует гидроксид, который можно записать как в виде основания Zn(OH)_2 , так и в виде (тот же самый состав) кислоты H_2ZnO_2 .

Амфотерными являются следующие оксиды:

ZnO, Al₂O₃, Cr₂O₃, BeO, PbO₂, SnO₂ и др.

Ниже в таблице приведены формулы гидроксидов, соответствующих важнейшим амфотерным оксидам, названия их солей.

Амфотерный оксид	Гидроксид основного характера (основание)	Гидроксид кислотного характера (кислота)	Название кислоты	Название соли соответствующей кислоты
ZnO	Zn(OH) ₂	H ₂ ZnO ₂	цинковая	цинкат
Al ₂ O ₃ ,	Al(OH) ₃	H ₃ AlO ₃ HAlO ₂	ортоалюминиевая метаалюминиевая	ортоалюминат метаалюминат
Cr ₂ O ₃	Cr(OH) ₃	H ₃ CrO ₃ HCrO ₂	ортохромистая метахромистая	ортохромит метахромит
BeO	Be(OH) ₂	H ₂ BeO ₂	бериллиевая	бериллат
PbO ₂	Pb(OH) ₄	H ₄ PbO ₄ H ₂ PbO ₃	ортосвинцовая метасвинцовая	ортоплюмбат метаплюмбат
SnO ₂	Sn(OH) ₄	H ₄ SnO ₄ H ₂ SnO ₃	Ортооловянная метаоловянная	ортостаннат метастаннат

Кислоты

Кислоты - это электролиты, при электролитической диссоциации которых в качестве катиона отщепляются только ионы водорода H^+ . Иначе говоря, кислотой можно называть любое соединение, способное отщеплять ионы H^+ .

В процессе химических реакций ионы водорода могут замещаться на ионы металлов или иные катионы, при этом образуются соли.

- В зависимости от числа атомов водорода, способных замещаться на атомы металла, кислоты подразделяются на *одноосновные* (например, HNO_3 , HCl) *двухосновные* (H_2SO_4 , H_2CO_3), *трехосновные* (H_3PO_4) и т.д.

- Кислоты подразделяются на *кислородсодержащие* (например, H_2SiO_3) и *бескислородные* (H_2S , HCl) кислоты. Названия всех кислот происходят от русского названия элемента, образующего кислоту. При этом в *бескислородных* кислотах к русскому названию элемента добавляется слово «водородная», например: H_2S - сероводородная; HCl - хлороводородная. В названиях *кислородсодержащих* кислот, если они образованы атомами какого-либо элемента в разных степенях окисления, используются суффиксы «ист» (реже «ова») в названиях тех кислот, где степень окисления элемента, образующего кислоту, ниже (как следствие, меньшее содержание кислорода). Например, H_2SO_4 - серная, H_2SO_3 - сернистая; HNO_3 - азотная, HNO_2 - азотистая.

- Кислородсодержащие кислоты можно рассматривать как результат взаимодействия кислотных оксидов (*ангидридов* кислот) с определенным количеством молекул воды. Если какому-то ангидриду соответствуют кислоты с разным содержанием молекул воды в их составе, то там, где содержание воды больше, используется приставка «орто», где меньше - приставка «мета». Например:

$$P_2O_5 + 1H_2O = 2HPO_3$$
 метафосфорная кислота

$$P_2O_5 + 2H_2O = 2H_3PO_4$$
 ортофосфорная кислота.

- *Степень окисления* элемента, образующего кислородсодержащую кислоту, в кислоте и соответствующем ангидриде должна быть *одинаковой*.

Ниже приведены формулы и названия важнейших неорганических (минеральных) кислот.

Степень окисления элемента, образующего кислоту	Формула кислотного оксида (ангидрида кислоты)	Формула кислоты	Название кислоты
кислородсодержащие кислоты			
+6	SO ₃	H ₂ SO ₄	серная
+4	SO ₂	H ₂ SO ₃	сернистая
+5	N ₂ O ₅	HNO ₃	азотная
+3	N ₂ O ₃	HNO ₂	азотистая
+4	CO ₂	H ₂ CO ₃	угольная

+4	SiO ₂	H ₂ SiO ₃ H ₄ SiO ₄	метакремниевая ортокремниевая
+5	P ₂ O ₅	HPO ₃ H ₃ PO ₄ H ₄ P ₂ O ₇	метафосфорная ортофосфорная дифосфорная (пирофосфорная)
+5	As ₂ O ₅	HAsO ₃ H ₃ AsO ₄	метамышьяковая ортомышьяковая
+7	Cl ₂ O ₇	HClO ₄	хлорная
+5		HClO ₃	хлорноватая
+3		HClO ₂	хлористая
+1	Cl ₂ O	HClO	хлорноватистая
+6	CrO ₃	H ₂ CrO ₄ H ₂ Cr ₂ O ₇	хромовая дихромовая
+7	Mn ₂ O ₇	HMnO ₄	марганцевая
бескислородные кислоты			
-2		H ₂ S	сероводородная
-1		HF	фтороводородная (плавиковая)
-1		HCl	хлороводородная (соляная)
-1		HBr	бромоводородная
-1		HI	иодоводородная
		HCN	циановодородная (синильная)

Основания

Основания - это электролиты, при электролитической диссоциации которых в качестве аниона отщепляются гидроксид-ионы OH^- . Существует более широкое понятие кислот и оснований с позиций теории Льюиса и Бренстеда, но в обсуждаемом разделе можно ограничиться вышеуказанным.

Общая формула оснований $\text{Me}(\text{OH})_n$, где n - степень окисления металла. В процессе химических реакций ионы OH^- могут замещаться на ионы кислотных остатков, при этом образуются соли.

- Основания, по сути, являются гидратированными основными оксидами, но с водой реагируют лишь оксиды, образованные щелочными и щелочноземельными металлами: $\text{Li}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{LiOH}$.

При этом образуются *растворимые* в воде основания, называемые *щелочами*: LiOH , NaOH , KOH , RbOH , CsOH , FrOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Ra}(\text{OH})_2$. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ малорастворим, но его раствор является щелочью.

- *Нерастворимые* в воде основания получают косвенным путем: $\text{CuSO}_4 + \text{KOH} = \text{Cu}(\text{OH})_2\downarrow + \text{K}_2\text{SO}_4$.

- Основания, соответствующие амфотерным оксидам, являются *амфотерными гидроксидами* (амфолитами). В зависимости от условий они проявляют как кислотные, так и основные свойства:



- **Кислотность основания** определяется числом гидроксо-групп OH^- , входящих в состав основания. В связи с этим различают однокислотные NaOH , KOH , двухкислотные Ca(OH)_2 , Sr(OH)_2 , трехкислотные Al(OH)_3 , Fe(OH)_3 и т.д. основания.

Соли

Соль можно рассматривать:

1) как продукт замещения ионов водорода в молекуле кислоты на ионы металлов: $\underline{\text{H}}_2\text{SO}_4$ - серная кислота; $\underline{\text{Na}}_2\text{SO}_4$ - натриевая *соль* серной кислоты;

2) как продукт замещения ионов OH^- в молекуле основания на кислотные остатки: $\text{Fe}(\underline{\text{OH}})_3$ - основание; $\text{Fe}(\underline{\text{NO}}_3)_3$ - соль соответствующего основания.

Таким образом, с позиций строения, *средние (или нормальные) соли - это электролиты, диссоциирующие в водном растворе с образованием ионов металлов (или NH_4^+) и кислотных остатков.*

Ниже в таблице приведены названия кислотных остатков, используемые в названиях соответствующих солей. При этом следует учитывать:

- ❖ Название кислоты образуется от *русского* названия элемента, образующего кислоту; название соответствующего кислотного остатка - от *латинско-*

го названия данного элемента. Так, русское название элемента N «азот», латинское «нитрогениум». Поэтому название кислоты HNO_3 *азотная*, название кислотного остатка - *нитрат*.

❖ Если в названии кислоты присутствует суффикс «ист» (см раздел «Кислоты»), то в названиях солей обычный суффикс «ат» заменяется на «ит»; например, соль серной кислоты сульфат, а сернистой - сульфит.

❖ Соли бескислородных кислот, как все бинарные соединения, имеют суффикс «ид».

Формула кислоты	Название кислоты	Название кислотного остатка
H_2SO_4	серная	сульфат
H_2SO_3	сернистая	сульфит
HNO_3	азотная	нитрат
HNO_2	азотистая	нитрит
H_2CO_3	угольная	карбонат
H_2SiO_3	метакремниевая	метасиликат
H_4SiO_4	ортокремниевая	ортосиликат
HPO_3	метафосфорная	метафосфат
H_3PO_4	ортофосфорная	ортофосфат
$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	дифосфорная (пирофосфорная)	пирофосфат
H_3AsO_4	ортомышьяковая	ортоарсенат

HClO_4	хлорная	перхлорат
HClO_3	хлорноватая	хлорат
HClO_2	хлористая	хлорит
HClO	хлорноватистая	гипохлорит
H_2CrO_4	хромовая	хромат
$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	дихромовая	дихромат
HMnO_4	марганцевая	перманганат
H_2S	сероводородная	сульфид
HF	фтороводородная (плавиковая)	фторид
HCl	хлороводородная (соляная)	хлорид
HBr	бромоводородная	бромид
HI	иодоводородная	иодид
HCN	циановодородная (синильная)	цианид

Классификация солей

- **Средние соли** - состоят из ионов металлов (или NH_4^+) и кислотных остатков. Их можно рассматривать как продукт *полного* замещения ионов водорода в молекуле кислоты на ионы металла или ионов OH^- в молекуле основания на кислотные остатки: FeCl_3 , $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$.
- **Кислые соли** - продукт *неполного* замещения ионов водорода в молекуле кислоты на ионы металла, т.е.

содержат в своем составе ионы H^+ . Наличие в составе кислотного остатка незамещенных ионов H^+ указывается приставкой «*гидро*», а их количество (в составе *одного* кислотного остатка) - греческими числительными: 2 - ди; 3 - три; 4 - тетра и т.д. Например, KHCO_3 - гидрокарбонат калия, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ - дигидроортофосфат кальция, $\text{Ba}(\text{HSiO}_3)_2$ - гидрометасиликат бария.

- **Основные соли** - продукт *неполного замещения ионов OH^-* в составе основания на кислотные остатки. Наличие в составе соли ионов OH^- указывается приставкой «*гидроксо*», а их количество (в составе *одного* остатка основания) - греческими числительными: 2 - ди; 3 - три; 4 - тетра и т.д. Например, MgOHNO_3 - гидроксонитрат магния, $(\text{Al}(\text{OH})_2)_2\text{SO}_4$ - дигидроксосульфат алюминия, CrOHCl_2 - гидроксохлорид хрома(III).

- **Двойные соли** - содержат катионы двух разных металлов и анионы одной кислоты. Их можно рассматривать как результат взаимодействия одной многоосновной кислоты с двумя разными основаниями. Например, алюмокалиевые и хромкалиевые квасцы $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ и $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$ - двойные сульфаты калия-алюминия и калия-хрома(III) соответственно.

- **Смешанные соли** - содержат катионы одного металла и анионы двух разных кислот. Их можно рассматривать как результат взаимодействия многокислотного основания с двумя разными кислотами. Так, соль

CaClOCl можно рассматривать как результат взаимодействия основания $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с кислотами: соляной HCl и хлорноватистой HClO .

- **Комплексные соли** - см. гл.8.

Способность веществ взаимодействовать между собой

Возможность основных классов неорганических соединений вступать в химическое взаимодействие определяется (в самом общем плане) рядом основных положений:

- ❖ **между собой реагируют вещества, имеющие разную природу**, т.е. вещества *кислотного* характера взаимодействуют с веществами *основного* характера и наоборот; (*вещества кислотного характера*: кислотные оксиды, кислоты; *вещества основного характера*: основные оксиды, основания);
- ❖ в результате взаимодействия указанных веществ разной природы образуются соли;
- ❖ При взаимодействии с водой кислотные оксиды образуют гидроксиды кислотного характера, т.е. кислоты, а основные оксиды – гидроксиды основного характера, т.е. основания;
- ❖ соли вступают в *обменные* реакции с гидроксидами кислотного и основного характера (при этом образуются новая кислота и новая соль или новое основание и новая соль), а также в *обменное* взаимодействие между

собой (образуются две новые соли). Условием протекания указанных обменных реакций является образование в результате реакции нерастворимых, малодиссоциирующих веществ, а также веществ, уходящих из сферы реакции в виде газов.

Таким образом, с учетом вышеизложенного, можно выделить важнейшие реакции, характерные для представителей основных классов неорганических соединений.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДОВ

1. Взаимодействие с водой

Основные оксиды, образованные щелочными и щелочно-земельными металлами, при взаимодействии с водой образуют соответствующие *основания*:



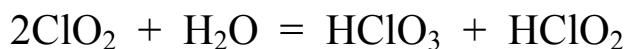
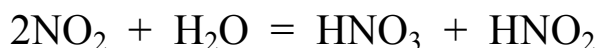
Оксиды иных металлов, в том числе *амфотерные*, с водой не взаимодействуют и в ней не растворяются.

Большинство *кислотных* оксидов взаимодействуют с водой. При этом образуются кислородсодержащие *кислоты*, в которых (см. разд. «Кислоты») степень окисления элемента, образующего кислоту, та же, что и в оксиде:



При растворении в воде оксидов NO_2 и ClO_2 протекают реакции диспропорционирования, в результате которых изме-

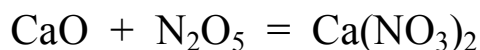
няются (одновременно повышаются и понижаются) степени окисления кислотообразующих элементов:



Из числа важнейших кислотных оксидов не взаимодействует с водой лишь оксид кремния(IV) SiO_2 .

2. Взаимодействие оксидов противоположного характера между собой

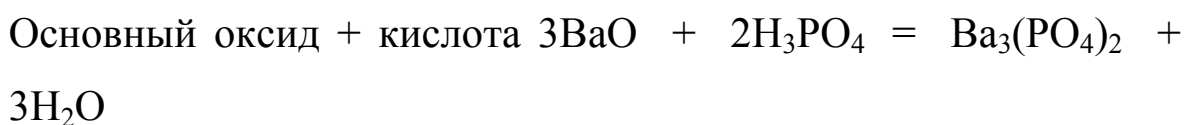
с образованием солей кислот, соответствующих кислотным оксидам:



$\text{Li}_2\text{O} + \text{SiO}_2 = \text{Li}_2\text{SiO}_3$ (с нерастворимыми в воде оксидами реакция протекает при сплавлении).

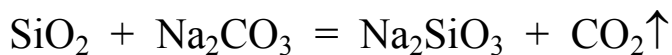
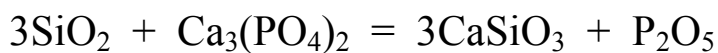
3. Взаимодействие с гидроксидами противоположного характера

с образованием солей:



4. Взаимодействие с солями

Взаимодействие кислотного оксида и соли возможно в том случае, если в результате реакции образуется соль менее летучей или малорастворимой кислоты:



Реакции этого вида протекают редко и только при нагревании.

5. Особенности амфотерных оксидов

Как указывалось выше, амфотерные оксиды в зависимости от условий проявляют либо кислотный, либо основной характер. В данном случае понятие «условия» означает природу того вещества, которое взаимодействует с амфотерным оксидом. Иначе говоря, в реакции с веществом основного характера (щелочью) амфотерный оксид проявляет свойства кислотного, а в реакции с веществом кислотного характера (кислотой, кислотным оксидом) – основного оксида:



(нагревание или сплавление)

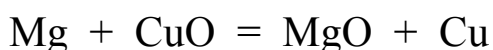
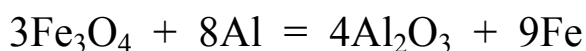


- при сплавлении образуются средние соли

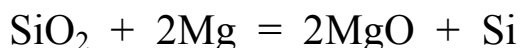


6. Отношение к металлам

Взаимодействие основных оксидов с металлами протекает при высокой температуре. При этом более активный металл вытесняет менее активный металл из его оксида:

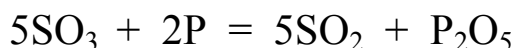
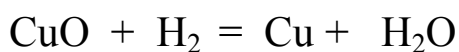
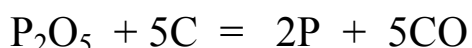


На указанном свойстве оксидов основан один из способов получения металлов, называемый **металлотермией**. В роли металлов-восстановителей обычно используют алюминий (*алюмотермия*), магний (*магнийтермия*) или некоторые иные активные металлы. Магнийтермию используют также для восстановления неметаллов из их оксидов, например:



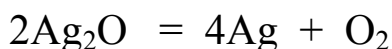
7. Отношение к неметаллам

Некоторые неметаллы, обладающие восстановительными свойствами (H_2 , C и другие), при высокой температуре восстанавливают металлы и неметаллы из их оксидов:



8. Отношение к нагреванию

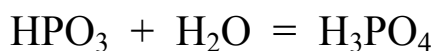
Большинство оксидов устойчивы к воздействию высоких температур. При нагревании разлагаются лишь оксиды благородных металлов, серебра и ртути, а также оксиды некоторых неметаллов в высокой степени окисления:



ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КИСЛОТ

1. Отношение к воде

Большинство кислот растворяются в воде, при этом для некоторых кислот возможен переход из *мета-* в *орто*модификацию:



В водных растворах кислоты подвергаются *электролитической диссоциации*, вследствие чего в раствор поступают свободные (точнее, гидратированные) ионы H^+ , способствующие изменению окраски кислотно-основных индикаторов. В зависимости от значения степени электролитической диссоциации кислоты подразделяются на сильные, слабые и средней силы (подробнее см. в главе «Гидролиз солей»). Сила кислот убывает в ряду: HI , HClO_4 , HBr , HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , HMnO_4 , H_2SO_3 , H_3PO_4 , HF , HNO_2 , H_2CO_3 , H_2S , H_2SiO_3 .

2. Взаимодействие кислот с металлами

Эффективность и результат взаимодействия зависят как от активности металла, так и от природы и концентрации кислоты. Подробное обсуждение этого вопроса см. в разд. 6.2 «Взаимодействие кислот с металлами».

3. Взаимодействие с веществами противоположного характера (основаниями, основными оксидами)

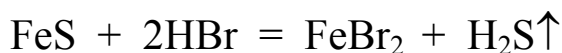
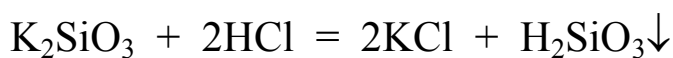
Как указывалось выше, при взаимодействии веществ разной природы образуется вещество нейтрального характера -

соль (и вода):



4. Взаимодействие с солями

Кислоты взаимодействуют с *растворами* солей, образованных более *слабыми*, или более *летучими*, или менее растворимыми кислотами:



При этом *нелетучесть* кислоты имеет большее значение, чем ее сила. В связи с этим не самая сильная, но нелетучая серная кислота H_2SO_4 вытесняет все кислоты из растворов их солей, а ее не может вытеснить ни одна другая кислота (исключением является H_2S , которая вытесняет H_2SO_4 из сульфатов некоторых металлов). Кислота средней силы H_3PO_4 вытесняет сильные, но летучие HCl и HNO_3 из растворов их солей при условии, что в результате реакции образуется нерастворимая соль. И, наконец, сильные кислоты взаимодействуют с растворами солей других сильных кислот, если в результате реакции образуется нерастворимая соль: $\text{AgNO}_3 + \text{HCl} = \text{AgCl}\downarrow + \text{HNO}_3$.

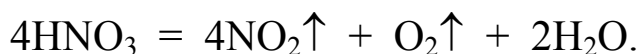
5. Отношение к нагреванию

Большинство кислот при нагревании разлагаются. К нагреванию устойчивы лишь серная кислота H_2SO_4 и ортофос-

форная H_3PO_4 . Кислоты, которые разлагаются при нагревании, образуют летучие продукты. Самым летучим кислотой является ангидрид угольной кислоты H_2CO_3 . При нагревании она обратимо разлагается на углекислый газ и воду:



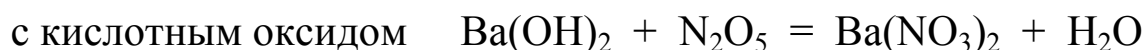
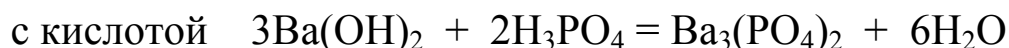
Летучими являются продукты разложения азотной, азотистой, сернистой и ряда других кислот:



К собственно летучим кислотам относятся HCl , H_2S и др.

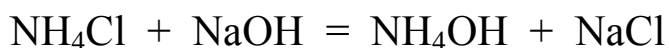
ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОСНОВАНИЙ

1. Взаимодействие с веществами противоположного характера (кислотами, кислотными оксидами). Образуются соль и вода:



2. Взаимодействие с солями

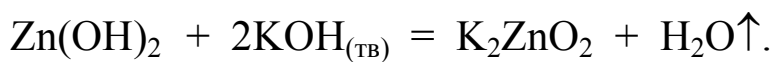
Реакции оснований с солями (как и кислот с солями) являются *обменными*, следовательно, в результате реакции образуется новое основание и новая соль. При обычных условиях обменные реакции протекают только *в растворах* и при условии, что в результате реакции образуются *нерастворимые* в воде вещества или вещества, являющиеся *слабыми электролитами* (в частности, NH_4OH):



3. Свойства амфотерных оснований (амфолитов)

Подобно амфотерным оксидам, амфотерные гидроксиды в зависимости от природы вещества, с которым они взаимодействуют, могут проявлять не только основные, но и кислотные свойства, следовательно, взаимодействовать с веществами как кислотного (кислоты, кислотные оксиды), так и основного (основания, основные оксиды) характера. При взаимодействии амфолитов с основаниями в *растворах* образуются *комплексные соли*: $\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{KOH}_{(\text{p-p})} = \text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$,

в *расплавах* - средние соли и вода:



Основания $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$ обладают слабовыраженными амфотерными свойствами, поэтому они взаимодействуют только с расплавами щелочей или их концентрированными растворами.

4. Отношение к нагреванию

К нагреванию устойчивы лишь основания, образованные щелочными металлами (кроме LiOH). Основания, образованные иными металлами, при прокаливании разлагаются на соответствующий оксид и воду:



Некоторые основания разлагаются даже при обычной

температуре. К ним относятся NH_4OH , AgOH , $\text{Hg}(\text{OH})_2$:



ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЛЕЙ

1. Отношение к воде

а) *растворимость* солей в воде различна. При этом *хорошо растворимой* является соль, растворимость которой при обычных условиях больше 1г на 100 г воды; *малорастворимой* считается соль, растворимость которой соответствует интервалу 0,01-1,0 г на 100 г воды; *нерастворимой* - менее 0,01 г на 100 г воды;

б) *кислые* соли, как правило, лучше растворимы в воде, чем соответствующие средние. *Основные* соли, напротив, растворимы хуже, чем соответствующие средние.

с) при растворении многих солей в воде происходит процесс *гидролиза*, который сопровождается полным или частичным разложением соли (см. гл. «Гидролиз солей»).

2. Взаимодействие с кислотами

- см. «Химические свойства кислот».

3. Взаимодействие с основаниями

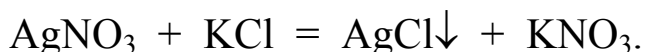
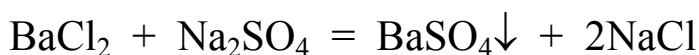
- см. «Химические свойства оснований».

4. Взаимодействие с оксидами

- см. «Химические свойства оксидов».

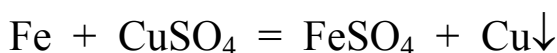
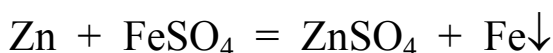
5. Взаимодействие с солями

Реакции взаимодействия солей между собой - обменные, поэтому при обычных условиях они протекают только в растворах, при этом условием протекания реакции является образование малорастворимой или нерастворимой соли:

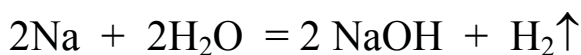


6. Взаимодействие с металлами

В *растворах* солей более активный металл (см. гл. «Взаимодействие кислот с металлами») вытесняет менее активный из состава соли:



При этом необходимо помнить, что подобные реакции нельзя писать с участием *щелочных и щелочноземельных* металлов, которые в растворе взаимодействуют прежде всего с водой:



и, следовательно, вытеснять другой металл из его соли уже не могут.

В расплавах (реакция осуществляется без доступа воздуха во избежание образования оксидных фаз) взаимодействие солей с металлами имеет свои особенности, поскольку многие соли при нагревании разлагаются. Кроме того, ряд стандартных электродных потенциалов (ряд активности металлов) справед-

лив только для водных растворов. В расплавах последовательность изменения активности иная. Так, в частности, в расплавах Al оказывается более активным, чем щелочноземельные металлы, и может вытеснять последние из их солей.

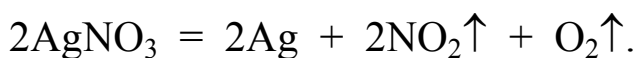
7. Отношение к нагреванию

Термически устойчивы (плавятся без разложения) следующие соли:

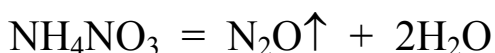
- большинство солей щелочных металлов;
- соли, образованные кислотами: метакремниевой (метасиликаты), ортофосфорной (ортофосфаты), галогеноводородными (фториды, хлориды, бромиды, иодиды), сероводородной (сульфиды), азотистой (нитриты).

При нагревании разлагаются:

- все соли *азотной кислоты* (нитраты). При этом состав продуктов разложения зависит от активности металла, образующего соль, но во всех случаях выделяется кислород O₂:



- все соли аммония. При этом, как правило, выделяется NH₃, иногда N₂ или N₂O:



- все соли *сернистой кислоты* (сульфиты) с образованием сульфидов и сульфатов в результате реакции

диспропорционирования:

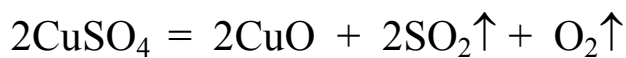


- почти все соли *угольной кислоты* с выделением



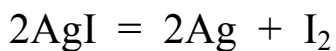
Не разлагаются лишь карбонаты щелочных металлов (кроме карбоната лития).

- многие соли *серной кислоты* (сульфаты) при температуре выше 700°C :



Не разлагаются сульфаты щелочных и щелочноземельных металлов.

- некоторые соли разлагаются под действием света:



Такие реакции называются *фотохимическими*.

Контроль усвоения темы

1. По каким признакам (критериям) неорганические соединения подразделяются на классы? Назовите основные классы неорганических соединений. Приведите примеры.

2. Представители какого класса соединений наиболее широко распространены в природе? Почему?

3. Как оценить в принципиальном плане способность веществ взаимодействовать между собой? Напишите в качестве примера уравнения соответствующих реакций.

4. В чем особенность амфотерных оксидов и гидроксидов? Проиллюстрируйте эту особенность соответствующими уравнениями реакций на примере оксида хрома(III).

5. Между представителями каких классов соединений возможно протекание обменных реакций? В каком случае протекают обменные взаимодействия? Приведите примеры соответствующих уравнений реакций.

6. Какие оксиды называются кислотными? Напишите формулы важнейших кислотных оксидов и соответствующих им кислот. Что является критерием соответствия кислоты и кислотного оксида? Подтвердите примерами.

7. Конкретизируйте процесс взаимодействия солей с металлами. В чем особенность щелочных и щелоч-

ноземельных металлов? Напишите соответствующие уравнения реакций.

8. Какие соли устойчивы к термическому разложению? Какие соли разлагаются наиболее легко?

Глава 2. ХИМИЧЕСКИЙ ЭКВИВАЛЕНТ

Понятие эквивалента введено в химию для сопоставления соединительной способности различных элементов. Изучая весовые количества элементов в различных соединениях (1803 г), Дальтон ввел в химию понятие о соединительных весах элементов, впоследствии названных эквивалентами.

Химический эквивалент простого вещества или химического элемента в составе сложного вещества

Эквивалентом простого вещества или химического элемента в составе сложного вещества называют такое его количество, которое присоединяет 1 моль атомов водорода (1,008 г), замещает 1 моль атомов водорода или соответствует 1 моль атомов водорода в химической реакции (для *кислотно-основных* взаимодействий).

Для *окислительно-восстановительных* реакций эквивалент окислителя или восстановителя соответствует количеству вещества, присоединяющему (окислитель) или отдающему (восстановитель) 1 моль электронов (см. гл. 6).

Эквиваленты химических элементов могут быть найдены:

1. по химическому составу соединения с водородом (метод прямого определения);
2. по химическому составу соединения с другим элементом, эквивалент которого известен (косвенный метод)
3. по реакциям замещения (метод вытеснения водорода).

Например, в HCl один моль атомов хлора соединен с одним моль атомов водорода, следовательно, эквивалент хлора равен 1 моль. В H_2S один моль атомов серы соединен с двумя моль атомов водорода, следовательно, эквивалент серы равен 0,5.

В ZnO один моль атомов цинка соединен с одним моль атомов кислорода, отсюда, его эквивалент одинаков с эквивалентом кислорода и равен 0,5.

Третий метод определения эквивалента будет применен в данной лабораторной работе.

Молярная масса химического эквивалента обозначается M/z и выражается в г/моль(экв), где z - *число эквивалентности*, равное числу эквивалентов вещества, содержащихся в 1 моль этого вещества.

Так, молярные массы эквивалентов элементов:

$$M/z(\text{H}) = 1 \text{ г/моль(экв)}, \quad M/z(\text{O}) = 8 \text{ г/моль(экв)},$$

$$M/z(\text{Cl}) = 35,5 \text{ г/моль(экв)} \quad M/z(\text{S}) = 16 \text{ г/моль(экв)},$$

$M/z(\text{Zn}) = 32,7 \text{ г/моль(экв)}$ в приведенных выше примерах.

В математической форме связь молярной массы эквивалента (M -экв) с молярной массой (M) химического элемента определяется отношением:

$$M/z = \frac{M}{z}$$

где $z = 1, 2, 3 \dots$ - степень окисления элемента.

Химический эквивалент сложного вещества

Эквивалентом сложного вещества называется такое его количество, которое взаимодействует с 1 моль эквивалента водорода или 1 моль эквивалента любого другого вещества в химической реакции.

- **Кислоты**

Молярная масса эквивалента кислоты равна ее молярной массе, деленной на *основность* кислоты, которая определяется:

а) числом атомов водорода, способных замещаться на ионы металлов (если расчет выполняется исходя из формулы кислоты);

б) числом атомов водорода, которые замещаются на атомы металла в *данной реакции* (если расчет выполняется исходя из конкретной реакции). Так, максимальная основность ортофосфорной кислоты H_3PO_4 равна 3. Но в реакциях образования кислых солей K_2HPO_4 и KH_2PO_4 основность кислоты равна, соответственно, 2 и 1, поскольку происходит неполное замещение атомов водорода на атомы металла.

$$M_{1/z(\text{кислоты})} = \frac{M(\text{кислоты})}{\text{основность кислоты}}$$

- **Основания**

Молярная масса эквивалента основания равна молярной массе основания, деленной на *кислотность* основания, которая определяется:

а) числом групп OH^- , способных замещаться на ионы кислотных остатков (если расчет выполняется исходя из формулы основания);

б) числом групп OH^- , которые замещаются на ионы кислотных остатков в *данной реакции* (если расчет выполняется исходя из конкретной реакции). Так, максимальная кислотность $\text{Al}(\text{OH})_3$ равна 3. Но в реакциях образования основных солей $\text{Al}(\text{OH})(\text{NO}_3)_2$ $\text{Al}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)$ кислотность равна, соответственно, 2 и 1, поскольку происходит неполное замещение групп OH^- на кислотные остатки.

$$\mathbf{M1/z \text{ (основания)}} = \frac{\mathbf{M \text{ (основания)}}}{\mathbf{\text{кислотность осн-я}}}$$

- **Соли**

Молярная масса эквивалента соли равна молярной массе этой соли, деленной на произведение числа атомов металла (или катиона NH_4^+) на валентность металла. Расчетная формула эквивалента солей:

$$\mathbf{M1/z \text{ (соли)}} = \frac{\mathbf{M \text{ (соли)}}}{\mathbf{\text{Число ат. металла} \cdot \text{степ. окисл. металла}}}$$

Например, молярная масса эквивалента хлорида натрия NaCl равна 58,5 г/моль(экв) (произведение числа атомов Na на его валентность равно 1), хлорида кальция CaCl_2 равна 55,5 г/моль(экв) (произведение числа атомов Ca на его валентность

равно 2), молярная масса сульфата алюминия $Al_2(SO_4)_3$ равна 57 г/моль(экв) (произведение числа атомов Al на его валентность равно 6).

- **Оксиды**

Молярная масса эквивалента оксида равна молярной массе оксида, деленной на произведение числа атомов элемента, образующего оксид, на его валентность.

$$M\text{-экв(оксида)} = \frac{M(\text{оксида})}{\text{Число ат. элемента} \cdot \text{степ. окисл. элемента}}$$

Например, молярная масса эквивалента хлорида натрия P_2O_5 равна 14,2 г/моль(экв) (произведение числа атомов фосфора на его валентность равно 10), оксида кальция CaO равно 28,0 г/моль(экв) (произведение числа атомов Ca на его валентность равно 2).

Закон эквивалентов

Элементы соединяются друг с другом в количествах, пропорциональных их эквивалентам. Это положение известно как закон эквивалентов. Согласно закону эквивалентов **все вещества взаимодействуют между собой в массовых количествах, пропорциональных их эквивалентным массам**, математическое выражение этого закона:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1/z_1}{M_1/z_2} \quad \frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1/z_1}{M_1/z_2}$$

где m_1 и m_2 - массы веществ, вступивших в реакцию,
 $M1/z_1$ и $M1/z_2$ - молярные массы эквивалентов веществ.

Такое соотношение означает: для того, чтобы вещества реагировали между собой без остатка, их нужно брать в эквивалентных массах (или объемах). Если вещества газообразные (или одно из веществ газообразное), то в выражении закона эквивалентов вместо значений массы веществ удобнее использовать объемы веществ. Используя закон Авогадро (второе следствие), согласно которому 1 моль любого газа при нормальных условиях (температуре 0°C (или 273 К) и давлении 760 мм рт. ст.) занимают объем 22,4 л, получаем, что 1 моль газообразного водорода (H_2) занимает объем 22,4 л, а эквивалент водорода (1 моль атомарного водорода), составляя $1/2$ моля H_2 , занимает объем 11,2 л.

Формула закона эквивалентов тогда имеет следующий вид:

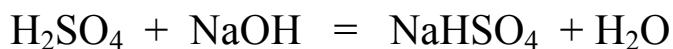
$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{V_{1/z_1}}{V_{1/z_2}}$$

V - объем газообразного вещества,

$V_{1/z}$ - эквивалентный объем газообразного вещества

Применяя закон эквивалентов для вычисления эквивалентных масс сложных соединений (кислот, оснований, солей), участвующих в реакции, необходимо учитывать состав образующихся продуктов реакции. Как было указано выше, в некоторых реакциях с участием кислот и оснований замещаются не все атомы водорода в кислоте или гидроксогруппы (OH) в ос-

нованиях, а образуются кислые или основные соли. В этом случае при расчете молярных масс эквивалентов учитываются только замещенные H^+ или OH^- . Так, в реакции:



H_2SO_4 реагирует с 1 молекулой NaOH , образуя гидросульфат натрия, в 1 моль кислоты замещается лишь 1 моль атомов водорода. Молярная масса эквивалента серной кислоты в этом случае будет равна ее молярной массе, деленной на число вытесненных атомов водорода, т.е. на 1. $M/z(\text{H}_2\text{SO}_4) = M(\text{H}_2\text{SO}_4) / 1 = 98 \text{ г/моль(экв)}$.



H_2SO_4 реагирует с 2 моль NaOH , образуя сульфат натрия, в 1 моль кислоты замещается уже 2 моль атомов водорода. Молярная масса эквивалента серной кислоты в этом случае будет равна ее молярной массе, деленной на число вытесненных атомов водорода, т.е. на 2. $M/z(\text{H}_2\text{SO}_4) = M(\text{H}_2\text{SO}_4) / 2 = 49 \text{ г/моль(экв)}$.

Контроль усвоения темы

1. Определение эквивалента, фактора эквивалентности, молярной массы эквивалента. В каких единицах выражается молярная масса эквивалента?

2. Как рассчитываются молярные массы эквивалентов простых веществ и эквивалентов химических элементов в составе сложных веществ?

3. Молярная масса эквивалента какого элемента равна 1г/моль-экв?

4. Определить молярные массы эквивалентов металла и серы, если 3,24 г металла образуют 3,48 г оксида и 3,72 г сульфида.

5. Рассчитать молярные массы эквивалентов следующих веществ: магния, гидроксида магния, сульфата магния.

6. Вычислить молярную массу эквивалента элемента, оксид которого содержит 22,2% кислорода.

7. Что такое эквивалентный объем газа?

8. Вычислить атомную массу двухвалентного металла и определить, какой это металл, если 8,34 г металла взаимодействуют с 0,680 л кислорода (н.у.).

9. Привести расчетную формулу молярной массы эквивалента кислот. Определить молярную массу эквивалента сероводородной, азотной кислот.

10. Для растворения 16,8 г металла потребовалось 14,7 г серной кислоты. Определить молярную массу эквивалента ме-

талла и объем выделившегося водорода (н.у.).

11. Чему равна молярная масса эквивалента ортофосфорной кислоты, если 1 моль H_3PO_4 прореагировал с 2 моль KOH ?

12. Написать выражение закона эквивалентов.

13. На восстановление 1,80 г оксида металла израсходовано 883 мл водорода, измеренного при нормальных условиях. Вычислить молярные массы эквивалентов оксида и металла.

14. Привести расчетную формулу молярной массы эквивалента соли. Определить молярную массу эквивалента карбоната натрия.

15. Какой объем кислорода (н.у.) потребуется для реакции с 15 г элемента, молярная масса эквивалента которого равна 3 г/моль(экв)?

16. Привести расчетную формулу молярной массы эквивалента оснований. Определить молярную массу эквивалента гидроксида свинца (IV).

Глава 3. Основы термодинамики химических процессов

Понятие химической термодинамики

Химическая термодинамика - одна из наиболее важных научных дисциплин, которая позволяет осмыслить такие глобальные проблемы, как формирование Вселенной, основы мироздания, оценить устойчивость макро- и микросистем, предсказать вероятность и направление протекания природных и промышленных процессов. Термодинамика изучает:

- ❖ переход энергии из одного вида в другой, от одной части системы к другой;
- ❖ энергетические эффекты, сопровождающие химические и физические процессы;
- ❖ возможность и направление самопроизвольного протекания процессов.

Системой называют тело или группу тел, отделенных от окружающей среды воображаемой или реальной границей раздела. В зависимости от способности системы к обмену энергией и веществом с окружающей средой, различают три типа систем:

- изолированная
- открытая
- закрытая

В **изолированной** системе *отсутствует* обмен и энергией и веществом с окружающей средой. В **открытой**

системе возможен обмен и энергией и веществом. В *закрытой* системе возможен обмен энергией и невозможен обмен веществом.

Состояние системы и изменение ее свойств определяется *термодинамическими параметрами* – давлением (**P**), *концентрацией* (**C**), температурой (**T**), объемом (**V**), *массой* (**m**), а также *характеристическими функциями состояния* или так называемыми **термодинамическими потенциалами** – **внутренней энергией (U)**, **энтальпией (H)**, **энтропией (S)**, **энергией Гиббса (G)**.

По изменению этих свойств системы можно судить об **энергетике** процессов. При этом характеристические функции состояния зависят только от **начального** и **конечного** состояния системы, а не от пути, или способа, которым это состояние достигнуто.

Внутренняя энергия системы

Энергетический эффект химической реакции возникает за счет изменения в системе **внутренней энергии U**. *Внутренняя энергия U* – это *запас энергии системы*, слагающийся из кинетической энергии движения составляющих ее частиц и потенциальной энергии их взаимодействия.

Абсолютное значение внутренней энергии определить невозможно. Можно определить только *изменение* внутренней энергии при переходе системы из одного состояния в другое.

Если в ходе химической реакции *теплота поглоща-*

ется (*эндотермические реакции*), то внутренняя энергия системы возрастает ($\Delta U > 0$), если *теплота выделяется* в окружающую среду (*экзотермические реакции*), в этих случаях внутренняя энергия системы уменьшается ($\Delta U < 0$). (В термодинамике, в отличие от других приложений термодинамики, теплота считается положительной, если она выделяется в окружающую среду. Выделение теплоты в окружающую среду обозначают знаком $+Q$ для экзотермических реакций, а поглощение теплоты из окружающей среды знаком $-Q$ для эндотермических реакций).

В любом из этих процессов *соблюдается закон сохранения энергии – запас внутренней энергии изолированной системы остается постоянным, если отсутствует тепловой обмен с окружающей средой (первый закон термодинамики)*. Для изолированных систем уравнение первого закона термодинамики имеет следующий вид: $Q = \Delta U + A$; (Q – полученная теплота, A – произведенная работа, ΔU – изменение внутренней энергии).

Химические реакции обычно проводят при *постоянном давлении* (в *открытой колбе*) или при *постоянном объеме* (в *автоклаве*), такие реакции относят к *изобарным* или *изохорным* процессам соответственно. Из первого закона термодинамики следует, что при этих условиях теплота (Q) является функцией состояния.

В *изохорном* процессе ($V = \text{const}$) теплота, поглощенная системой, идет полностью на *увеличение запаса внутренней*

энергии, поскольку работа расширения при постоянном объеме равна нулю:

$$A = P \cdot \Delta V = 0; \quad Q_v = \Delta U.$$

В **изобарном** процессе ($P = \text{const}$) совершается работа против внешнего (атмосферного) давления. Теплота, поглощенная в ходе реакции (Q_p), расходуется на *увеличение внутренней энергии ΔU и совершение работы*:

$$A = P \cdot \Delta V, \quad Q_p = \Delta U + P \cdot \Delta V \quad \text{или} \quad Q_p = (U_2 - U_1) + P (V_2 - V_1)$$

Преобразованное выражение Q_p (раскрытия скобок и группирования членов выражения с одинаковыми индексами) имеет вид:

$$Q_p = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1).$$

Сумму $U + PV$ называют *энтальпией* системы и обозначают буквой H ($H = U + PV$).

Энтальпия системы

Энтальпия - это энергосодержание системы, характеризующее внутреннюю энергию и работу.

Как следует из вышеизложенного, $Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$, т. е. теплота, поглощенная системой при *постоянном давлении*, расходуется на приращение энтальпии системы.

При *эндотермических* реакциях энтальпия системы увеличивается и $\Delta H > 0$ ($H_2 > H_1$), а при *экзотермических* реакциях энтальпия системы уменьшается и $\Delta H < 0$ ($H_2 < H_1$).

Таким образом, в **изохорном** процессе ($V = \text{const}$) тепловой эффект реакции равен изменению **внутренней энергии** системы, а в **изобарном** процессе ($P = \text{const}$)—изменению **энтальпии** системы.

При химических превращениях происходит перестройка электронных структур атомов, ионов и молекул реагирующих веществ, а это сопровождается выделением или поглощением теплоты, света, электричества - химическая энергия превращается в другой вид энергии. Выделение или поглощение энергии в ходе реакции зависит от соотношения количества энергии, затраченной на разрыв химических связей в исходных веществах и энергии, выделяющейся при образовании новых химических связей в продуктах реакции. Чаще всего химические реакции сопровождаются тепловыми явлениями.

Количество выделенной или поглощенной энергии при протекании реакции называют **тепловым эффектом реакции**. Тепловой эффект принято обозначать через значение ΔH , выражать в кДж и относить к тому числу молей вещества, которое определено уравнением реакции. Значение ΔH теплового эффекта реакции называют просто «энтальпией реакции».

Если в уравнении химической реакции указан тепловой эффект, то оно называется **термохимическим уравнением**.

В таком уравнении, в правой его части, указывают тепловой эффект реакции; указывается также фазовое состояние компонентов реакции: г – газовое, ж – жидкое, к – кристаллическое, т – твердое, р – растворенное и др. Обычно тепловые

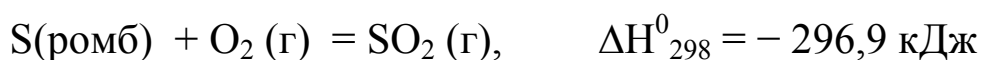
эффекты реакций указывают в расчете на 1 моль одного из реагентов или продуктов реакции, поэтому в термохимических уравнениях допустимы дробные коэффициенты.

Знак энтальпии считаются *положительным* у эндотермических реакций ($\Delta H > 0$), и *отрицательным* у экзотермических процессов ($\Delta H < 0$).

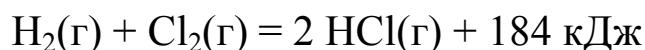
Кроме того, для сравнения тепловых эффектов различных процессов расчеты обычно относят к условиям, принятым за стандартные: давление 101,3 кПа (1 атм.), температура 298 К (25 °С). Стандартные энергетические эффекты принято обозначать ΔH°_{298} , ΔU°_{298} (кратко ΔH° , ΔU°).

Например, для экзотермической реакции горения ромбической серы $S(\text{ромб}) + O_2(\text{г}) = SO_2(\text{г}) + 296,9 \text{ кДж}$
 $\Delta H^{\circ}_{298} = -296,9 \text{ кДж}$, т.к. система теряет теплоту, отдавая ее в окружающую среду.

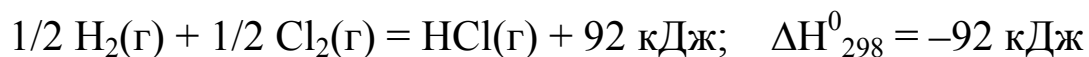
Термохимическое уравнение в стандартных условиях имеет вид:



Следующий пример записи экзотермической реакции



Термохимическое уравнение этой реакции:



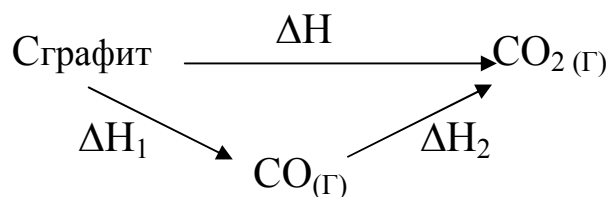
Стандартные энтальпии образования многих веществ приведены в справочниках.

Термохимические величины используют для установления связи между энергетическими характеристиками химиче-

ских соединений и их строением, устойчивостью и реакционной способностью; выхода продукта и прогнозирования оптимального режима процесса; возможного самопроизвольного протекания реакции. Несмотря на совершенствование измерительной техники, термохимический эксперимент остается трудоемким, поэтому наряду с прямым определением термических величин в термохимии широко применяют расчетные методы. Чаще всего используют эмпирические методы, базирующиеся на установленных термохимических закономерностях.

В основе термохимических расчетов лежит закон Г. И. Гесса (1840): *тепловой эффект реакции не зависит от пути ее протекания, а зависит лишь от природы и физического состояния реагентов и продуктов реакции.*

Применение закона Гесса можно рассмотреть на схеме образования углекислого газа при окислении графита. Углекислый газ (CO_2) может получен в одну стадию (тепловой эффект этой стадии равен ΔH). Двух-стадийный путь превращения графита в углекислый газ состоит из превращения графита, сначала, в CO (тепловой эффект этой стадии равен ΔH_1), а затем стадия окисления CO до CO_2 (тепловой эффект этой стадии равен ΔH_2).



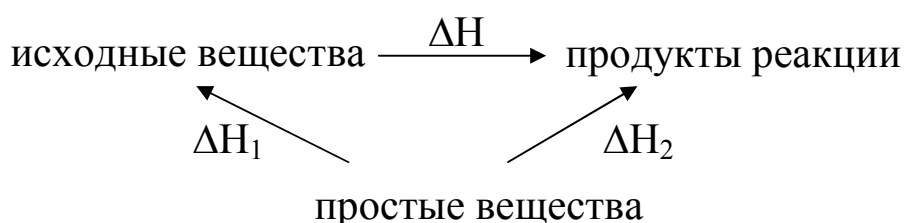
Как видно из схемы, система переходит из начального со-

стояния (в данном случае графита) и приходит в конечное (в данном случае CO_2), и нет необходимости указывать, каким образом был проведен переход системы из одного состояния в другое- главное это ее состояние. Другими словами, тепловой эффект химической реакции равен изменению функции состояния ΔH .

Согласно закону Гесса: $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = \Delta H_{\text{кон.}} - \Delta H_{\text{нач.}}$

Из закона Гесса вытекают важные следствия, которые позволяют рассчитывать энтальпии химических реакций.

Для расчета тепловых эффектов химических реакций используют следствие из закона Гесса: *стандартная энтальпия химической реакции равна разности стандартных энтальпий образования продуктов реакции и реагентов (исходных веществ) с учетом стехиометрических коэффициентов.* Рассмотрим схему:



Из схемы видно, что исходные вещества и продукты некоторой реакции, имеющей искомый тепловой эффект ΔH , можно получить из одних и тех же простых веществ с тепловым эффектом ΔH_1 для исходных веществ и тепловым эффектом ΔH_2 для продуктов реакции. Применив закон Гесса, получаем:

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta H, \text{ отсюда } \Delta H = \Delta H_2 - \Delta H_1$$

$$\Delta H^0_{\text{хим. реакции}} = \sum \Delta H^0_{\text{обр}} (\text{продуктов}) - \sum \Delta H^0_{\text{обр}} (\text{реагентов}).$$

Термохимические расчеты проводят, используя стандартные энтальпии (теплоты) образования веществ.

Стандартной энтальпией образования вещества $\Delta H^0_{\text{обр}}$ при заданной температуре *называют* энтальпию реакции образования **1 моля** вещества из простых веществ, находящихся в наиболее устойчивой форме при стандартных условиях. Измеряется в кДж/моль. Согласно этому определению, энтальпия образования наиболее устойчивых простых веществ в стандартных условиях равна нулю при любой температуре. Стандартные энтальпии образования веществ при температуре 298 К приведены в справочниках и используются для решения задач..

Пример1.

Вычислить теплоту образования магнетита Fe_3O_4 (оксид состава $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) , исходя из уравнения:



Энтальпия образования оксида алюминия равна 1669,8 кДж/моль.

Решение.

Процесс восстановления металлов алюминием называется алюминотермия. В результате реакции восстанавливается железо. Развивается температура около 3000°C .

Для расчета используем следствие из закона Гесса:

$\Delta H^0_{\text{хим. реакции}} = \Sigma \Delta H^0_{\text{обр}}$ (продуктов) – $\Sigma \Delta H^0_{\text{обр}}$ (реагентов) или с указанием реагентов:

$$\Delta H^0_{\text{х. р.}} = [9 \cdot \Delta H^0(\text{Fe}) + 4 \cdot \Delta H^0(\text{Al}_2\text{O}_3)] - [8 \cdot \Delta H^0(\text{Al}) +$$

$$3 \cdot \Delta H^0(\text{Fe}_3\text{O}_4)]$$

Учитывая, что энтальпии образования простых веществ равны нулю (в данном случае: $\Delta H^0(\text{Fe}) = 0$, $\Delta H^0(\text{Al}) = 0$), полу-

$$\text{чаем: } -3326 = [9 \cdot 0 + 4 \cdot (-1669,8)] - [8 \cdot 0 + 3 \cdot \Delta H^0(\text{Fe}_3\text{O}_4)]$$

$$3\Delta H^0(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 4 \cdot (-1669,8) + 3326 = -3353,2 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H^0(\text{Fe}_3\text{O}_4) = -1117,7 \text{ кДж/моль}$$

Пример 2

Вычислить, какое количество теплоты выделится при восстановлении Fe_2O_3 металлическим алюминием, если было получено 335,1 г железа.

Решение.



Используя уравнение реакции и значение стандартных энтальпий для образования Fe_2O_3 и Al_2O_3 , определим ΔH для данной реакции. ($\Delta H^0(\text{Fe}_2\text{O}_3) = -822,2$ кДж/моль; $\Delta H^0(\text{Al}_2\text{O}_3) = -1669,8$ кДж/моль; (стандартные энтальпии образования простых веществ Fe и Al равны нулю).

Для расчета используем следствие из закона Гесса:

$$\Delta H^0 \text{ х. р.} = [2 \cdot \Delta H^0(\text{Fe}) + \Delta H^0(\text{Al}_2\text{O}_3)] - [2 \cdot \Delta H^0(\text{Al}) + \Delta H^0(\text{Fe}_2\text{O}_3)]$$

Учитывая, что энтальпии образования простых веществ равны нулю (в данном случае: $\Delta H^0(\text{Fe}) = 0$, $\Delta H^0(\text{Al}) = 0$), получаем:

$$\Delta H^0 \text{ х. р.} = [0 + (-1669,8)] - [2 \cdot 0 + (-822,2)] = -847,6 \text{ кДж/моль}$$

Таким образом, в результате реакции образуется 2 моль Fe (112 г) и выделяется энергия (-847,6) кДж. Если же образуется

335,1 г железа, по пропорции определяем количество выделившейся теплоты.

$$\begin{array}{r} \text{Составляем пропорцию: } 112 \text{ г Fe} \text{ ----- } - 847,6 \text{ кДж} \\ \phantom{\text{Составляем пропорцию: }} \phantom{112 \text{ г Fe}} \text{ ----- } \Delta H^0 \text{ кДж} \\ 335,1 \text{ г Fe} \end{array}$$

$$\Delta H^0 = 335,1 \cdot (-847,6) / 112 = -2536 \text{ кДж.}$$

Энтропия системы

Реакцию, протекающую без воздействия внешних факторов, называют *самопроизвольной*. Направление, в котором самопроизвольно протекает химическая реакция, определяется совместным действием двух факторов:

- 1) тенденцией к переходу системы в состояние с наименьшей внутренней энергией;
- 2) тенденцией к достижению наиболее вероятного состояния, т. е. состояния наибольшего беспорядка.

Первой мерой из этих тенденций для изобарных процессов служит уменьшение энтальпии системы (ΔH реакции < 0). Еще в прошлом веке Бертло и Томсен утверждали, что *самопроизвольно могут протекать экзотермические реакции, которые сопровождаются выделением теплоты, т. е. уменьшением энтальпии*.

Однако некоторые самопроизвольные процессы являются *эндотермическими*. Например, растворение солей в воде, плавление льда, испарение воды. Следовательно, уменьшение энтальпии – не единственный фактор, определяющий возможность протекания реакции. Все приведенные выше самопроиз-

вольные процессы сопровождаются *переходом* из более упорядоченного состояния частиц в менее упорядоченное. *Степень неупорядоченности в системе характеризуется функцией состояния системы, называемой энтропией.*

Состояние вещества можно охарактеризовать двояко:

1. Дать характеристики *макросостояния*, указав значение измеряемых свойств, например, температуры, давления, объема.
2. Дать характеристики состояния каждой частицы вещества – ее положение в пространстве, скорость, направление перемещения, т.е. охарактеризовать *микросостояние*.

Так как тела состоят из огромного количества частиц, то данному макросостоянию соответствует колоссальное *число различных* микросостояний. Это число называется *термодинамической вероятностью W*. С ней связано одно из фундаментальных свойств вещества – *энтропия (S)*.

Энтропия является мерой неупорядоченности системы, ее величина пропорциональна логарифму термодинамической вероятности: $S = k \ln W$, где $k = R/N_A = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К;

Энтропия имеет размерность энергии, деленной на температуру: $S = Q/T$; обычно ее относят к 1 молю вещества (молярная энтропия) и выражают в Дж/моль · К.

Рассчитывают изменение стандартной энтропии по уравнению

$$\Delta S^0_{\text{х.р.}} = \sum \Delta S^0_{\text{обр}}(\text{продуктов}) - \sum \Delta S^0_{\text{обр}}(\text{исх. веществ})$$

Для одного и того же вещества *энтропия* имеет *наибольшее* значение в *газообразном* состоянии и *наименьшее* – в *твердом* состоянии, а для *разных веществ* в одном и том же агрегатном состоянии определяется *сложностью* структуры молекул.

Любая система имеет тенденцию к самопроизвольному росту энтропии ($\Delta S > 0$).

В изолированной системе самопроизвольно протекают только те процессы, которые сопровождаются увеличением энтропии – это одна из формулировок второго начала термодинамики, определяющего направление самопроизвольного протекания процесса. Энтропия возрастает при плавлении, растворении, диссоциации молекул и т.д. Процессы, в результате которых упорядоченность системы возрастает (конденсация, полимеризация, сжатие, уменьшение числа частиц), сопровождается уменьшением энтропии.

Энергия Гиббса системы (изобарно-изотермический потенциал)

С одной стороны, любая система имеет тенденцию к ***самопроизвольному росту энтропии*** ($S > 0$). С другой стороны, согласно принципу Бертелло, имеется тенденция к ***снижению энтальпии*** ($\Delta H < 0$). Эти два фактора – изменения энтальпии и энтропии – важны в оценке возможности совершения физического и химического превращения и учитываются в уравнении изобарно - изотермического потенциала:

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

где T - абсолютная температура, ΔG - энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал), ΔS - энтропия.

На направление протекания химического процесса влияет изменение внутренней энергии системы.

Внутренняя энергия состоит из двух частей: 1) из свободной энергии, которая может быть превращена в работу и 2) связанной энергии, которая в ходе процесса не может превратиться в работу. Эту свободную энергию системы при постоянном давлении и температуре и называют изобарно-изотермическим потенциалом или энергией Гиббса.

Энергия Гиббса G является одним из важнейших термодинамических потенциалов. Энергию Гиббса *образования* вещества относят к *1 моль вещества* и обычно выражают в кДж/моль; при этом ΔG^0 образования простого вещества принимают равной нулю.

Изменение свободной энергии равно полезной максимальной работе, которую совершает система в изобарно-изотермическом процессе. ***Все самопроизвольные физические и химические превращения идут в направлении уменьшения энергии Гиббса.*** Они могут сопровождаться увеличением или уменьшением энтальпии и энтропии, но энергия Гиббса при этом всегда уменьшается.

Реакции, в которых $\Delta G < 0$, идут *самопроизвольно в прямом направлении*. Если $\Delta G > 0$, то *самопроизвольно протекает обратная реакция*, а при значении $\Delta G = 0$ – *система находит-*

ся в состоянии равновесия.

Исследования зависимости ΔG от температуры и от знаков ΔH и ΔS привели к выводам:

- ❖ при $\Delta H < 0$ и $\Delta S > 0$ процесс протекает самопроизвольно при *любых температурах*;
- ❖ при $\Delta H > 0$ и $\Delta S < 0$ процесс в прямом направлении принципиально *неосуществим*;
- ❖ если знаки ΔH и ΔS совпадают, то реакция может протекать самопроизвольно в *некотором интервале температур*:

а) $\Delta H > 0$; $\Delta S > 0$ - эндотермический процесс, протекающий с увеличением энтропии (например, разложение вещества). Реакция протекает при температуре, удовлетворяющей условию $|T\Delta S| > |\Delta H|$, т.е. при высоких температурах;

б) $\Delta H < 0$; $\Delta S < 0$ - экзотермический процесс, протекающий с уменьшением энтропии. Соответственно, реакция может протекать при низких температурах при условии $|\Delta H| > |T\Delta S|$;

❖ если $\Delta H = 0$ (реакция не сопровождается тепловым эффектом), то возможность протекания процесса полностью определяется энтропией.

❖ когда $\Delta S = 0$, определяющую роль выполняет энтальпийный фактор (соблюдается принцип Бертелло).

Для нахождения изменения стандартной энергии Гиббса в

реакции должны быть известны изменения стандартных энтальпии и энтропии, а также температура:

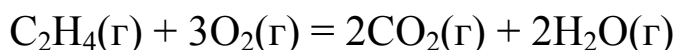
$$\Delta G^0 \text{ хим. р-ции} = \Delta H^0 \text{ хим. р-ции} - T \cdot \Delta S^0 \text{ хим. р-ции}$$

Как и в случае с ΔH хим. р-ции и ΔS хим. р-ции, изменение стандартной энергии Гиббса в химической реакции можно рассчитать по уравнению

$$\Delta G^0 \text{ хим. р-ции} = \Sigma \Delta G^0_{\text{обр}}(\text{продуктов}) - \Sigma \Delta G^0_{\text{обр}}(\text{исх. веществ}).$$

Пример 5

Вычислить изменение энтропии в реакции горения этана:



Решение. Энтропия, как и энтальпия, является функцией состояния, т. е. подчиняется закону Гесса и следствию из него:

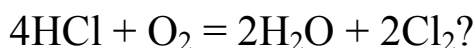
$$\Delta S^0_{\text{х.р}} = \Sigma \Delta S^0_{\text{обр}} \text{ продуктов} - \Sigma \Delta S^0_{\text{обр}} \text{ исходных в-в.}$$

По условию задачи нужно вычислить ΔS^0 реакции горения этана. Для этого из таблицы выпишем энтропии образования веществ и подставим их в уравнение:

Вещество	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{г})$,	$\text{O}_2(\text{г})$,	$\text{CO}_2(\text{г})$,	H_2O
(г)				
$\Delta S^0_{\text{обр}}$, Дж/моль·К	219,45	205,03	213,65	188,72

$$\begin{aligned} \Delta S^0_{\text{х.р}} &= [2S^0(\text{H}_2\text{O}) + 2S^0(\text{CO}_2)] - [S^0(\text{C}_2\text{H}_4) + 3S^0(\text{O}_2)] = \\ &= (2 \cdot 188,72 + 2 \cdot 213,65) - (219,45 + 3 \cdot 205,03) = -29,80 \text{ Дж/К.} \end{aligned}$$

Пример 6. Возможна ли в стандартных условиях реакция



Решение. ΔG – энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал), определяет влияние энтальпии и энтропии на ход реакции. Энергия Гиббса является функцией состояния системы, расчет ее ведут по формуле

$$\Delta G^0 \text{ хим. р-ции} = \Delta H^0 \text{ хим. р-ции} - T \cdot \Delta S^0 \text{ хим. р-ции}$$

По знаку и величине энергии Гиббса можно судить о направлении реакции. Если $\Delta G^0 < 0$, возможно самопроизвольное протекание реакции в прямом направлении.

Рассчитаем энергию Гиббса реакции горения HCl. Найдём необходимые справочные данные :

Вещество:	HCl (г),	O ₂ (г),	Cl ₂ (г),	H ₂ O (г)
$\Delta H^0_{\text{обр}}$, кДж/моль	-92,31	0	0	-241,83

$\Delta S^0_{\text{обр}}$, Дж/моль · К	-186,68	205,03	222,95	188,72
---	---------	--------	--------	--------

$$\Delta H^0_{\text{х.р}} = [2 \Delta H^0 (\text{H}_2\text{O}) + 2 \Delta H^0 (\text{Cl}_2)] - [4 \Delta H^0 (\text{HCl}) + \Delta H^0 (\text{O}_2)] =$$

$$= [(2 \cdot (-241,83) + 2 \cdot 0) - [4 \cdot (-92,31) + 0]] = -112 \text{ кДж};$$

$$\Delta S^0_{\text{х.р}} = [2 \Delta S^0 (\text{H}_2\text{O}) + 2 \Delta S^0 (\text{Cl}_2)] - [4 \Delta S^0 (\text{HCl}) + \Delta S^0 (\text{O}_2)] =$$

$$(2 \cdot 188,72 + 2 \cdot 222,95) - (4 \cdot 186,68 + 205,03) = -130 \text{ Дж/К} = -0,13 \text{ кДж/К};$$

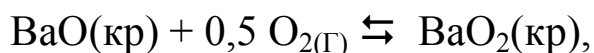
$$\Delta G^0 \text{ хим. р-ции} = \Delta H^0 \text{ хим. р-ции} - T \cdot \Delta S^0 \text{ хим. р-ции};$$

$$\Delta G^0 \text{ хим. р-ции} = (-112) - 298 \cdot (-0,13) = -73,36 \text{ кДж.}$$

Изменение энергии Гиббса в химической реакции меньше

нуля, следовательно, в стандартных условиях эта реакция возможна.

Пример 7. При какой температуре наступит равновесие в системе



если ΔH^0 хим. р-ции = $-81,51$ кДж, а ΔS^0 хим. р-ции = $-0,11$ кДж/К?

Решение. В состоянии равновесия энергия Гиббса равна нулю,

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$; если $\Delta G = 0$, то $\Delta H = T\Delta S$. Из этого равенства можно рассчитать температуру, при которой наступит равновесие в системе:

$$T_{\text{равн.}} = \Delta H^0 / \Delta S^0; T_{\text{равн.}} = -85,61 / -0,11 = 731,9 \text{ К.}$$

Контроль усвоения темы

1. Какие из следующих термодинамических функций относятся к функциям состояния системы: теплота, энтальпия, энтропия, работа расширения газа, свободная энергия Гиббса?

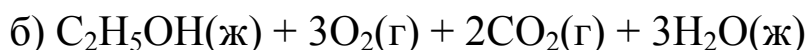
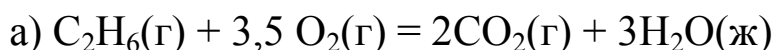
2. Какой смысл имеют знаки «плюс» или «минус» перед термодинамическими функциями: энтальпией, теплотой, работой, энтропией?

3. Почему для изучения химических реакций целесообразнее использовать ΔH , а не ΔU ?

4. Сформулировать закон Гесса, следствия из закона Гесса.

5. При образовании 1 моля газообразного HF выделилось 270,7 кДж теплоты. Чему равна стандартная энтальпия образования фтороводорода?

6. Вычислить изменение стандартной энтальпии следующих реакций:



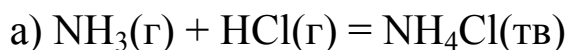
7. В смеси, состоящей из 22,4 л фтора и 44,8 л водорода, произошла реакция. Определить изменение стандартной энтальпии реакции.

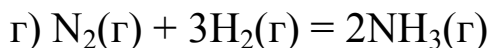
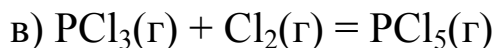
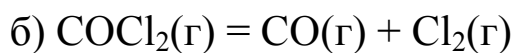
8. Указать знак изменения энтропии в следующих процессах:

а) сгорание водорода;

б) разложение воды на водород и кислород;

и знак изменения энтропии в следующих реакциях:



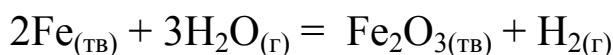


9. В каких состояниях системы справедливо соотношение $\Delta H = T \cdot \Delta S$? Для каких реакций это соотношение невыполнимо ни при каких условиях?

10. Возможна ли при стандартных условиях реакция

$\text{H}_2(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г}) = 2\text{HCl}(\text{г})$, если $\Delta H_{\text{р-ции}} = -185 \text{ кДж/моль}$ и $\Delta S_{\text{р-ции}} = 20 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$.

11. Вычислить величину изменения стандартной энергии Гиббса и определить возможность самопроизвольного протекания реакции



при температурах 300 и 800 К.

12. Изменением какой термодинамической функции определяется возможность самопроизвольного протекания процесса:

а) при постоянном давлении и температуре;

б) в изолированной системе?

13. Сформулировать условия самопроизвольного протекания реакций, сопровождающихся:

а) увеличением энтропии и энтальпии;

б) уменьшением энтальпии и энтропии;

в) увеличением энтропии и уменьшением энтальпии;

г) уменьшением энтропии и увеличением энтальпии

Глава 4. Скорость химических реакций

Понятие скорости химической реакции

Химическая кинетика – раздел химии, которая изучает скорость и молекулярный механизм химических реакций. Скорости химических реакций могут значительно различаться. Накоплено немало фактического материала по химическому взаимодействию между веществами. Некоторые реакции совершаются в тысячные доли секунды, например, взаимодействие водорода с хлором на свету происходит мгновенно (взрыв), а такой процесс, как коррозия металлов, может длиться годами. Скорость реакции зависит от факторов, основными из которых являются природа реагирующих веществ, концентрация взаимодействующих веществ в растворе и температура.

Скоростью химической реакции называют изменение количества (концентрации) реагирующего вещества или продукта реакции за единицу времени в единице реакционного пространства. В гомогенной системе реакционным пространством служит *объем сосуда*, в котором протекает реакция. В гетерогенной среде – поверхность раздела фаз (наиболее распространенные варианты: жидкость-твердое вещество, газ-твердое вещество, жидкость-газ, две несмешивающиеся жидкости). Символ обозначения скорости v , единицы измерения:

моль/л · сек – для гомогенной реакции;

моль/м² · сек или **моль/см² · сек** – для гетерогенной реакции (учитывается площадь поверхности раздела фаз).

В химической кинетике различают среднюю и истинную (мгновенную) скорость реакции. Средняя скорость равна отношению $\Delta C / \Delta \tau$ ($\Delta C = C_2 - C_1$; $\Delta \tau = \tau_2 - \tau_1$).

Величина $\Delta C = C_2 - C_1$ имеет знак «+», если рассчитывать по изменению концентрации продукта реакции, и знак «-», если рассчитывать по изменению концентрации реагента. В связи с этим, чтобы величина скорости была всегда положительной, перед дробью ставят знак \pm :

$$v = \pm \frac{\Delta C}{\Delta \tau}.$$

Средняя скорость реакции неодинакова в интервале времени Δt . Поэтому находят скорость в каждый момент времени: она определяется пределом, к которому стремится отношение $\Delta C / \Delta \tau$, при $\Delta \tau \rightarrow 0$. Истинная скорость реакции в каждый момент времени определяется как первая производная от концентрации (C) по времени (τ): $v_{\text{ист.}} = \pm \frac{dC}{d\tau}$.

Влияние концентраций реагирующих веществ на скорость химической реакции

Зависимость скорости реакции от концентраций реагирующих веществ для элементарных процессов выражается *основным законом химической кинетики*, сформулированным норвежскими учеными Гульдбергом и Вааге в 1864-1867 гг.:

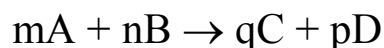
Скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степени их стехиометрических коэффициентов.

Уравнение, связывающее скорость реакции с концентрациями реагентов, называется *уравнением скорости* или *кинетическим уравнением реакции*. Общая зависимость скорости от концентрации реагентов для уравнения $A + B \rightarrow C + D$ выражается соотношением:

$$v = k C_A \cdot C_B,$$

где C_A и C_B – молярные концентрации исходных веществ, k – коэффициент пропорциональности.

Для конкретной реакции k называют *константой скорости химической реакции*. Физический смысл k заключается в том, что k равна скорости реакции (v), при концентрации исходных реагентов равных 1 моль/л. Константа скорости реакции k не меняется при изменениях концентраций, но зависит от температуры. Для реакций, в которых участвует несколько молекул, концентрации берутся с соответствующим показателем степени, т.е. для реакции, записанной в общей форме:



кинетическое уравнение скорости имеет вид:

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

При использовании в расчетах закона действия масс следует учитывать:

- 1) если в реакции участвуют газы, то вместо концентраций используют величины парциальных давлений газов;
- 2) массы твердых веществ не влияют на скорость химической реакции и, следовательно, не входят в выраже-

ние закона действия масс, т.к. реакция протекает лишь на поверхности твердых веществ (их концентрации не изменяются).

Закон действующих масс справедлив только для простых по своему механизму взаимодействий.

В химической кинетике реакции подразделяются на простые и сложные. **Простые реакции** протекают без образования промежуточных соединений (в одну стадию), а **сложные** – с образованием промежуточных продуктов (в несколько стадий). Среди *последовательных* стадий сложной реакции всегда имеется одна стадия, скорость которой минимальна и она лимитирует скорость реакции в целом. Такая стадия называется *лимитирующей стадией* сложной химической реакции. Математическое выражение закона действия масс, записанное для самой медленной (*лимитирующей*) стадии процесса, может быть применено одновременно и ко всей реакции в целом.

Молекулярность и порядок химической реакции

В химической кинетике все взаимодействия классифицируют или по признаку молекулярности, или по признаку порядка реакции. **Молекулярность** реакции определяется числом молекул, одновременным взаимодействием которых осуществляется акт химического превращения. По этому признаку реакции делятся на одно-, двух- и трехмолекулярные.

К **мономолекулярным** (одномолекулярным) реакциям относят реакции, в которых в элементарном акте взаимодейст-

вия участвует одна молекула. К ним относят реакции разложения и внутримолекулярные перегруппировки, например, диссоциация газообразного йода: $I_2 \rightarrow 2I$ или распад диазометана:



Кинетическое уравнение для таких реакций имеет вид: $v = kC$.

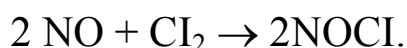
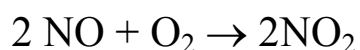
К **бимолекулярным** реакциям относят реакции, в которых в элементарном акте взаимодействия участвуют две молекулы.

Например, образование йодистого водорода $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$

Кинетическое уравнение для таких реакций имеет вид:

$$v = kC_1C_2.$$

К **тримолекулярным** реакциям относят реакции, в которых в элементарном акте взаимодействия участвуют три молекулы одного или различных видов вещества. Часто изучение такого типа реакций проводится в газовой фазе, например, реакции с участием оксида азота (II):



Отмечается, что тримолекулярные реакции встречаются сравнительно редко, часто протекание таких реакций делит на промежуточные стадии, изучая скорость реакции лимитирующей стадии. Реакции с более высокой молекулярностью неизвестны.

Порядок реакции определяется зависимостью скорости реакции от концентрации каждого из исходных веществ в условиях постоянства температуры и может быть установлен экспериментально, обычно *графическим методом* (см. ниже).

Экспериментально полученные зависимости позволяют записать кинетические уравнения реакции. Вид кинетического уравнения и определяет порядок реакции: он равен **сумме показателей степеней** концентраций в этом кинетическом уравнении.

Для кинетического уравнения общего вида $v = k C_A^m \cdot C_B^n$ порядок реакции равен сумме $m + n$.

Каждому типу реакций соответствует свое кинетическое уравнение. Очень большое число реакций имеет нулевой, первый или второй порядок реакции.

Если реакция имеет **нулевой** порядок по какому-нибудь реагенту, то изменение его концентрации не оказывает влияние на скорость реакции до тех пор, пока не израсходуется весь этот реагент.

В реакциях нулевого порядка скорость реакции остается постоянной. График экспериментальных данных для такой реакции в координатах v (скорость) – C (концентрация) представляет прямую линию, параллельную оси абсцисс (рис.2-а).

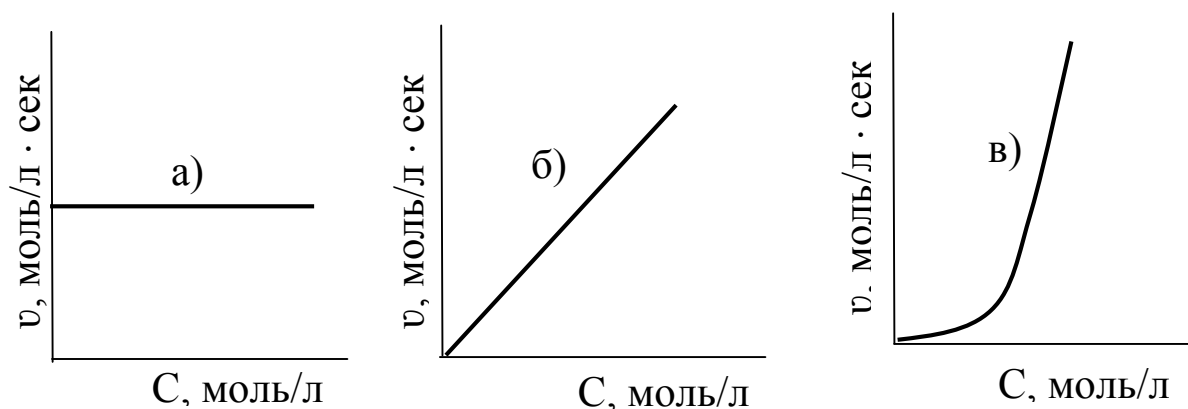


Рис.2 Зависимость скорости (v) от концентрации (C) в реакциях нулевого (а), первого (б) и второго (в) порядка

Если реакция имеет первый порядок по некоторому реагенту, то ее скорость прямо пропорциональна концентрации этого вещества: при удвоении его концентрация удваивается и скорость реакции и т.д. На графике пропорциональность скорости и концентрации реакции первого порядка показана на рис. 2-б.

В реакциях, порядок которых больше единицы, между v и C наблюдается экспоненциальная зависимость (рис. 2-в). Если реакция имеет второй порядок по какому-либо реагенту, то удвоение его концентрации приводит к возрастанию скорости $2^2 = 4$ раза, а при увеличении концентрации в три раза скорость возрастает в $3^2 = 9$ раз.

Казалось бы, порядок реакции легко можно определить по виду стехиометрического уравнения. Опыт показывает, что порядок, по которому протекает реакция во времени, часто не совпадает с порядком, определяемым по стехиометрическому уравнению, т.е. порядок реакции не всегда совпадает с ее молекулярностью. Для *простых реакций* частные порядки по расчетам часто совпадают со стехиометрическими коэффициентами перед реагентами в химическом уравнении реакции, а общий порядок для такой реакции равен сумме коэффициентов в левой части уравнения реакции.

Для *сложной реакции* общий кинетический порядок не совпадает с коэффициентами перед реагентами, часто он совпадает с порядком её *лимитирующей* стадии. Иногда порядок реакции выражается не целым, а дробным числом. Реакция мо-

жет быть бимолекулярной, но протекать по кинетическому уравнению реакции первого порядка и т.п.

Причина несовпадения порядка реакции и молекулярности объясняет, почему по коэффициентам реакции обычно нельзя установить уравнение скорости реакции, так как стехиометрическое уравнения реакции описывает процесс в целом, не определяя механизма реакции – характер ее протекания во времени. Уравнение скорости реакции зависит не от всей реакции в целом, а относительных скоростей ее элементарных стадий. При установлении механизма химической реакции сначала экспериментально определяют ее уравнение скорости, а затем постулируют одну или несколько элементарных реакций, которые удовлетворяют найденному уравнению и другим экспериментальным фактам. Экспериментальное уравнение скорости реакции всегда включает только те вещества, которые присутствуют в измеримых концентрациях.

Рассмотрим в качестве примера следующую задачу.

Условие задачи: для некоторой гипотетической реакции $A + B \rightarrow C$, измерена начальная скорость при нескольких исходных концентрациях А и В. Данные занесены в таблицу.

№ опыта	концентрация А c_A , моль/л	концентрация В c_B , моль/л	начальная скорость v , моль/л · сек
1	0,100	0,100	$4,0 \cdot 10^{-5}$
2	0,100	0,200	$4,0 \cdot 10^{-5}$

3	0,200	0,100	$16,0 \cdot 10^{-5}$
---	-------	-------	----------------------

Определить по этим данным: а) уравнение скорости реакции, б) значение константы скорости, в) скорость реакции при $C_A = 0,05$ моль/л и $C_B = 0,100$ моль/л.

Решение. а) Сравнение полученных результатов для опытов 1 и 2 показывает, что концентрация реагента В не влияет на скорость реакции (скорость осталась такой же, как в опыте 1 при $C_B = 0,100$ моль/л, так и в опыте 2 при $C_B = 0,200$ моль/л), *порядок реакции по реагенту В – нулевой*. Сравнение полученных результатов для опытов 1 и 3 показывает, что удвоение концентрации реагента А приводит к возрастанию скорости в 4 раза, т.е. скорость реакции пропорциональна C_A^2 имеет *второй порядок по реагенту А*, общий порядок реакции также второй ($2 + 0 = 2$) *полное уравнение скорости реакции: $v = k C_A^2 \cdot C_B^0 = C_A^2$*

б) Для вычисления (k), используя вычисленное в предыдущем пункте уравнение скорости: $v = k C_A^2$, находим:

$$k = v/C_A^2 = 4,0 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л} \cdot \text{сек}/(0,100 \text{ моль/л})^2 = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$$

в) Установив, что порядок реакции второй по реагенту А и нулевой по реагенту В, а уравнение скорости реакции имеет выражение: $v = k C_A^2$, нетрудно рассчитать значение скорости реакции при концентрации

$$A = 0,05 \text{ моль/л, используя значение } k = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ л/моль} \cdot \text{сек}$$

Скорость реакции равна:

$v = k C_A^2 = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ л/моль} \cdot \text{сек} \cdot (0,05 \text{ моль/л})^2 = 1 \cdot 10^{-5}$
 моль/л·сек (*обратить внимание*, что уменьшение концентрации реагента А в два раза (от 0,100 до 0,05 моль/л) привело к уменьшению скорости в 4 раза (от $4,0 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л·сек), как и следовало ожидать от установленного уравнения скорости реакции: $v = k C_A^2$).

Концентрация реагента В не влияет на скорость реакции, так как реакция имеет нулевой порядок по этому реагенту, поэтому проводить расчеты по реагенту В нет необходимости; нужно лишь, чтобы реагент В присутствовал в системе и реагировал с реагентом А.

Влияние температуры на скорость химической реакции

Скорости химических реакций повышаются с ростом температуры. В уравнении скорости реакции: $v = k C_A \cdot C_B$ влияние температуры сказывается на величине константы скорости реакции k . С возрастанием температуры растет величина k , следовательно, увеличивается и сама скорость реакции. Зависимость скорости реакции от температуры определяется **правилом Вант-Гоффа** (1884 г.), согласно которому *при повышении температуры на каждые 10 градусов скорость химической реакции возрастает в 2-4 раза*.

Математически эта зависимость выражается отношением:

$$v_2 = v_1 \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}}$$

где v_1 и v_2 - скорости реакции при начальной (t_1) и конечной (t_2) температурах;

γ - *температурный коэффициент реакции*, показывающий, во сколько раз возрастает скорость реакции при увеличении температуры реакции на 10 градусов, т.е. изменяется в интервале значений **2 - 4**.

Температура увеличивает константу скорости реакции k . Если обозначить константу скорости данной реакции при температуре t через k_t , а при температуре $(t+10)$ через k_{t+10} , то отношение (k_{t+10}/k_t) и есть *температурный коэффициент скорости реакции* $\gamma = \frac{k_{t+10}}{k_t}$ (γ изменяется от 2 до 4). Согласно правилу Вант-Гоффа температурный коэффициент скорости реакции γ для каждой химической реакции должен быть величиной постоянной. В действительности при повышении температуры происходит его изменение, поэтому правило Вант-Гоффа носит ориентировочный характер и следует применять его в сравнительно узких интервалах температур.

Для более точной зависимости константы скорости реакции от температуры используют уравнение Аррениуса. Аррениусом было обращено внимание на то обстоятельство, что возрастание скорости большинства реакций при повышении температуры происходит нелинейно, он установил, что константа скорости реакции подчиняется уравнению:

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

где k – константа скорости реакции;

A – постоянная, не зависящая от температуры величина,

e – основание натуральных логарифмов ($e = 2,71828$); E_a – энергия активации; R – газовая постоянная

Величина A называется *стерическим множителем*, связана с частотой молекулярных столкновений и вероятностью того, что ориентация молекул является благоприятной для реакции. Согласно *теории активации* в химическое взаимодействие вступают только активные молекулы (частицы), т.е. те частицы, которые обладают энергией, достаточной для осуществления данной реакции. Передача энергии происходит в результате столкновений между молекулами. Любую неактивную частицу можно сделать активной, сообщив ей дополнительную энергии. Этот процесс называется активацией. *Энергию, которую нужно сообщить молекулам (частицам) реагирующих веществ, чтобы превратить их в активные, т.е. способные к взаимодействию, называют энергией активации.*

Важнейшие способы активации веществ:

- растворение (реже плавление, возгонка); как известно, большинство твердых веществ не взаимодействуют в сухом виде и активно взаимодействуют в растворах (расплавах, газовой фазе);
- измельчение; особенно эффективна так называемая механохимическая активация, т.е. измельчение веществ в специальных коллоидных мельницах;
- освещение (для фоточувствительных веществ);

- температура.

Величина энергии активации определяются опытным путем, обозначается E_a , выражается в кДж/моль. Ее величина зависит от природы реагирующих частиц и является характеристикой реакции. Чтобы два реагента (например, А и В), образовали продукт реакции (С + D), они должны преодолеть энергетический барьер AB^* , на преодоление такого барьера затрачивается энергия активации E_a . Именно на эту величину возрастает энергия системы в целом. Все реагирующие частицы в такой системе находятся в особом состоянии, которое принято называть *переходным состоянием* или *состоянием **активного комплекса***. В системе уже нет исходных реагентов, но еще не образовались продукты реакции.

Энергия активации E_a – один из основных параметров, который характеризует скорость химической реакции и, как уже было отмечено, зависит от природы реагирующих соединений.

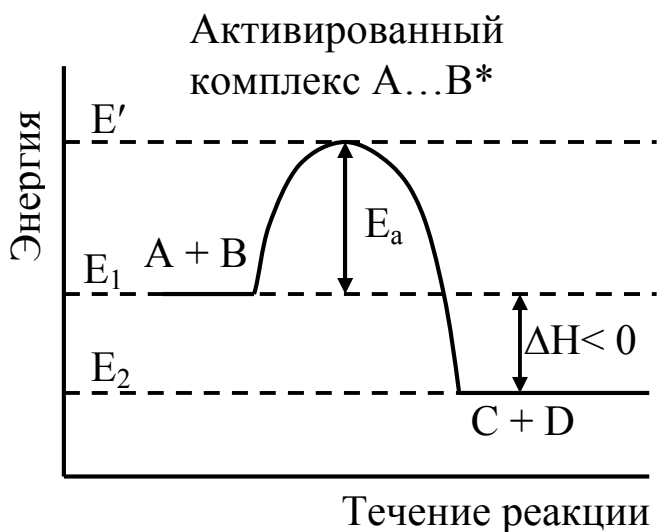


Рис.3. Изменение энергии реагирующей смеси для экзотермической реакции

Чем больше энергия активации, тем меньше (при прочих равных условиях) скорость реакции.

Величина E_a химической реакции легко рассчитывается по уравнению Аррениуса, если известны значения констант скоростей при разных температурах.

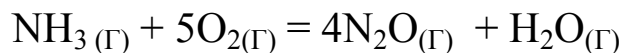
$$\lg k = \lg A - \frac{E_a}{2,3 RT}$$

A – постоянная, не зависящая от температуры величина, при $E_a = 0$, величина $A = k$ (константе скорости реакции); E_a – энергия активации; R – газовая постоянная, (она равна 8,314 кДж/моль·К), T – абсолютная температура.

Контроль усвоения темы

1. По какому признаку реакции подразделяются на гомогенные и гетерогенные? Приведите примеры.
2. Какие реакции называются сложными? Какая стадия многостадийной сложной реакции является лимитирующей?
3. Дайте определение скорости химической реакции.
Перечислите факторы, влияющие на скорость реакции.
4. Сформулировать и записать в математическом виде правило Вант-Гоффа.
5. Что подразумевают под порядком реакции? Как его можно определить?
6. Каков физический смысл константы скорости химической реакции k ? От каких факторов зависит k ?

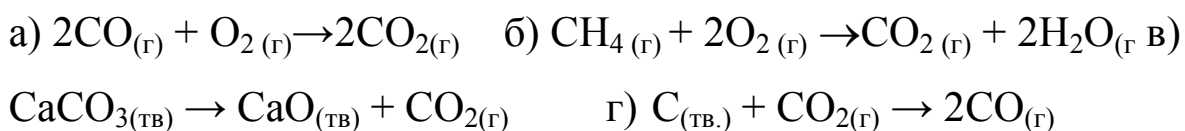
7. Окисление аммиака идёт по уравнению:



Записать математическое выражение зависимости скорости этой реакции от концентраций реагирующих веществ.

8. При увеличении температуры на 80^0 скорость реакции возросла в 256 раз. Рассчитать температурный коэффициент скорости данной химической реакции

9. Написать кинетические уравнения для следующих реакций:

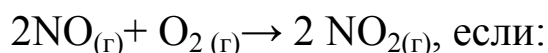


Какие из вышперечисленных реакций гомогенные, какие – гетерогенные?

10. Константа скорости реакции $\text{A} + 2\text{B} \rightarrow \text{AB}_2$ равна $2 \cdot 10^{-3}$ л/моль·сек; определить скорость реакции в начальный момент, если концентрация вещества А, равная концентрации вещества В, составляет 0,4 моль/л; определить скорость через некоторое время t , если к этому времени образовалось 0,1 моль/л AB_2 .

11. Кинетическое уравнение химической реакции имеет вид $v = k \cdot C_A \cdot C_B$. Как изменится скорость реакции при увеличении концентраций веществ А и В в 2 раза? Изменится ли при этом константа скорости реакции?

12. Как изменится скорость реакции



а) увеличить давление в системе в 2 раза;

- б) уменьшить объем системы в 2 раза;
- в) повысить концентрацию NO в 2 раза;
- г) повысить концентрацию O₂ в 2 раза?

Глава 5. Химическое равновесие

Понятие химического равновесия

Реакции, которые протекают в одном направлении до полного превращения исходных веществ в продукты реакции, называются *химически необратимыми*. При этом теоретическая возможность протекания обратного процесса, характерная для всех реакций, в случае химически необратимых реакций сводится к минимуму. Это происходит, если протекание реакции сопровождается удалением вещества из сферы реакции в виде *малорастворимого или малодиссоциирующего* вещества, *газа* или *выделением большого количества энергии*. Во всех остальных случаях реакции являются химически обратимыми.

Химически обратимыми называются реакции, которые, начиная протекать в одном направлении, затем протекают в обоих направлениях.

При протекании любого обратимого процесса наступает особое состояние, которое называется химическим равновесием.

Химическое равновесие - это такое термодинамическое состояние системы, которое наступает при протекании *обратимых* процессов и характеризуется *одинаковой скоростью* протекания как *прямой*, так и *обратной* реакции

Концентрации реагирующих веществ, которые устанавливаются при химическом равновесии, называют равновесными. Такие концентрации принято заключать в квадратные скобки: $[I_2]$, $[H_2]$, $[HI]$ в отличие от *неравновесных концентра-*

ций, обозначаемых C_{HI} или $C(\text{HI})$.

На состояние химического равновесия оказывают влияние концентрации реагирующих веществ, температура; для газообразных веществ - давление.

Изменение одного из этих параметров нарушает равновесие, т.е. увеличивает скорость прямого или обратного процесса, а это приводит к изменению равновесных концентраций всех реагирующих веществ. Через какое-то время наступит новое равновесие с новыми равновесными концентрациями реагирующих веществ, отличных от прежних. Такой переход от *одного равновесного состояния к другому равновесному состоянию* называется **смещением** или **сдвигом** химического равновесия.

Для химической реакции: $\text{I}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$

Скорость прямой реакции v_1 (образование HI)

Скорость обратной реакции v_2 (разложение HI)

$$v_1 = k_1[\text{H}_2][\text{I}_2], \quad (k - \text{константа скорости реакции})$$

$$v_2 = k_2[\text{HI}]^2;$$

$$\text{При } v_1 = v_2, \quad k_1[\text{H}_2][\text{I}_2] = k_2[\text{HI}]^2 \quad \text{или} \quad \frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$$

k_1 и k_2 для данной реакции при одной и той же температуре являются величинами постоянными и, следовательно, их отношение будет величиной постоянной.

Константа химического равновесия

Обозначим $\frac{k_1}{k_2}$ через K , тогда уравнение примет вид: $K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]}$

В общем виде для обратимой реакции



$$K_{\text{равн}} = \frac{[C]^p [D]^q}{[A]^m [B]^n},$$

$K_{\text{равн}}$ (**константа равновесия**) показывает отношение скорости прямой реакции к скорости обратной реакции, В этом физический смысл константы равновесия.

$K_{\text{равн}}$ зависит от температуры, (т.к. k_1 и k_2 зависят от t^0), от природы реагирующих веществ, но не зависит от их концентрации.

Константа равновесия – важная характеристика реакции. По ее значению можно судить о направлении протекания реакции при исходном соотношении концентрации реагирующих веществ, о максимально возможном выходе продуктов реакции в тех или иных условиях.

Смещение химического равновесия

Состояние химического равновесия без изменения условий сохраняется длительное время. Оценить влияние изменения условий, т.е. факторов, влияющих на состояние равновесия, можно с помощью **принципа смещения подвижного равновесия (принципа Ле-Шателье-Брауна)**:

Если на систему, находящуюся в состоянии подвижного равновесия, воздействовать извне, изменяя какое-либо из условий, определяющих состояние равновесия, то в системе усилится направление процесса (прямое или обратное), которое ослабляет эффект внешнего воздействия.

Конкретизация принципа Ле-Шателье:

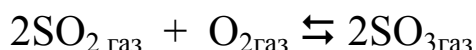
❖ **влияние температуры:** при повышении температуры увеличивается скорость эндотермической реакции, и равновесие сместится в том же направлении; при понижении температуры равновесие смещается в направлении экзотермической реакции;

❖ **влияние давления** (только для систем с участием газов): при повышении давления усиливается то направление процесса, при котором образуются меньшие объемы (количества) газообразных веществ; при понижении давления равновесие смещается в направлении образования больших объемов (количеств) газов;

❖ **влияние концентраций реагирующих веществ:** увеличение концентрации какого-либо вещества, участвующего в реакции, смещает равновесие в том направлении, в котором это вещество расходуется; и наоборот, уменьшение концентрации вещества усиливает направление процесса, в котором вещество образуется.

Оценка влияния различных факторов на химическое равновесие может выполняться как на качественном уровне с использованием принципа Ле-Шателье, так и с привлечением расчетных формул.

Пример. Рассчитать, как изменится скорость прямой и обратной реакций, протекающих по уравнению:



при увеличении давления в два раза?

Решение: Скорость прямой реакции: $v_1 = k_1[\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2]$,

обратной реакции: $v_2 = k_2 [\text{SO}_3]^2$

Увеличение давления в 2 раза приведет к уменьшению объема в 2 раза и, как результат, к увеличению концентрации веществ в 2 раза.

Тогда, скорость прямой реакции: $v'_1 = k_1[2 \cdot \text{SO}_2]^2 [2 \cdot \text{O}_2]$,

скорость обратной реакции: $v'_2 = k_2 [2 \cdot \text{SO}_3]^2$.

Изменение скоростей прямой и обратной реакций будет как отношение:

$$\frac{v'_1}{v_1} = \frac{k_1 [2\text{SO}_2]^2 [2\text{O}_2]}{k_1 [\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2]} = 8 \qquad \frac{v'_2}{v_2} = \frac{k_2 [2\text{SO}_3]^2}{k_2 [\text{SO}_3]^2} = 4$$

Скорость прямой реакции увеличилась в 8 раз, обратной – в 4 раза, равновесие сместится в сторону образования SO_3 .

Контроль усвоения темы

1. Дать определение обратимой и необратимой реакции. В каком случае реакция является практически необратимой?

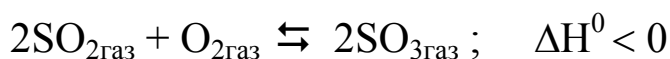
2. Что называется химическим равновесием? Почему оно называется динамическим? Какие концентрации реагирующих веществ называют равновесными?

3. Что называют константой химического равновесия? Как зависит она от природы реагирующих веществ, их концентрации, температуры, давления? Каковы особенности математической записи для константы равновесия в гетерогенных системах?

4. Как повлияет увеличение давления на равновесие обратимой реакции $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{к}) + 3\text{CO}(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{Fe}(\text{к}) + 3\text{CO}_2$? Написать выражение для константы равновесия данной реакции.

5. Как повлияет повышение температуры на равновесие обратимой реакции $\text{CaCO}_3(\text{к}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{к}) + \text{CO}_2(\text{г})$; $\Delta H^\circ = 171,4$ кДж.

6. Сформулируйте принцип Ле-Шателье. Объясните, в каком направлении сместится равновесие в системе



а) при увеличении температуры; б) при уменьшении давления;
в) при уменьшении концентрации SO_2 .

7. Обоснуйте, в каком направлении сместится равновесие в системе $\text{CO}_{\text{газ}} + \text{H}_2\text{O}_{\text{газ}} \rightleftharpoons \text{CO}_{2\text{газ}} + \text{H}_{2\text{газ}}$; $\Delta H^0 < 0$

а) при увеличении давления; б) при уменьшении температуры;
в) при увеличении концентрации CO_2 .

Глава 6. Растворы

6.1. Электролитическая диссоциация кислот, оснований и солей в водных растворах

Классификация дисперсных систем

В природе и технике широко распространены дисперсные системы. Дисперсные системы – физико-химические системы, состоящие из мелкораздробленных частиц (**дисперсная фаза**), которые распределены в окружающей среде (**дисперсионная среда**) – газе, жидкости или твердом теле в виде мелких частиц (атомов, ионов, кристаллов, частиц аморфного строения, капелек или пузырьков). К дисперсным системам относятся суспензии, эмульсии, туманы, дымы, пены. Различают 9 типов дисперсных систем. Наибольшее значение имеют дисперсные системы с жидкой дисперсионной средой.

В зависимости от степени раздробления дисперсной фазы различают грубодисперсные системы, коллоидные растворы (коллоидные системы) и истинные растворы.

Истинные растворы - размеры частиц дисперсной фазы (атомы, молекулы, ионы) **ниже 1 нм**;

Коллоидные системы (коллоидные растворы) – размеры *твердых* частиц дисперсной фазы от **1 нм до 100 нм**

Грубодисперсные системы (суспензии и эмульсии) – размеры частиц дисперсной фазы **выше 100 нм**. Эти системы неоднородны и непрозрачны. Неоднородность видна невооруженным глазом (например, глина в воде - суспензия, молоко -

эмульсия).

Коллоидные системы называют **золями**. Золи обладают рядом специфических свойств, которые подробно изучает *коллоидная химия*. Одним из важных свойств зольей является то, что их частицы имеют электрические заряды одного знака. Благодаря этому они не соединяются в более крупные частицы и не осаждаются. Для осаждения золя необходимо, чтобы его частицы соединились в более крупные агрегаты. Соединение частиц в более крупные агрегаты называется *коагуляцией*, а осаждение их под влиянием силы тяжести — *седиментацией*. Обычно коагуляция происходит в процессе прибавления к золю:

- сильного электролита
- другого золя, частицы которого имеют противоположный заряд
- при нагревании.

Значение зольей исключительно велико, так как они более распространены, чем истинные растворы. Протоплазма живых клеток, кровь, соки растений — все это сложные золи. Много зольей в почве, и они имеют важное значение для ее плодородия.

Истинные растворы представляют собой *гомогенные* системы, где растворенное вещество находится в растворителе в виде атомов, молекул или ионов. Таким образом, в истинных растворах отсутствуют поверхности раздела фаз, они однородны по составу.

По агрегатному состоянию растворы могут быть *жидкими* (например, морская вода), *газообразными* (например, воздух) или *твёрдыми* (многие сплавы металлов).

Природа процессов растворения

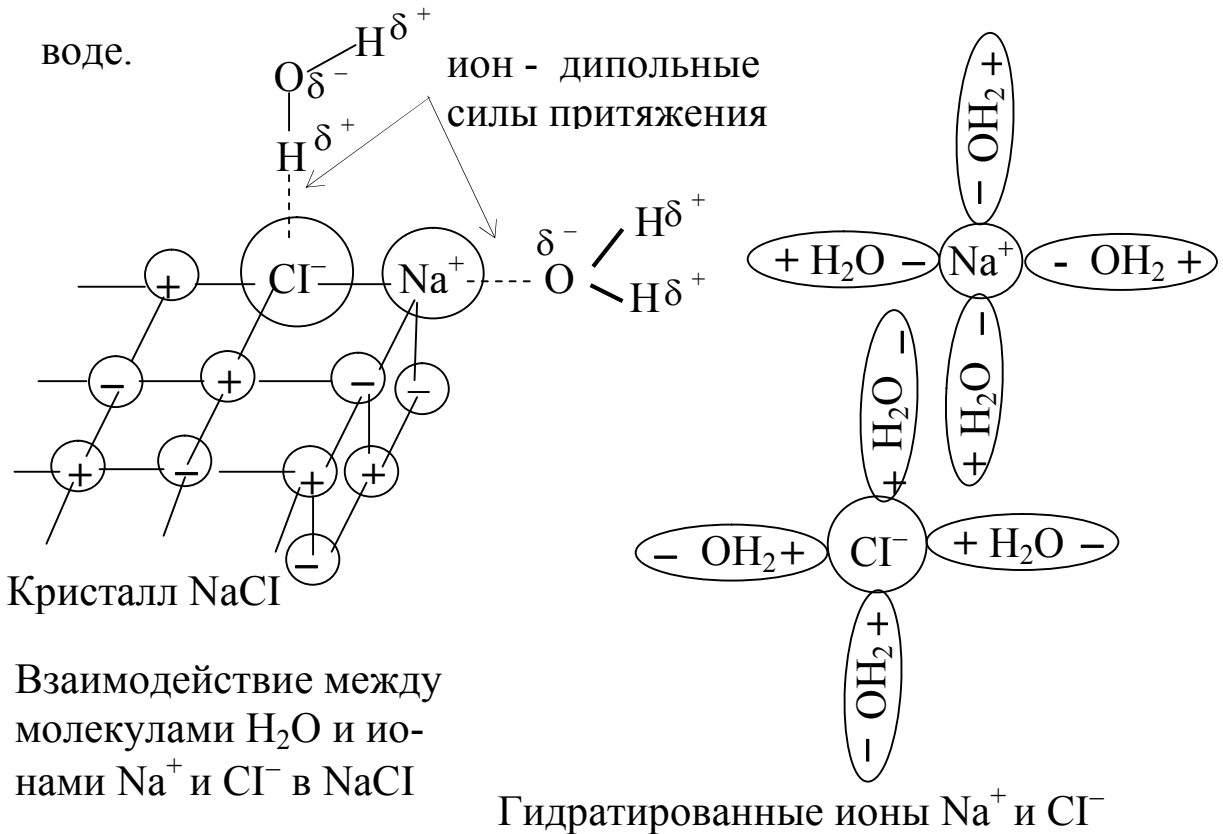
Образование раствора является сложным физико-химическим процессом. *Процесс растворения всегда сопровождается увеличением энтропии системы*; при образовании растворов часто имеет место выделение либо поглощение теплоты. Исторически сложились два подхода к образованию растворов – физическая теория, основы которой были заложены в XIX веке, и химическая, одним из основоположников которой был Д.И. Менделеев. *Физическая теория* растворов рассматривает процесс растворения как распределение частиц растворенного вещества между частицами растворителя, предполагая отсутствие какого-либо взаимодействия между ними. Единственной движущей силой такого процесса является увеличение энтропии системы ΔS ; какие-либо тепловые или объемные эффекты при растворении отсутствуют ($\Delta H = 0$, $\Delta V = 0$; такие растворы принято называть идеальными). *Химическая теория* растворов рассматривает процесс растворения как образование смеси неустойчивых химических соединений переменного состава, сопровождающееся тепловым эффектом и уменьшением объема системы (контракцией), что часто приводит к резкому изменению свойств растворенного вещества. Например, растворение бесцветного сульфата меди CuSO_4 в воде приводит к

образованию окрашенного раствора, из которого выделяется голубой кристаллогидрат $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Образование таких соединений позволяет обсуждать аналогию растворов с химическими соединениями. Современная термодинамика растворов основана на синтезе этих двух подходов.

При растворении происходит изменение свойств и растворителя, и растворенного вещества, что обусловлено взаимодействием частиц между собой по различным типам взаимодействия: Ван-дер-Ваальсового (во всех случаях), ион-дипольного (в растворах электролитов в полярных растворителях), специфических взаимодействий (образование водородных или иных донорно - акцепторных связей). Учет всех этих взаимодействий представляет собой очень сложную задачу.

Как правило, образование растворов определяется следующим условием: силы притяжения между частицами растворенного вещества и растворителя сопоставимы по величине с силами притяжения между самими частицами растворенного вещества или между самими частицами растворителя.

Например, ионное соединение NaCl легко растворяется в воде.



Взаимодействие между молекулами H_2O и ионами Na^+ и Cl^- в NaCl

Когда кристалл NaCl помещают в воду, молекулы воды ориентируются определенным образом на его поверхности. Вода – полярный растворитель, т.к. химическая связь в молекуле воды ковалентная полярная, угол между связями O - H составляет $104,5^\circ$. Молекулу воды можно изобразить в виде диполя:



– эллипса с зарядами на его концах. Положительный конец диполя молекулы воды ориентируется к ближайшему иону Cl^- , а отрицательный конец диполя молекулы воды ориентируется в направлении иона Na^+ . Ион - дипольные силы притяжения между ионами Na^+ и Cl^- и молекулами воды достаточно

велики, чтобы сдвинуть эти ионы из положений, занимаемых ими в кристалле. Легче из кристалла удаляются ионы, расположенные на ребре кристалла.

Как только ионы Na^+ и Cl^- удаляются из кристалла, их окружают молекулы воды. Процесс взаимодействия растворителя и растворённого вещества называется *сольватацией*. Если растворителем служит вода, вместо сольватации используется термин *гидратация*.

При растворении солей в воде происходят два процесса: *эндотермический*, связанный с *разрушением кристаллической решетки*, и *экзотермический*, обусловленный *взаимодействием растворенного вещества и воды* с образованием гидратов. В зависимости от того, какой из этих процессов преобладает, энтальпия растворения ΔH может быть или положительной (эндотермическое растворение), или отрицательной (экзотермическое растворение).

*Количество теплоты, поглощающейся (выделяющейся) при растворении одного моля вещества, называется **теплотой растворения** данного вещества.*

Если энергия разрушения кристаллической решетки меньше энергии гидратации растворённого вещества, то растворение идёт с выделением теплоты. Так, растворение NaOH – экзотермический процесс ($\Delta H < 0$): на разрушение кристаллической решётки тратится 884 кДж/моль, а при образовании гидратированных ионов Na^+ и OH^- выделяется соответственно 422 и 510 кДж/моль. Следовательно, $\Delta H^0_{\text{раств.}} = - 48$

кДж/моль. Для КОН $\Delta H^0_{\text{раств.}} = -55,65$ кДж/моль).

Растворение в воде нитрата аммония (NH_4NO_3) представляет собой эндотермический процесс ($\Delta H > 0$). Результирующая теплота растворения нитрата аммония отрицательная: энергия разрушения кристаллической решетки выше, чем энергия гидратации: $\Delta H^0_{\text{раств.}}(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 26,48$ кДж/моль.

Экспериментальное определение теплоты растворения проводят в приборах, называемых калориметрами. Сведения о растворимости твердых тел целиком основаны на опытных данных.

При растворении вещества всегда подтверждается тот факт, что большой экзотермический вклад в процесс растворения обусловлен притяжением между ионами растворенного вещества и молекулами растворителя – так называемый *сольватационный вклад*.

Это позволяет понять, почему NaCl не растворяется в неполярных растворителях, например, бензине. Молекулы углеводородов, из которых состоит бензин, могут взаимодействовать с ионами Na^+ и Cl^- лишь в результате возникновения слабых сил типа ион - индуцированный ион, которые недостаточны для компенсации сил взаимодействия между ионами в кристалле.

Такое же рассуждение позволяет понять, почему полярная жидкость не смешивается с неполярной жидкостью, например, с бензолом. Связь O - H в молекулах воды очень полярная из-за большой разности в величинах относительной электроотрица-

тельности атомов, входящих в ее состав. Кроме того, между молекулами воды существует особый вид межмолекулярного взаимодействия – водородные связи, эти связи довольно прочные. Чтобы молекулы воды могли распределиться между молекулами неполярными молекулами бензола, нужно разрушить эти водородные связи. Силы притяжения H_2O – бензол слабее, чем водородные связи, и не компенсируют силы притяжения H_2O - H_2O в структуре воды. Эти доводы объясняют, в определенной мере, несмешиваемость воды и бензола.

Два неполярных растворителя, например, четыреххлористый углерод и гексан, смешиваются друг с другом в любых соотношениях. *Растворение – самопроизвольный процесс и должен протекать с уменьшением энергии системы.* Силы притяжения между молекулами четыреххлористого углерода и гексана относят к типу (лондонских) дисперсионных сил, и эти силы примерно сопоставимы между собой. При смешении четыреххлористого углерода и гексана образуется раствор, энергия которого практически не изменилась по сравнению с исходными веществами. Если энергия системы не меняется, а растворение протекает, то этот процесс объясняют тем, что образование раствора происходит в результате повышения хаотичности (беспорядка) системы, т.е. увеличения энтропии системы.

С другой стороны, полярные жидкости легче смешиваются с полярными растворителями, например, ацетон с водой смешивается во всех отношениях.

Образование водородных связей между растворенным веществом и растворителем повышает их взаимную растворимость. Например, вода и этанол неограниченно смешиваются друг с другом. Молекулы спирта образуют водородные связи с молекулами воды так же легко, как и друг с другом. Образование водородных связей уравнивает межмолекулярные силы взаимодействия между молекулами растворенного вещества, между молекулами растворителя, между молекулами растворенного вещества и молекулами растворителя. При смешении этих веществ в окружении каждой молекулы не происходит серьезных изменений и определяющим значением в образовании гомогенного раствора становится повышение неупорядоченности системы.

Растворимость спиртов в воде с увеличением числа атомов углерода в цепи уменьшается. Увеличение длины углеродной цепи в спирте автоматически уменьшает вклад ОН – группы в молекуле спирта, уменьшая число водородных связей с водой, и молекула спирта становится все больше похожей на углеводород. Аналогичные рассуждения можно применить к обсуждению растворимости в воде иных органических соединений с иными полярными функциональными группами (альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты и др.)

С увеличением же числа гидроксильных групп в углеродной цепи в молекуле повышается способность такой молекулы к образованию водородных связей с водой, а, следовательно, увеличивается растворимость (например, глюкоза хорошо рас-

творяется в воде – при 17.5°C в 100 мл воды растворяется 83 г глюкозы).

Изучение взаимной растворимости веществ, подобных обсуждавшимся выше, и привело к обобщению: "подобное растворяется в подобном" (полярные растворители хорошо растворяют полярные вещества и плохо – неполярные, и наоборот).

Теория электролитической диссоциации веществ в водных растворах

Вещества по электропроводности их водных растворов делятся на электролиты и неэлектролиты. *Электролиты – вещества, водные растворы или расплавы которых проводят электрический ток.* Теория электролитической диссоциации разработана шведским химиком Сванте Аррениусом.

Суть теории заключается в следующем:

- при растворении электролиты распадаются на заряженные частицы (*ионы*);
- под действием электрического тока положительно заряженные частицы, движущиеся к отрицательному электроду – катоду, называют **катионами**; отрицательно заряженные частицы, движущиеся к положительному электроду – аноду, называют **анионами**;
- процесс распада электролита на ионы под действием полярного растворителя (воды) называется *электролитической диссоциацией*, этот процесс в той или

иной мере сопровождается обратимым процессом – ассоциацией (соединение ионов в молекулы). Поэтому в уравнениях электролитической диссоциации, как правило, ставят знак обратимости (\rightleftharpoons). В случае соединений с ионным типом связи процесс диссоциации необратим.

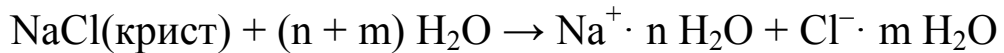
По способности электролитов распадаться на ионы при растворении они делятся на сильные, слабые и электролиты средней силы. Хорошо диссоциируют вещества с ионной связью и полярной ковалентной связью. При этом процесс перехода ионов в раствор сопровождается процессом их *сольватации* (гидратации – в случае водных растворов).

При образовании сольватов выделяется энергия, которая полностью или частично компенсирует энергию, затраченную на разрыв связей в кристаллической решетке. Определяющее значение при этом имеет величина диэлектрической проницаемости растворителя: чем больше эта величина, тем больше сольватированных ионов в растворе, а, значит, и выше энергия сольватации. Это приводит к ослаблению взаимодействия между разноименными ионами, что следует из формулы закона Кулона:

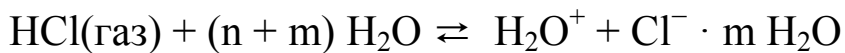
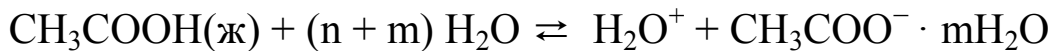
$$F = \frac{e_1 \cdot e_2}{\varepsilon \cdot r^2}$$

где F – сила взаимодействия между зарядами e_1 и e_2 ; r – расстояние между центрами ионов; ε – диэлектрическая проницаемость растворителя. Так, для воды при 20 °С $\varepsilon = 80$, следовательно, сила притяжения ионов в водном растворе ослабляется в 80 раз.

Процесс электролитической диссоциации в водном растворе для соединений с типичной ионной связью может быть записан следующим образом:



для соединений с ковалентной связью электролитическая диссоциация обратима:



Гидратированные ионы могут включать как постоянное, так и переменное число молекул воды. Так, ион водорода H^+ образует, как правило, гидрат постоянного состава, включающий одну молекулу воды: в литературе его принято изображать формулой H_3O^+ и называют ионом *гидроксония*.

Критерием силы электролита является **степень электролитической диссоциации α** , показывающая, какая часть молекул (или иных структурных частиц) распалась на ионы. По величине степени диссоциации все электролиты условно делят на три группы – сильные, слабые и средней силы.

Сильными являются электролиты, для которых степень электролитической диссоциации α в 0,1М водном растворе больше 30 %. К ним относятся:

- почти все растворимые в воде соли
- многие минеральные кислоты:



- основания, образованные щелочными и

щелочноземельными металлами:

LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH, Ca(OH)₂, Sr(OH)₂, Ba(OH)₂.

Слабыми являются электролиты, для которых степень электролитической диссоциации α в 0,1М водном растворе меньше 3 %. К ним относятся:

- почти все органические вещества-электролиты
- некоторые минеральные кислоты:
H₂SiO₃, H₂CO₃, H₂S, HF, HNO₂, HCN, HClO
- основания (за исключением вышеуказанных), а также NH₄OH
- H₂O

Для электролитов средней силы степень электролитической диссоциации α в 0,1М водном растворе составляет от 3 до 30 %. К ним относятся:

- некоторые минеральные кислоты: H₃PO₄, H₂SO₃
- некоторые органические кислоты: HCOOH, H₂C₂O₄
- некоторые основания: Mg(OH)₂.

Применив закон действия масс для процесса электролитической диссоциации растворов слабых электролитов в состоянии динамического равновесия, можно получить выражение **для константы диссоциации (Кд)**. Она равна отношению произведения равновесных концентраций ионов в растворе в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам, к равновесной концентрации недиссоциированных молекул.

Например, уравнение диссоциации сероводородной кислоты по первой стадии имеет вид:

$$\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{H}^+$$

Тогда соответствующая константа диссоциации сероводородной кислоты $K_d(I)$, имеет следующую запись:

$$K_d = \frac{[HS^-][H^+]}{[H_2S]}$$

Константа диссоциации *не зависит от концентрации раствора электролита*, в отличие от степени электролитической диссоциации α , и поэтому является более точной характеристикой силы электролита. Чем меньше K_d , тем меньше ионов в растворе, тем слабее электролит. В разбавленных растворах сильных электролитов концентрация недиссоциированных молекул практически равна нулю, и тогда K_d утрачивает физический смысл.

Электролитическая диссоциация кислот, оснований, солей в водных растворах

1. Кислоты – это электролиты, которые при диссоциации в водных растворах в качестве катионов образуются только ионы водорода H^+ (точнее, ионы гидроксония H_3O^+).

Число ионов водорода в молекуле кислоты определяет ее *основность*. Электролитическая диссоциация одноосновной кислоты протекает в одну стадию: $HNO_3 \rightarrow H^+ + NO_3^-$

Многоосновные кислоты, начиная с двухосновных кислот, диссоциируют ступенчато (по стадиям). При этом каждая следующая стадия диссоциации протекает менее охотно, чем

предыдущая (это можно видеть из сравнения K_d для соответствующих стадий). Например, диссоциация сернистой кислоты:



$$K_d (\text{I}) = 1,3 \cdot 10^{-2};$$



$$K_d (\text{II}) = 5,0 \cdot 10^{-6};$$

Диссоциация угольной кислоты также протекает в две стадии:



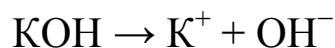
$$K_d (\text{I}) = 4,4 \cdot 10^{-7};$$



$$K_d (\text{II}) = 4,7 \cdot 10^{-11}$$

2. Основания – электролиты, которые при диссоциации образуют в качестве анионов только гидроксид-ионы (OH^-). Число гидроксид-ионов (OH^-) в молекуле основания определяет кислотность основания.

Сильные основания диссоциируют *практически необратимо* (вследствие ионности связи в кристалле):



Многокислотные слабые основания диссоциируют ступенчато. Например, электролитическая диссоциация гидроксида свинца (II) протекает в две стадии:



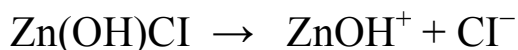


3. Соли – электролиты, которые при диссоциации образуют катионы металлов и анионы кислотных остатков.

В зависимости от состава соли делятся на средние (нейтральные), кислые, основные, двойные и комплексные (строение и электролитическая диссоциация комплексных солей рассмотрены в гл.8 «Комплексные соединения»).

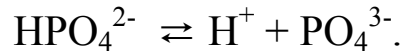
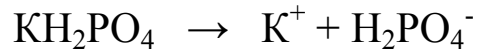
Средние соли, с учетом ионности связи в кристалле, диссоциируют в водном растворе *полностью и необратимо* с образованием ионов металлов (или иных катионов) и ионов кислотных остатков: $\text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-}$

Основные соли (содержат в молекуле одну или несколько гидроксогрупп) диссоциируют ступенчато: вначале при диссоциации соли *полностью* и практически *необратимо* образуются гидроксокатионы металлов и кислотные анионы, далее гидроксокатионы металлов *ступенчато* и *обратимо* распадаются на катионы металлов и гидроксид-ионы:



Кислые соли (содержат в молекуле один или несколько катионов водорода) также диссоциируют ступенчато: вначале при диссоциации соли *полностью и необратимо* образуются катионы металлов и гидроанионы кислотных остатков, которые затем *ступенчато* и *обратимо* диссоциируют на катионы во-

дорода и анионы кислотных остатков:



Влияние различных факторов на степень электролитической диссоциации

Основные факторы, влияющие на степень электролитической диссоциации:

- ❖ *природа растворяемого вещества* (обсуждалось выше);
- ❖ *природа растворителя*: чем выше величина диэлектрической проницаемости растворителя (обсуждалось выше), тем больше степень электролитической диссоциации растворенного вещества;
- ❖ *температура* - при повышении температуры степень электролитической диссоциации сильных электролитов, как правило, уменьшается; у слабых проходит через максимум;
- ❖ *концентрация растворенного вещества* - при разбавлении раствора степень электролитической диссоциации увеличивается вследствие усиления процесса сольватации ионов;
- ❖ *введение в раствор ионов, одноименных с продуктами диссоциации*, уменьшает степень диссоциации электролита (в соответствии с принципом Ле-

Шателье). Так, при введении в раствор уксусной кислоты ацетат – ионов CH_3COO^- (прибавлением раствора ацетата натрия CH_3COONa) равновесие между недиссоциированными молекулами CH_3COOH и ионами CH_3COO^- и H^+ сместится в сторону образования молекул кислоты и степень диссоциации кислоты уменьшится. Аналогичный эффект даст и введение в раствор катионов H^+ (путем прибавления раствора сильной кислоты).

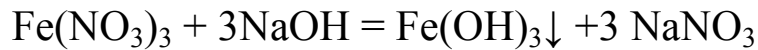
Ионообменные реакции

Учитывая, что в растворе электролиты находятся в виде ионов, то реакции между растворами солей, оснований и кислот – это реакции обмена ионами, т. е. *ионообменные реакции*. Реакции обмена с участием ионов электролитов протекают в направлении образования **слабых электролитов, выделения газов и выпадения осадков**.

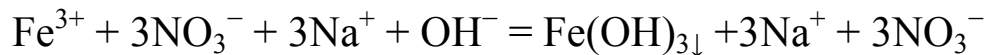
Существуют следующие правила для написания реакций ионного типа:

- формулы малодиссоциирующих веществ (осадков, газов, слабых электролитов, комплексных ионов) записывают в молекулярном виде;
- формулы хорошо диссоциирующих веществ (сильные электролиты) записывают в ионном виде;
- реакции обмена пишутся в молекулярном, молекулярно-ионном и ионном виде.

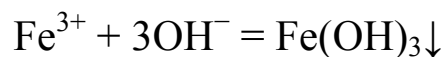
Например, гидроксид железа (III) образуется в результате взаимодействия достаточно концентрированных водных растворов нитрата железа (III) и гидроксида натрия. Молекулярное уравнение реакции:



Полное ионно-молекулярное уравнение реакции:



Сильные электролиты – нитрат железа (III) и гидроксид натрия в растворе находятся в виде ионов. Гидроксид железа (III) – слабый электролит, поэтому ионов железа и гидроксид-ионов в растворе практически не образуется. Следовательно, реагируют между собой только ионы Fe^{3+} и OH^- . Исключив ионы Na^+ и NO_3^- из обеих частей уравнения, получаем сокращенное ионное уравнение:



Водородный показатель водных растворов pH

Вода – слабый амфотерный электролит. Молекулы воды могут как отдавать, так и присоединять катионы H^+ (автопротолиз). В результате взаимодействия между молекулами в чистой воде содержатся, помимо молекул H_2O , гидроксид-ионы OH^- и катионы водорода в виде H_3O^+ : $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$.

Часто это равновесие изображают упрощенным уравнением:



Константа диссоциации воды при 22 °С имеет значение:

$$K_d = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]} = 1,8 \cdot 10^{-16} \quad (1)$$

Учитывая, что масса 1 л воды при указанной температуре составляет 1000 г (плотность равна 1) и пренебрегая концентрацией диссоциированных молекул воды (ввиду их малой концентрации), можно вычислить молярную концентрацию воды $[H_2O]$:

$$[H_2O] = \frac{1000 \text{ г}}{18 \text{ г/моль}} = 55,56 \text{ моль}$$

Подставляя это значение в уравнение (1), получаем:

$$K_d = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{55,56} = 1,8 \cdot 10^{-16} \quad (2)$$

или

$$[H^+] \cdot [OH^-] = K_d [H_2O] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 10^{-14} \text{ (при 22 °С)}$$

$$[H^+] \cdot [OH^-] = K_v \text{ (называют ионным произведением воды),}$$

отсюда

$$K_v = K_d [H_2O] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 10^{-14}$$

$$K_v = 10^{-14} \text{ (при 22 °С)} \quad (3)$$

Итак, кроме константы диссоциации (K_d) вода как слабый электролит характеризуется ионным произведением воды (K_v)

Ионное произведение воды (K_v), равное произведению концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов, величина постоянная при определенной температуре.

В чистой воде и нейтральных растворах концентрации ионов водорода равна концентрации гидроксид-ионов:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Среда, в которой концентрация ионов водорода равна концентрации гидроксид-ионов $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$, называется *нейтральной*.

Если $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$ – среда *кислая*;

если $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$ – среда *щелочная*.

Зная концентрацию водородных ионов, легко вычислить концентрацию гидроксильных ионов. Например, в 0,01 N растворе соляной кислоты (сильный электролит, $\alpha \approx 1$) концентрация водородных ионов практически равна концентрации кислоты ($\text{HCl} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Cl}^-$):

$[\text{H}^+] = 0,01 = 10^{-2}$ моль /л. Подставив это значение в выражение (3),

$$[\text{OH}^-] = 10^{-14} / 10^{-2} = 10^{-12} \text{ моль /л.}$$

Содержание катионов водорода и гидроксид-ионов выражается также через *водородный показатель* рН. Чтобы не оперировать числами с отрицательным показателем степени, условились выражать среду раствора как отрицательный логарифм концентрации ионов водорода в растворе и назвали величину – *водородный показатель* (обозначается рН): $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$

Реже используется

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-];$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \text{ (для разбавленных растворов)}$$

В *чистой воде и нейтральных растворах*, когда концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов равны,

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

При $\text{pH} < 7$ среда раствора называется *кислой*. В кислых растворах концентрация катионов водорода больше концентрации гидроксид-ионов и, следовательно, больше 10^{-7} моль/л.

При $\text{pH} > 7$ среда раствора называется *щелочной* (в щелочных растворах $[\text{OH}^-] > [\text{H}^+]$, т. е. больше 10^{-7} моль/л).

Для точного измерения pH используют специальные приборы – ионометры (pH-метры), датчиками в которых служат стеклянные электроды.

Для приблизительного определения pH служат *кислотно-основные индикаторы* – это вещества, которые изменяют окраску в зависимости от pH раствора. Наиболее распространенными индикаторами являются лакмус, фенолфталеин и метилоранж, они ведут себя в растворе как слабые органические кислоты или основания. Так, лакмус меняет окраску от красной до синей в интервале pH 5,0 – 8,0; метиловый оранжевый – от желтой до красной при pH 4,4 – 3,1; фенолфталеин – от бесцветной до малиновой в интервале pH 8,2 – 10,0.

Для определения кислого или щелочного характера раствора широкое распространение получили *универсальные индикаторы*, представляющие собой пропитанные специально подобранной смесью индикаторов полоски фильтровальной бумаги, каждая из которых меняет свою окраску в *определенных интервалах* значений pH среды. Универсальный индикатор имеет цветную шкалу; сравнивая цвет универсального индикатора с цветной шкалой, можно установить pH этого раствора.

Зная величину pH или pOH, можно вычислить концентра-

цию ионов водорода $[H^+]$ или гидроксид-ионов $[OH^-]$ в растворе (помним, что среду раствора обычно выражают через концентрацию водородных ионов $[H^+]$).

Пример 1. Вычислить $[H^+]$ в растворе, если $pH = 5,2$.

Решение:

Так как $pH = -\lg [H^+]$, то

$-\lg [H^+] = 5,2$. Значит $[H^+] = 10^{-5,2} = 1/10^{5,2} = 6,3 \cdot 10^{-6}$ моль/л
(моль/л – единица измерения молярной концентрации)

Ответ: концентрация ионов водорода $[H^+]$ равна $6,3 \cdot 10^{-6}$ моль/л

Пример 2. Вычислить $[H^+]$ и $[OH^-]$ в растворе, если $pOH = 5,2$.

Решение:

$pH + pOH = 14$, находим значение pH , оно равно $14 - pOH = 14 - 5,2 = 8,8$.

Далее такое же решение, как и в предыдущем примере:

$pH = -\lg [H^+]$, отсюда

$-\lg [H^+] = 8,8$. $[H^+] = 10^{-8,8} = 1/10^{8,8} = 1,6 \cdot 10^{-9}$ моль/л.

Если $pOH = 5,2$, то $-\lg [OH^-] = 5,2$; $[OH^-] = 10^{-5,2} = 6,3 \cdot 10^{-6}$ моль/л

Ответ: концентрация ионов водорода $[H^+]$ равна $1,6 \cdot 10^{-9}$ моль/л, а концентрация гидроксид-ионов $[OH^-] = 6,3 \cdot 10^{-6}$ моль/л

Пример 3.

Концентрация ионов водорода $[H^+]$ в растворе равна $2,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л, определить pH раствора.

Решение:

Так как $pH = -\lg [H^+]$, подставляем приведенное значение $[H^+]$ в условиях задачи. Тогда $pH = -\lg (2,3 \cdot 10^{-3}) = -\lg (0,0023) = 2,64$

Ответ: pH раствора равен 2,64.

Концентрацию любого иона в растворе электролита

вычисляют по формуле: $C_M(\text{иона}) = C_M(\text{электролита}) \cdot \alpha \cdot n$,

где $C_M(\text{иона})$ – молярная концентрация иона (моль/л)

$C_M(\text{электролита})$ – молярная концентрация электролита (моль/л)

α – степень диссоциации электролита

n – количество данных ионов, которое образуется при диссоциации одной молекулы электролита.

Если электролит очень слабый, то значение степени диссоциации (α) равно

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{дисс.}}}{C_M(\text{эл-та})}}, \text{ тогда } C_M(\text{иона}) = \sqrt{C_M \cdot K_{\text{дисс.}}}$$

Пример 4. Вычислить pH 0,001N раствора гидроксида натрия.

Решение:

NaOH – сильный электролит, в растворе распадается на ионы практически полностью по схеме:

$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$, степень диссоциации можно принять равной 1.

Концентрация гидроксид-ионов $[OH^-] = 0,001 \cdot 1 \cdot 1 = 10^{-3}$ моль/л.

Из $[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$ находим: $[H^+] = 10^{-14}/10^{-3} = 10^{-11}$ моль/л

Т.к. $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$, подставляем найденное значение $[\text{H}^+] = 10^{-11}$. Тогда $\text{pH} = -\lg (10^{-11}) = 11$.

Пример 5. Вычислить $[\text{H}^+]$ и pH 0,2 N раствора уксусной кислоты.

Решение:

Уксусная кислота (CH_3COOH) относится к слабым электролитам, $K_{\text{дисс}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

Для слабых электролитов $C_{\text{M}}(\text{иона}) = \sqrt{C_{\text{M}} \cdot K_{\text{дисс}}}$,

получаем: $[\text{H}^+] = \sqrt{C_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot K_{\text{дисс}}(\text{CH}_3\text{COOH})} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,2} = \sqrt{0,36 \cdot 10^{-5}} = 1,9 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Так как $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$, тогда $\text{pH} = -\lg (1,9 \cdot 10^{-3}) = -\lg (0,0019) = 2,72$

Ответ: $[\text{H}^+] = 1,9 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $\text{pH} = 2,72$

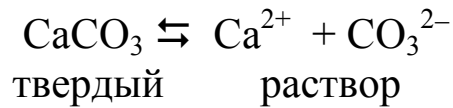
Произведение растворимости

Твердые вещества характеризуются различной растворимостью в воде. Наряду с хорошо растворимыми веществами существуют малорастворимые и практически нерастворимые. Однако абсолютно нерастворимых веществ в природе нет. Любое вещество, хотя бы в ничтожной степени, но все же обладает растворимостью.

Растворимость вещества оценивается по концентрации его насыщенного раствора. Концентрация насыщенного раствора малорастворимого или практически нерастворимого вещества

очень мала, т.е. раствор очень разбавлен. Если растворенное вещество является электролитом, то оно в очень разбавленном растворе практически нацело диссоциировано на ионы.

В насыщенном растворе практически нерастворимого вещества устанавливается равновесие между двумя противоположно направленными процессами: растворение и осаждение. Рассмотрим равновесие между твердым осадком малорастворимой соли, например CaCO_3 , и её ионами в растворе:



В насыщенном водном растворе малорастворимого сильного электролита произведение концентрации ионов при данной температуре есть величина постоянная, называемая произведением растворимости. Произведение растворимости обозначают знаком ПР с индексом того электролита, о котором идет речь. Для вышеприведенного примера: $[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = \text{ПР} (\text{CaCO}_3)$.

Постоянство произведения концентрации ионов следует из выражения для константы равновесия применительно к равновесию твёрдое вещество \rightleftharpoons его насыщенный водный раствор:

$$K = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{CaCO}_3]} \quad \text{или}$$

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = K [\text{CaCO}_3] = \text{ПР} (\text{CaCO}_3)$$

Если вещество является сильным электролитом и мало

растворимым в воде, то это вещество находится в системе в твердом виде и концентрация его практически постоянна, и, таким образом, эта постоянная величина включается в выражение для константы равновесия.

Величина произведения растворимости характеризует растворимость малорастворимых и практически нерастворимых веществ (электролитов) при постоянной температуре. Значения ПР приводятся в справочниках и их легко найти.

Произведение растворимости позволяет вычислить концентрацию насыщенного раствора малорастворимого или практически нерастворимого электролита.

Произведение растворимости позволяет предвидеть выпадение осадка, а также условия его растворения:

- если произведение концентрации ионов в растворе превышает величину ПР, то осадок выпадет;
- если произведение концентрации ионов в растворе не достигает величины ПР, осадок не образуется;
- если в насыщенном растворе имеется осадок, и произведение концентрации ионов в растворе становится меньше величины ПР (к примеру, если один из ионов будет связываться в молекулу или малодиссоциирующий ион), осадок растворится.

Связывание одного из ионов малорастворимого вещества в растворе в молекулу или малодиссоциирующий ион нарушает равновесие между осадком и раствором с дальнейшим переходом осадка в раствор. При приливании к практически нерас-

творимому карбонату кальция соляной кислоты ($\text{HCl} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Cl}^-$), ионы водорода будут связываться с ионами CO_3^{2-} , образуя сначала ионы HCO_3^- , а затем молекулы H_2CO_3 . Это приведет к нарушению равновесия между осадком CaCO_3 и его ионами в растворе, и произведение концентрации ионов $[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$ станет меньше ПР (CaCO_3), что вызовет переход осадка в раствор. Избыток соляной кислоты полностью растворяет осадок.

Контроль усвоения темы

1. Растворы (определение). Физическая и химическая теории образования растворов.

2. Разбавленные растворы. Насыщенные растворы. Пере-
сыщенные растворы. Растворимость вещества.

3. Термодинамика процесса растворения твёрдого вещества в жидкости. Движущая сила растворения. Молярная энтальпия растворения вещества.

4. Укажите стадии, на которые упрощенно можно разделить процесс растворения вещества в воде. Какая из них для большинства солей является эндотермическим, а какая - экзотермическим процессом?

5. Как называются реакции, идущие с выделением тепла; с поглощением тепла? Какой знак имеют значения их энтальпий?

6. Почему все кислоты и щелочи растворяются в воде с выделением тепла, а большинство солей – с поглощением?

7. Найдите в справочнике соль, которая растворяется с

выделением тепла и объясните причину этого явления.

9. Почему энтальпия взаимодействия гидроксида натрия с различными сильными кислотами имеет одинаковое значение?

10. Что является движущей силой электролитической диссоциации? Как зависит способность электролитов к диссоциации от вида химической связи? Привести примеры.

11. Какие вещества называют электролитами? По какому критерию их разделяют на сильные и слабые электролиты?

12. Указать, какие из перечисленных соединений являются электролитами и написать уравнения их электролитической диссоциации: HNO_3 , NaOH , FeCl_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CH_3COOH , C_6H_6 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $(\text{CH}_3)_2\text{O}$, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, H_3PO_4 .

13. Что такое константа диссоциации? От каких факторов зависит эта величина? Какие факторы не влияют на константу диссоциации?

14. Что называется ионным произведением воды, его значение при 22°C .

15. pH одного раствора равен 3, другого 6. Определить, в котором из растворов объемом 1 л концентрация $[\text{H}^+]$ больше и во сколько раз?

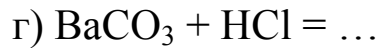
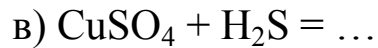
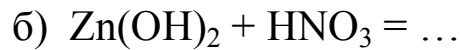
16. Вычислить $[\text{H}^+]$ в растворе, если $\text{pH} = 6,2$.

17. Вычислить pH 0,01N раствора уксусной кислоты. Степень диссоциации кислоты в растворе равна 0,042.

18. Определить pH раствора, в 1 л которого содержится 0,1 г гидроксида натрия.

19. Что называется произведением растворимости? Каковы условия образования и растворения осадков?

20. Составить ионные и молекулярные уравнения следующих реакций:



Приложение

Произведение растворимости малорастворимых веществ
(при 18-25⁰С)

Вещество	ПР	Вещество	ПР
AgBr	$6 \cdot 10^{-13}$	Cr(OH) ₃	$1 \cdot 10^{-30}$
AgCN	$7 \cdot 10^{-15}$	Cu(OH) ₂	$6 \cdot 10^{-20}$
Ag ₂ S	$6 \cdot 10^{-50}$	Fe(OH) ₂	$1 \cdot 10^{-15}$
AgSCN	1,1 10^{-12}	Fe(OH) ₃	$1 \cdot 10^{-38}$
AgCl	1,8 10^{-10}	Mg(OH) ₂	$6 \cdot 10^{-12}$
AgI	1,1 10^{-16}	Mn(OH) ₂	$1 \cdot 10^{-14}$
Al(OH) ₃	$1 \cdot 10^{-33}$	Ni(OH) ₂	$1 \cdot 10^{-14}$
Ca(OH) ₂	$8 \cdot 10^{-6}$	Zn(OH) ₂	$1 \cdot 10^{-15}$
Cd(OH) ₂	$1 \cdot 10^{-14}$	Co(OH) ₂	$2 \cdot 10^{-16}$

CuS	$1 \cdot 10^{-14}$	FeS	$1 \cdot 10^{-22}$
CdS	$1 \cdot 10^{-28}$	CoS	$1 \cdot 10^{-21}$
ZnS	$1 \cdot 10^{-24}$	MnS	$1 \cdot 10^{-16}$

6.2. Гидролиз солей

Соли, подвергающиеся гидролизу

Гидролизом называется *обменная* реакция любого вещества с водой («гидро» - вода, «лизис» - разложение). Гидролиз солей - частный случай данного процесса, приводящий к полному разложению соли или изменению ее состава, при этом наиболее важным следствием процесса гидролиза соли является **изменение рН среды** при протекании данного процесса.

Движущей силой процесса гидролиза является *связывание ионов, образующих соль, в молекулы или ионы слабого электролита*.

Таким образом, **возможность и эффективность** процесса гидролиза определяется набором несложных правил:

❖ Гидролизу подвергаются соли, образованные *слабой кислотой* или *слабым основанием*. Соли, в состав которых входят остатки только сильных электролитов, гидролизу не подвергаются.

❖ Если соль содержит остатки *одного* слабого электролита, то при обычных условиях в случае многозарядных ионов гидролиз протекает, как правило, только *по первой стадии и обратимо*.

❖ Если соль образована как слабой кислотой, так и слабым основанием или продукты гидролиза выводятся из сферы реакции в виде малорастворимого или летучего соединения, то гидролиз протекает до конца, т.е. до образования исходных слабых электролитов, и *необра-*

тимо.

Запись процессов гидролиза. Характер среды в растворах солей, подвергающихся гидролизу

При записи реакций гидролиза различают три формы:

1) *сокращенная ионная форма* - показывает лишь частицы, непосредственно участвующие во взаимодействии;

2) *полная ионная форма* - включает, помимо вышеуказанных, также частицы, не принимавшие участия в процессе, т.е. ионы, присутствующие в растворе, но оставшиеся неизменными как до, так и после реакции;

3) *молекулярная форма* - условная, поскольку реально в растворе все частицы находятся в виде, соответствующем полной ионной форме. Положительно и отрицательно заряженные ионы объединяются в нейтральные частицы. Запись позволяет в более компактной форме представить результат процесса гидролиза, констатировать образование кислых и основных солей;

4) *следует помнить:* при растворении соли в воде процессу гидролиза предшествует процесс электролитической диссоциации этого вещества, поэтому необходимо:

- написать уравнение процесса электролитической диссоциации соли;
- выделить ион (ионы), являющиеся остатками *слабого* электролита;

- записать взаимодействие этого иона (ионов) с водой в сокращенной ионной, полной ионной и молекулярной формах;
- характер среды (кислая, нейтральная, щелочная) и область pH в растворе соли наиболее наглядно выявляются при записи сокращенной ионной формы.

Пример 1.

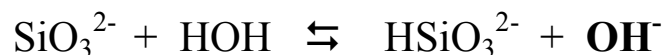
Написать реакцию гидролиза метасиликата натрия

а) процесс электролитической диссоциации соли:



Соль можно представить как результат взаимодействия основания NaOH (сильный электролит) с кислотой H₂SiO₃ (слабый электролит). Чертой выделен ион SiO₃²⁻ как остаток слабого электролита H₂SiO₃. Следовательно, ион SiO₃²⁻ будет забирать у молекулы воды НОН ион H⁺ и присоединять его к себе; при этом в раствор поступит свободный ион ОН⁻.

б) поскольку соль содержит двухзарядный остаток *одного* слабого электролита, гидролиз протекает по первой стадии, т.е. с присоединением к иону SiO₃²⁻ одного иона H⁺, и обратимо:



Это сокращенная ионная форма, показывающая суть процесса, протекающего в растворе.

Таким образом, в результате гидролиза соли Na₂SiO₃ в раствор поступают свободные (точнее, гидратированные) ионы ОН⁻, создается щелочная среда (область pH > 7).

в) для записи полной ионной формы, характеризующей *полный ионный состав раствора* до и после реакции, добавим в левую и правую часть уравнения, соответствующего сокращенной ионной форме, ионы Na^+ , не принимавшие участия в процессе: $2\text{Na}^+ + \text{SiO}_3^{2-} + \underline{\text{HON}} \rightleftharpoons 2\text{Na}^+ + \text{HSiO}_3^{2-} + \text{OH}^-$

г) запишем молекулярную форму, объединив попарно положительно и отрицательно заряженные частицы с образованием нейтральных: $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NaHSiO}_3 + \text{NaOH}$

Таким образом, в результате гидролиза соли, образованной *слабой кислотой* и сильным основанием, протекает по аниону; образуется *кислая соль*. В растворе соли создается *щелочная среда*.

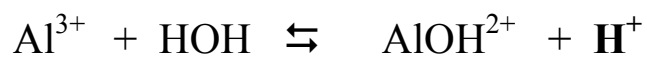
Пример 2. Гидролиз хлорида алюминия

а) процесс электролитической диссоциации соли:



Соль можно представить как результат взаимодействия основания $\text{Al}(\text{OH})_3$ (слабый электролит) с кислотой HCl (сильный электролит). Чертой выделен ион Al^{3+} как остаток слабого электролита $\text{Al}(\text{OH})_3$. Следовательно, ион Al^{3+} будет забирать у молекулы воды $\underline{\text{HON}}$ ион OH^- и присоединять его к себе; при этом в раствор поступит свободный ион H^+ .

б) поскольку соль содержит трехзарядный остаток *одного* слабого электролита, гидролиз протекает по первой стадии, т.е. с присоединением к иону Al^{3+} одного иона OH^- , и обратимо:



Это сокращенная ионная форма, показывающая суть процесса, протекающего в растворе.

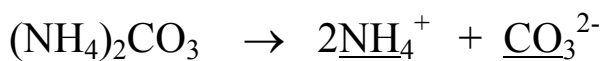
Таким образом, гидролиз протекает по катиону; в результате гидролиза соли в раствор поступают свободные (точнее, гидратированные) ионы H^+ , создается кислая среда (область $pH < 7$).

в) для записи полной ионной формы, характеризующей *полный ионный состав раствора* до и после реакции, добавим в левую и правую часть уравнения, соответствующего сокращенной ионной форме, ионы Cl^- , не принимавшие участия в процессе: $Al^{3+} + 3Cl^- + \underline{HON} \rightleftharpoons AlOH^{2+} + 3Cl^- + H^+$

г) запишем молекулярную форму, объединив попарно положительно и отрицательно заряженные частицы с образованием нейтральных: $AlCl_3 + H_2O \rightleftharpoons Al(OH)Cl_2 + HCl$

Таким образом, в результате гидролиза соли, образованной *слабым основанием* и сильной кислотой, образуется *основная соль*. В растворе соли создается *кислая среда*.

Пример 3. Гидролиз карбоната аммония

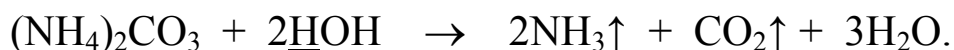
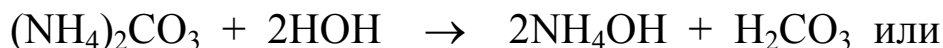


Соль содержит остатки слабого основания NH_4OH и слабой кислоты H_2CO_3 . Следовательно, гидролиз протекает как по катиону, так и по аниону. При этом полная и сокращенная ионные формы совпадают по виду, поскольку все присутствующие в растворе ионы принимают участие в процессе:

ионная форма:



молекулярная форма:



Таким образом, в результате гидролиза соли, образованной *слабым основанием* и *слабой кислотой*, образуются слабые кислота и основание. Характер среды в растворе соли близок к нейтральному (смещение в кислую или щелочную области определяется соотношением силы образуемых электролитов).

Многие соли, образованные слабой кислотой и слабым основанием, в растворе не существуют, так как подвергаются гидролизу и, следовательно, разлагаются в момент образования.

Соль гидролизуеться *полностью и необратимо*, когда продукты гидролиза выводятся из сферы реакции (раствора) в виде малорастворимых или летучих соединений.

Влияние факторов на процессы гидролиза

Эффективность процесса гидролиза определяется **степенью гидролиза h** , которая показывает, какая доля молекул (в долях единицы или процентах от общего количества в растворе) подверглась гидролизу:

$$h = \frac{C_{\text{гидр.}}}{C_{\text{общ.}}} \times 100\%$$

Факторы, влияющие на степень гидролиза:

- природа соли, а именно сила кислоты и

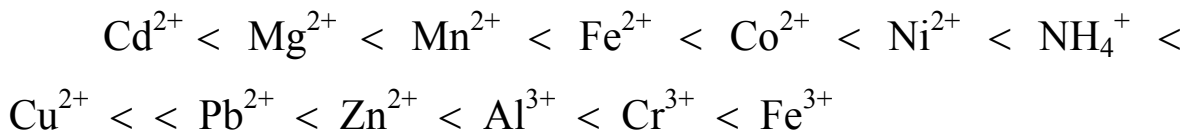
сила основания, образующих соль;

- температура;
- концентрация соли
- характер среды.

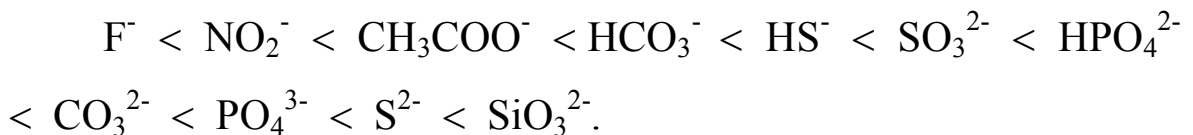
Влияние природы соли на степень гидролиза

Степень гидролиза тем больше, чем слабее кислота или основание, образовавшие соль.

Степень гидролиза *по катиону* увеличивается в ряду:

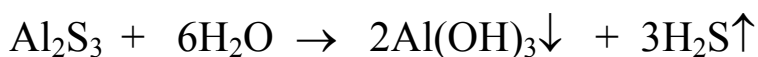


Степень гидролиза *по аниону* увеличивается в ряду:



Особенно сильно гидролизуются соли, образованные слабой кислотой и сильным основанием. Однако даже в этом случае степень гидролиза невелика и не превышает 1%. Поэтому при приготовлении водных растворов солей реакциями гидролиза обычно пренебрегают.

В некоторых случаях гидролиз соли, образованной слабой кислотой и слабым основанием, протекает практически до конца, то есть до образования исходных слабых электролитов. Это происходит в случаях когда продукты гидролиза выводятся из сферы реакции в виде малорастворимого вещества или газа:

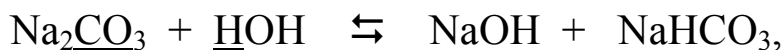


Такие соли в водных растворах не существуют, их нельзя

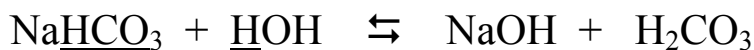
получить по реакции обмена в водных растворах (гидролизуются в момент образования), поэтому их получают безводным путем, например, спеканием. Примером таких солей могут служить сульфиды, сульфиты, карбонаты и метасиликаты Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} .

Влияние температуры на степень гидролиза

Учитывая, что процесс гидролиза - эндотермическая реакция, следует ожидать, что повышение температуры способствует смещению химического равновесия данного обратимого процесса вправо, т.е. в направлении усиления гидролиза. Это выражается как в увеличении степени гидролиза по первой стадии, так и в возможности гидролиза по последующим стадиям (если гидролиз протекает по катиону многокислотного основания или по аниону многоосновной кислоты). Так, гидролиз карбоната натрия, который при обычных условиях протекает лишь по первой стадии:



при нагревании усиливается, и в результате образования H_2CO_3 на второй стадии процесса:



выделяется углекислый газ CO_2 :



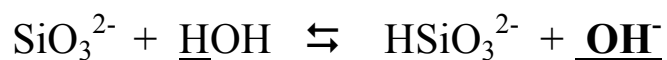
Влияние концентрации соли (разбавления) на степень гидролиза

В соответствии с принципом Ле-Шателье добавление во-

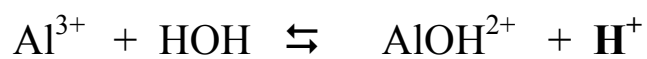
ды, приводящее к уменьшению концентрации в растворе продуктов гидролиза, способствует смещению химического равновесия реакции вправо, т.е. в направлении увеличения степени гидролиза соли.

Влияние добавок кислоты или щелочи на степень гидролиза соли

При обратимом гидролизе солей в раствор поступают ионы H^+ (если гидролиз идет по аниону) или OH^- (если гидролиз идет по катиону), поэтому добавление кислоты или основания может способствовать подавлению или усилению гидролиза соли в соответствии с принципом Ле-Шателье. Так, в процессе гидролиза метасиликата натрия (см. выше)



добавление щелочи приведет к подавлению гидролиза соли, а в реакции с участием хлорида алюминия (см. выше)



добавление щелочи, напротив, усилит процесс гидролиза вследствие связывания ионов H^+ с образованием молекул H_2O и, соответственно, смещения равновесия реакции вправо.

Контроль усвоения темы

1. Что называется гидролизом? Можно ли назвать гидролизом реакцию взаимодействия бария с водой? Ответ обоснуйте.
2. Что является движущей силой гидролиза? Почему гидролизу не подвергаются соли, образованные сильной кислотой и сильным основанием?
3. В каком случае гидролиз протекает необратимо? Почему такие соли не существуют в растворе? Какие вещества образуются в результате взаимодействия хлорида хрома (III) с сульфидом натрия: а) сульфид хрома (III); б) сероводород и гидроксид хрома (III). Ответ подтвердите уравнениями реакций.
4. Почему добавление пищевой соды (гидрокарбоната натрия) в тесто способствует его разрыхлению? Ответ подтвердите уравнением реакции.
5. Расположите соли в порядке увеличения степени гидролиза по первой стадии при одинаковых условиях: а) сульфит натрия, метасиликат натрия, ортофосфат натрия, сульфид натрия, карбонат натрия; б) хлорид железа(II), хлорид алюминия, хлорид железа(III), хлорид цинка, хлорид магния. Ответ обоснуйте.
6. Привести примеры растворимых в воде солей, среда растворов которых нейтральная, кислая, щелочная. Написать уравнения их гидролиза в молекулярном и молекулярно-ионном виде.

7. Привести примеры солей, гидролиз которых идет только по катиону, только по аниону, по катиону и по аниону одновременно. Написать уравнения их гидролиза в молекулярном и молекулярно-ионном виде.

8. Привести примеры солей, гидролиз которых возможен по одной, двум и трем ступеням. Написать уравнения их гидролиза в молекулярном и молекулярно-ионном виде.

9. Написать в ионном и молекулярном виде уравнения гидролиза соединений, образующихся при взаимодействии:
а) сульфата хрома (III) и карбоната натрия б) нитрата алюминия и сульфида калия.

10. Как влияет добавление растворов KOH, $ZnCl_2$, Na_2S , соляной кислоты и твердого NaCl на гидролиз карбоната калия (гидролиз усиливается, ослабляется, влияния не наблюдается?). Ответ обоснуйте.

11. Как влияет добавление растворов NaOH, Na_2CO_3 , $Al_2(SO_4)_3$, серной кислоты и твердого K_2SO_4 на гидролиз хлорида цинка (гидролиз усиливается, ослабляется, влияния не наблюдается?). Ответ обоснуйте.

12. Написать в молекулярном и ионном виде уравнения трех стадий гидролиза хлорида железа (III). Объяснить, почему при комнатной температуре гидролиз идет только по первой стадии, а при кипячении раствора – по трем стадиям.

6.3. Приготовление растворов заданной концентрации.

Основные типы расчетных задач

Введение

Раствор, в первую очередь водный - это среда, в которой протекает большинство (примерно 99%) всех известных химических и биологических процессов. Необходимость исследования и использования растворов при выполнении курсовых, дипломных работ, а также в будущей научной и профессиональной деятельности предусматривает знание основных способов выражения концентрации растворов, умение приготовить раствор заданной концентрации различными способами, выполнить необходимые для этого расчеты. Программа курса химии общеобразовательной средней школы предусматривает, как правило, решение простейших задач данного типа с использованием понятия «массовая доля». Перечень школ, в которых реализуется углубленное изучение химии, в том числе в плане рассматриваемых задач, невелик. В связи с этим расчеты по приготовлению растворов заданной концентрации являются одним из наиболее сложных разделов вузовской дисциплины «Неорганическая и аналитическая химия». Помощь в изучении этого раздела, в первую очередь для студентов заочной формы обучения, бесспорно необходима.

Опыт автора, основанный на преподавании в школах курса, связанного с решением сложных химических задач, и обучении студентов в вузе позволяет сделать вывод о том, что со-

временные школьники и студенты предпочитают мыслить алгоритмически, что вполне естественно с учетом компьютеризации обучения.

Именно такой подход реализуется в данном руководстве к выполнению расчетов указанного типа.

Основные понятия и определения

Раствор (истинный) - это гомогенная (однородная) система переменного состава, состоящая из двух или более компонентов и продуктов их взаимодействия.

Например, водный раствор серной кислоты состоит из молекул H_2O , H_2SO_4 и продуктов их взаимодействия: ионов H_3O^+ , HSO_4^- , SO_4^{2-} .

Агрегатное состояние раствора может быть жидким (например, растворы кислот, щелочей), твердым (сплавы), газообразным (воздух).

Растворитель в смеси веществ выделяют по признакам:

а) если смешиваемые вещества находятся в разных агрегатных состояниях, то растворителем является вещество, агрегатное состояние которого совпадает с агрегатным состоянием полученного раствора.

Например, при смешении соли и воды растворителем является вода, поскольку полученный раствор представляет собой жидкость. Палладий, насыщенный водородом, является разновидностью твердого раствора, растворитель - благород-

ный металл палладий.

б) если смешиваемые вещества находятся в одинаковых агрегатных состояниях, то растворителем является вещество, которого взято больше.

Так, в смеси спирт — вода растворителем может являться как тот, так и другой компонент смеси в зависимости от их количественного соотношения. То же самое можно сказать о сплавах металлов, смесях газов (в частности, в соответствии с определением, в составе воздуха растворителем является азот).

Растворимостью называется способность частиц вещества (молекул, атомов, ионов) равномерно распределяться в объеме растворителя.

Растворимость может быть ограниченной или неограниченной. В случае ограниченной растворимости учитывают **коэффициент растворимости (S)**, характеризующий максимальную массу вещества (в граммах), способную раствориться в 100 г воды (или иного растворителя) при определенной температуре. В случае газов растворимость выражают максимальным объемом газа (в литрах), который растворяется в 1 л воды (или иного растворителя) при данных температуре и давлении.

С учетом исключительной роли воды как растворителя в дальнейшем обсуждении будут рассматриваться лишь водные растворы.

Твердые вещества по растворимости в воде при обычных условиях (температура 20°C) можно подразделить на хорошо растворимые ($S > 1$ г), малорастворимые ($S = 0,01 - 1,0$ г) и

практически нерастворимые ($S < 0,01$ г). При этом следует помнить, что нельзя полностью отрицать растворимость какого-либо вещества, абсолютно нерастворимых веществ не существует.

Примером малорастворимых в воде веществ могут служить твердые вещества: гипс, сульфат свинца; жидкие вещества: диэтиловый эфир, бензол; газообразные вещества: метан, азот, кислород.

Примером хорошо растворимых веществ в воде могут служить твердые вещества: сахар, медный купорос, гидроксид натрия; жидкие вещества: спирт, ацетон; газообразные вещества: хлороводород, аммиак.

Растворимость большинства (но не всех!) твердых веществ с увеличением температуры увеличивается, а растворимость газов, наоборот, уменьшается.

Мерой растворимости вещества при данных условиях является его *содержание в насыщенном* растворе. В процессе растворения вещество равномерно распределяется по всему объему растворителя благодаря диффузии. Процесс растворения вещества находится в динамическом равновесии с процессом кристаллизации этого вещества: скорость растворения вещества равна его скорости кристаллизации.

По соотношению числа частиц, переходящих в раствор и удаляющихся из раствора, различают растворы *насыщенные, ненасыщенные и пересыщенные*. Раствор, в котором данное вещество при данной температуре больше не растворяется

(раствор, находящийся в динамическом равновесии с растворяемым веществом) называют *насыщенным*, а раствор, в котором находится меньше вещества, чем можно растворить, называется *ненасыщенным*. В *пересыщенном* растворе вещества находится больше, чем в насыщенном растворе при той же температуре. Получение пересыщенного раствора заключается в приготовлении насыщенного раствора при повышенной температуре с последующим его охлаждением, исключая действия, вызывающие кристаллизацию растворенного вещества. Пересыщенные растворы очень неустойчивы, небольшое встряхивание раствора или внесение кристаллика вещества вызывает кристаллизацию растворенного вещества. Пересыщенные растворы используют для очистки веществ от примесей методом кристаллизации: находящиеся в растворе примеси не выпадают в осадок, так как раствор по отношению к ним является ненасыщенным.

Способы выражения состава растворов

Концентрацией раствора называется соотношение между количествами, массами, объемами растворенного вещества и растворителя.

Поскольку для оценки этого соотношения можно использовать разные единицы измерения величин, существует достаточно большое разнообразие способов выражения состава растворов.

Количественные способы выражения состава растворов

Важнейшими являются следующие:

а) **массовая доля** (процентная концентрация) - показывает, сколько граммов вещества содержится в 100 г раствора.

Обозначение: w ; единицы измерения - доли единицы или %

$$w(\text{вещества}) = \frac{m(\text{вещества})}{m(\text{раствора})} \quad (1)$$

Например, запись 25% NaOH означает, что в 100 г раствора содержится 25 г NaOH и 75 г H₂O.

Несложно выявить взаимосвязь между массовой долей вещества в насыщенном растворе и растворимостью:

$$w(\text{вещества}) = \frac{S}{S + 100} \quad (2)$$

б) **молярная концентрация** - характеризует количество вещества (моль), которое содержится в 1 л раствора.

Обозначение: C_M ; единица измерения - моль/л

$$C_M(\text{вещества}) = \frac{v(\text{вещества})}{V(\text{раствора})} \quad (3)$$

Так, запись 2M H₂SO₄ означает, что в 1 л раствора содержится 2 моль H₂SO₄.

Раствор с содержанием растворенного вещества 1 моль/л называется *одномолярным*; 0,1 моль/л - *децимолярным*; 0,01 моль/л - *сантимолярным*; 0,001 моль/л - *миллимолярным*.

в) **нормальная (или эквивалентная) концентрация** - показывает, сколько моль эквивалентов вещества содержится в 1 л раствора.

Обозначение: $C_{1/z}$; единица измерения – **моль/л**.

$$C_{\frac{1}{z}}(\text{вещества}) = \frac{\nu_{\frac{1}{z}}(\text{вещества})}{V(\text{раствора})} \quad (4)$$

Например, в 1 л 5 н H_3PO_4 содержится 5 моль - эквивалентов H_3PO_4 . Соответственно используются приставки деци-, санти-и милли- в названиях растворов.

Также могут использоваться иные способы оценки состава растворов:

г) **моляльная концентрация** - характеризует количество вещества(моль), содержащееся в 1000 г H_2O .

Обозначение: C_m ; единица измерения - **моль/кг H_2O** .

Эта разновидность концентрации используется в том случае, когда необходимо исключить зависимость от температуры, тогда как молярная и нормальная концентрация изменяется с температурой вследствие изменения объема.

д) **объемная доля** - отношение объема компонента раствора к общему объему раствора.

Обозначение: φ ; единицы измерения - **доли единицы или %**.

$$\varphi(\text{вещества}) = \frac{V(\text{вещества})}{V(\text{раствора})} \quad (5)$$

Используется для характеристики состава смесей газов.

е) **молярная доля** - отношение количества вещества компонента (моль) к общему количеству веществ в растворе.

Обозначение: χ ; единицы измерения - **доли единицы или %**.

$$\chi(\text{вещества}) = \frac{\nu(\text{вещества})}{\sum \nu(\text{раствора})} \quad (6)$$

В задачах рассматриваемого типа также используются следующие формулы и соотношения:

1) ν — количество вещества (моль)

$$\nu(\text{вещества}) = \frac{m(\text{вещества})}{M(\text{вещества})} \quad (7)$$

для газов:

$$\nu(\text{газа}) = \frac{V(\text{газа})}{V_m} \quad (8)$$

где $V_m = 22,4$ л/моль - молярный объем любого газа при нормальных условиях.

2) $M_{1/z}$ - молярная масса эквивалента вещества, г/моль(экв)

$$M \frac{1}{z}(\text{кислоты}) = \frac{M(\text{кислоты})}{z} \quad (9)$$

где z - основность кислоты, которая в общем случае равна числу ионов H^+ , входящих в состав ее молекулы. При рассмотрении конкретной химической реакции n соответствует числу H^+ , замещаемых в данной реакции на ионы металла. Так, в общем случае для H_3PO_4 $z = 3$; в реакции



$$M \frac{1}{z}(\text{основания}) = \frac{M(\text{основания})}{z} \quad (10)$$

где z - кислотность основания, которая определяется числом ионов OH^- , входящих в состав основания (в общем случае) или числом ионов OH^- , замещенных на кислотные остатки (с учетом конкретной химической реакции). Например, для

$\text{Ba}(\text{OH})_2$ $z=2$; в реакции $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{BaOHCl} + \text{H}_2\text{O}$ для $\text{Ba}(\text{OH})_2$ $z = 1$.

$$M \frac{1}{z}(\text{соли}) = \frac{M(\text{соли})}{z} \quad (11)$$

z - произведение степени окисления металла, образующего соль, на число его атомов.

Пример: для $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ $z = 3 \cdot 2 = 6$.

3) $\nu 1/z$ - количество эквивалентов вещества моль(экв)

$$\nu \frac{1}{z}(\text{вещества}) = \frac{m(\text{вещества})}{M \frac{1}{z}(\text{вещества})} \quad (12)$$

4) **Взаимосвязь между массой и объемом жидкости**

$$m = V \cdot \rho \quad (13)$$

где ρ - плотность жидкости (г/мл)

Значения плотности растворов различной концентрации содержатся в справочной литературе.

**Расчеты с использованием понятия
«растворимость»**
(приготовление насыщенных растворов)

Задача 1. Чему равна массовая доля $AlCl_3$ в насыщенном растворе этого вещества при температуре $20^\circ C$?

Дано:

Решение:

$t = 20^\circ C$
$S = 45,9 \text{ г}$
$\omega(AlCl_3) - ?$

В соответствии с формулой (2):

$$\omega(AlCl_3) = \frac{S}{S + 100} = \frac{45,9\text{г}}{145,9\text{г}} = 0,315 \quad (\text{или}$$

31,5%)

Задача 2. Рассчитайте минимальную массу K_2CO_3 , необходимую для приготовления насыщенного при температуре $20^\circ C$ раствора этого вещества объемом 300 мл.

Справочные данные: при $t = 20^\circ C$ $S = 110,5 \text{ г}/100 \text{ г } H_2O$
Плотность раствора уточняется по справочнику после расчета концентрации.

Дано:
$t = 20^\circ C$
$S = 110,5 \text{ г}$
$V(\text{раствора}) = 300 \text{ мл}$
$m(K_2CO_3) - ?$

Решение:

Массу K_2CO_3 можно определить лишь с учетом его массовой доли в растворе:

$$\omega(K_2CO_3) = \frac{S}{S + 100} = \frac{110,5\text{г}}{210,5\text{г}} = 0,525 \quad (\text{или } 52,5\%)$$

Уточняем плотность раствора по справочнику: плотность составляет $1,567 \text{ г}/\text{мл}$ при $\omega(K_2CO_3) = 53\%$.

В соответствии с формулой (1)

$$m(\text{K}_2\text{CO}_3) = m(\text{раствора}) \cdot \omega(\text{K}_2\text{CO}_3)$$

$$m(\text{раствора}) = V(\text{раствора}) \cdot \rho(\text{раствора}) \text{ (формула (13))}.$$

$$m(\text{раствора}) = 300\text{мл} \cdot 1,567 \text{ г/мл} = 470,1 \text{ г}$$

$$\text{Следовательно, } m(\text{K}_2\text{CO}_3) = 470,1 \text{ г} \cdot 0,525 = 246,8 \text{ г}.$$

Приготовление раствора путем смешения вещества и растворителя

Алгоритм решения задачи:

- 1) записать формулу для расчета соответствующей разновидности концентрации;
- 2) выяснить, какие величины известны и что необходимо уточнить;
- 3) рассчитать недостающие величины;
- 4) выполнить окончательный расчет в соответствии с условием задачи;

Примечание: для оптимизации записи справочные данные (значения плотностей растворов) включаются в условие задачи.

Задача 1. Рассчитайте массу нитрата калия и объем воды, которые нужно взять для приготовления раствора с массовой долей KNO_3 16% объемом 500 мл. Плотность воды 1,0 г/мл; плотность полученного раствора 1,103 г/мл.

Решение:

Дано:
$V(\text{раствора})=500\text{мл}$
$\rho(\text{раствора})=1,103\text{г/мл}$
$\omega(\text{KNO}_3)=16\%=0,16$
$\rho(\text{H}_2\text{O})=1.0\text{ г/мл}$
$m(\text{KNO}_3)\text{-? } V(\text{H}_2\text{O})\text{-?}$

Записываем формулу для расчета массовой доли вещества:

$$\omega(\text{KNO}_3) = \frac{m(\text{KNO}_3)}{m(\text{раствора})}$$

Для нахождения искомой величины, а именно $m(\text{KNO}_3)$, необходимо уточнить $m(\text{раствора})$:

$$m(\text{раствора}) = V(\text{р-ра}) \cdot \rho(\text{р-ра}) = 500\text{мл} \cdot 1,103\text{г/мл} = 551,5\text{г}$$

$$\text{Следовательно, } m(\text{KNO}_3) = m(\text{р-ра}) \cdot \omega(\text{KNO}_3) = 551,5\text{г} \cdot 0,16 = 88,2\text{г}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = m(\text{раствора}) - m(\text{KNO}_3) = 551,5\text{г} - 88,2\text{г} = 463,3\text{г}$$

$$V(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{\rho(\text{H}_2\text{O})} = \frac{463,3\text{г}}{1\text{г/мл}} = 463,3\text{мл}$$

Таким образом, для получения 16%-ного раствора KNO_3 объемом 500 мл необходимо смешать 88,2 г KNO_3 и 463 мл H_2O или поместить в мерную колбу на 500 мл 88,2 г KNO_3 и довести объем водой до метки.

Задача 2 Выполнить расчеты, необходимые для приготовления 2М раствора сульфата меди (II) объемом 100 мл.

Дано:
$V(\text{раствора})=100\text{мл}$
$C_M(\text{CuSO}_4)=2\text{моль/л}$
$m(\text{CuSO}_4)\text{-?}$

Решение:

Запишем формулу для расчета молярной концентрации:

$$C_M(\text{CuSO}_4) = \frac{\nu(\text{CuSO}_4)}{V(\text{раствора})}$$

Из формулы находим $\nu(\text{CuSO}_4)$, что позволит затем рас-

считать $m(\text{CuSO}_4)$.

$$v(\text{CuSO}_4) = C_m(\text{CuSO}_4) \cdot V(\text{раствора}) = 2 \text{ моль/л} \cdot 0,1 \text{ л} = 0,2 \text{ моль}$$

Из формулы (7):

$$m(\text{CuSO}_4) = v(\text{CuSO}_4) \cdot M(\text{CuSO}_4) = 0,2 \text{ моль} \cdot 160 \text{ г/моль} = 32 \text{ г.}$$

Следовательно, для приготовления 2М CuSO_4 объемом 100 мл необходимо навеску CuSO_4 (32 г) поместить в мерную колбу на 100 мл и довести водой до метки.

Задача 3 Рассчитайте нормальную концентрацию раствора, полученного смешением Na_2CO_3 массой 10,6 г с водой объемом 100 мл. Плотность полученного раствора 1,10 г/мл, плотность воды 1 г/мл.

Решение:

Дано:
$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 10,6 \text{ г}$
$V(\text{H}_2\text{O}) = 100 \text{ мл}$
$\rho(\text{раствора}) = 1,10 \text{ г/мл}$
$\rho(\text{H}_2\text{O}) = 1,0 \text{ г/мл}$
$C_{1/z}(\text{Na}_2\text{CO}_3) - ?$

Формула для расчета нормальной концентрации:

$$C_{\frac{1}{z}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{v_{\frac{1}{z}}(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{V(\text{раствора})}$$

Необходимо уточнить $v_{1/z}(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ и $V(\text{раствора})$. По формуле (12):

$$v_{\frac{1}{z}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{M_{\frac{1}{z}}(\text{Na}_2\text{CO}_2)}$$

По формуле (11):

$$M_{\frac{1}{z}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{M(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{1 \cdot 2} = \frac{10,6 \text{ г} / \text{моль}}{2} = 53 \text{ г} / \text{моль}$$

$$\text{Тогда } \nu \frac{1}{z}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{10,6\text{г}}{53\text{г/моль}} = 0,2\text{моль}$$

$$V(\text{раствора}) = \frac{m(\text{раствора})}{\rho(\text{раствора})};$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 100\text{мл} \cdot 1,0 \text{ г/мл} = 100\text{г}$$

$$m(\text{раствора}) = m(\text{H}_2\text{O}) + m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 100\text{г} + 10,6\text{г} = 110,6\text{г}.$$

$$\text{Следовательно, } V(\text{раствора}) = \frac{110,6\text{г}}{1,10\text{г/мл}} = 100,5\text{мл}$$

Таким образом, после уточнения указанных величин рассчитаем

$$C \frac{1}{z}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{0,2\text{моль}}{0,1005\text{л}} = 1,99\text{моль/л}$$

Примечание: если в условии подобной задачи не указана плотность раствора, ее можно найти в справочнике после предварительного расчета массовой доли Na_2CO_3 :

$$\omega[\text{Na}_2\text{CO}_3] = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{m(\text{раствора})} = \frac{10,6\text{г}}{100\text{г} + 10,6\text{г}} = 0,096(9,6\%).$$

Справочные данные: плотность раствора с $\omega(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 9,6\%$ составляет 1,10 г/мл.

Приготовление раствора заданной концентрации путем разбавления исходного

Данный тип задач — наиболее важный в практическом отношении, поскольку растворы многих веществ, в первую очередь кислот, готовят разбавлением концентрированных. В этом случае в расчетах используются характеристики двух рас-

творов: исходного (раствор 1) и того, который нужно приготовить (раствор 2).

При этом необходимо соблюдать следующие правила:

1) обязательно пронумеровать характеристики первого и второго растворов (например: V_1 (раствора); ρ_2 (раствора) и т.д.) для того, чтобы исключить ошибку в их использовании;

2) расчеты начинают исходя из характеристик того раствора, который нужно приготовить;

3) помнить, что суть решения задачи заключается в том, чтобы выяснить, в каком объеме исходного раствора заключается масса (или количество) растворенного вещества, необходимое для приготовления требуемого;

4) в растворах одинаковая масса (или количество) растворенного вещества, но разный объем воды вследствие разбавления исходного раствора для приготовления требуемого.

Алгоритм решения задачи:

1. Записать формулу для расчета концентрации, соответствующей требуемому раствору, и, после уточнения необходимых величин, найти массу или количество растворенного вещества.

2. Записать формулу для расчета концентрации, соответствующей исходному раствору, и подставить в нее найденное значение массы или количества растворенного вещества. Рассчитать массу или объем исходного раствора, необходимого

для приготовления требуемого.

Задача 1. Какой объем концентрированного раствора серной кислоты с массовой долей H_2SO_4 , 96% и плотностью 1.835 г/мл нужно взять для приготовления 2 М раствора этого вещества объемом 250 мл?

Дано:
$\omega_1(H_2SO_4)=96\%=0,96$
$\rho_1(\text{раствора})=1,835\text{г/моль}$
$C_{M2}(H_2SO_4)=2\text{моль/л}$
$V_2(\text{раствора})=250\text{мл}$
$V_1(\text{раствора})=?$

Решение:

Для второго раствора указана молярная концентрация:

$$C_{M2}(H_2SO_4) = \frac{v(H_2SO_4)}{V_2(\text{раствора})}. \text{ Отсюда}$$

$$v(H_2SO_4) = 2\text{моль/л} \cdot 0,25\text{л} = 0,5\text{моль}$$

Для первого раствора указана

массовая доля:

$$\omega(H_2SO_4) = \frac{m(H_2SO_4)}{m_1(\text{раствора})}.$$

Для нахождения $m_1(\text{раствора})$ нужно найти

$$m(H_2SO_4) = v(H_2SO_4) \cdot M(H_2SO_4) = 0,5 \text{ моль} \cdot 98 \text{ г/моль} = 49 \text{ г}.$$

$$\text{Следовательно, } m_1(\text{раствора}) = \frac{m(H_2SO_4)}{\omega_1(H_2SO_4)} = \frac{49\text{г}}{0,96} = 51\text{г}.$$

Рассчитаем объем исходного раствора:

$$V_1(\text{раствора}) = \frac{m_1(\text{раствора})}{\rho_1(\text{раствора})} = \frac{51\text{г}}{1,835\text{г/мл}} = 28\text{мл}$$

Таким образом, для приготовления 250 мл 2М H_2SO_4 необходимо 28 мл концентрированного раствора H_2SO_4 (с $\omega(H_2SO_4) = 96\%$) перенести в мерную колбу на 250 мл и довести объем водой до метки.

Задача 2. Рассчитайте объем 5 М раствора ортофосфор-

ной кислоты, необходимый для приготовления 500 мл раствора с массовой долей этого вещества 30% и плотностью 1,18 г/мл объемом 500 мл.

Дано:
$C_{M1}(H_3PO_4)=5\text{ моль/л}$
$\omega_2(H_3PO_4)=30\%=0,3$
$\rho_1(\text{раствора})=1,18\text{ г/моль}$
$V_2(\text{раствора})=500\text{ мл}$
$V_1(\text{раствора})=?$

Решение:

Для второго раствора указана

$$\text{массовая доля: } \omega_2(H_3PO_4) = \frac{m(H_3PO_4)}{m_2(\text{раствора})}$$

Найдем

$$m_2(\text{раствора}) = V_2(\text{р-ра}) \cdot \rho_2(\text{р-ра}) = \\ = 500\text{ мл} \cdot 1,18\text{ г/мл} = 590\text{ г.}$$

Тогда $m(H_3PO_4) = m_2(\text{раствора}) \cdot \omega_2(H_3PO_4) = 590\text{ г} \cdot 0,3 = 177\text{ г.}$

Для первого раствора указана молярная концентрация:

$$C_{M1}(H_3PO_4) = \frac{v(H_3PO_4)}{V_1(\text{раствора})}$$

Для нахождения $V_1(\text{раствора})$ необходимо найти

$$v(H_3PO_4) = \frac{m(H_3PO_4)}{M(H_3PO_4)} = \frac{177\text{ г}}{98\text{ г/моль}} = 1,8\text{ моль}$$

$$\text{Следовательно, } V_1(\text{раствора}) = \frac{v_1(H_3PO_4)}{C_{M1}(H_3PO_4)} = \frac{1,8\text{ моль}}{5\text{ моль/л}} = 0,36\text{ л} \quad (360\text{ мл})$$

Таким образом, для приготовления 500 мл 30%-ного раствора H_3PO_4 нужно 360 мл 5М H_3PO_4 перенести в мерную колбу на 500 мл и довести объем водой до метки.

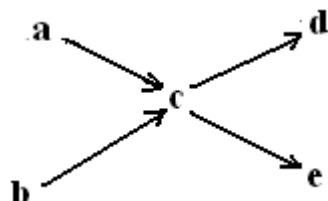
Правило смешения

Способ расчета, называемый правилом смешения, позволяет выяснить, в каком соотношении по массе нужно взять два

исходных раствора, чтобы при смешении получить третий раствор заданной концентрации.

Ограничение способа: концентрации растворов должны быть выражены только в массовых долях.

Методика расчета:



где a и b - массовые доли вещества в исходных растворах;

c - массовая доля вещества в растворе, который нужно приготовить

$$d = |b - c|$$

$$e = |a - c|$$

показывают, в каком массовом соотношении нужно взять исходные растворы, а именно:

d - доля раствора a

e - доля раствора b .

Задача 1. Рассчитайте объемы растворов азотной кислоты с массовой долей HNO_3 20% (плотность 1,115 г/мл) и 70% (плотность 1,415 г/мл), которые нужно смешать для приготовления 40%-ного раствора этого вещества (плотность 1,245 г/мл) массой 300 г.

Дано:

$$\omega_1(\text{HNO}_3) = 20\% = 0,2$$

$$\rho_1(\text{раствора}) = 1,115 \text{ г/мл}$$

$$\omega_2(\text{HNO}_3) = 70\% = 0,7$$

$$\rho_2(\text{раствора}) = 1,115 \text{ г/мл}$$

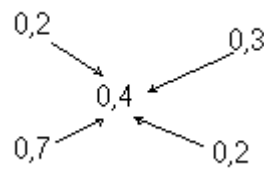
$$m_3(\text{раствора}) = 300 \text{ г}$$

$$\omega_3(\text{раствора}) = 40\% = 0,4$$

$$V_1(\text{раствора}) - ?$$

$$V_2(\text{раствора}) - ?$$

Решение:



Следовательно, в общей массе раствора (300 г) доля первого раствора (20%) составляет

$$\frac{0,3}{0,2 + 0,3} = 0,6$$

и доля второго раствора (70%)

составляет $\frac{0,2}{0,2 + 0,3} = 0,4$

$$\text{Отсюда } m_1(\text{раствора}) = 300 \text{ г} \cdot 0,6 = 180 \text{ г};$$

$$m_2(\text{раствора}) = 300 \text{ г} \cdot 0,4 = 120 \text{ г}.$$

По формуле (13) рассчитываем объемы растворов:

$$V_1(\text{раствора}) = \frac{180 \text{ г}}{1,115 \text{ г/мл}} = 161 \text{ мл}$$

$$V_2(\text{раствора}) = \frac{120 \text{ г}}{1,415 \text{ г/мл}} = 85 \text{ мл}$$

Таким образом, для получения 300 г раствора с массовой долей HNO_3 40% необходимо смешать 161 мл и 85 мл растворов с массовой долей HNO_3 20% и 70% соответственно.

Правило смешения также используют, если:

а) готовят раствор путем разбавления, т.е. смешивают раствор и воду. В этом случае вода рассматривается как один из исходных растворов с массовой долей растворенного вещества, равной 0;

б) растворяют кристаллогидрат в воде или растворе. В этом случае кристаллогидрат рассматривается как один из исходных растворов, массовую долю растворенного вещества в котором необходимо предварительно рассчитать. Например, массовая доля $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ в кристаллогидрате $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ равна:

$$\omega(\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3) = \frac{M(\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3)}{M(\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O})} = \frac{392 \text{ г / моль}}{716 \text{ г / моль}} = 0,548 \text{ (54,8\%)}$$

Пересчет концентраций

При работе с растворами у исследователя может возникнуть необходимость расчета массовой доли вещества в растворе, для которого известна молярная или нормальная концентрация, и наоборот. В этом случае, учитывая недостаток исходных данных, необходимо использовать допущение (дополнительное условие).

Алгоритм решения задачи:

1) Пусть:

а) $V(\text{раствора}) = 1 \text{ л}$ (если для раствора указана молярная или нормальная концентрация);

б) $m(\text{раствора}) = 100 \text{ г}$ (если для раствора указана массовая доля растворенного вещества).

2) Исходя из соответствующей разновидности концентрации указывается:

а) количество (моль) растворенного вещества с последующим переходом к массе;

б) масса (г) растворенного вещества с последующим переходом к количеству вещества.

3) Выполняется расчет требуемой разновидности концентрации.

Задача 1. Рассчитайте массовую долю NaOH в 5 М растворе этого вещества (плотность 1,185г/моль).

Дано:
$C_M(\text{NaOH})=5\text{ моль/л}$
$\rho(\text{раствора})=1,185\text{ г/мл}$
$\omega(\text{NaOH})=?$

Решение:

Пусть $V(\text{раствора}) = 1 \text{ л}$, тогда
 $\nu(\text{NaOH}) = 5 \text{ моль}$.

$$m(\text{NaOH}) = \nu(\text{NaOH}) \cdot M(\text{NaOH}) = 5 \text{ моль} \cdot 40 \text{ г/моль} = 200 \text{ г}.$$

Рассчитаем $\omega(\text{NaOH}) = \frac{m(\text{NaOH})}{m(\text{раствора})}$. Для этого (с учетом допущения) уточним $m(\text{раствора}) = V(\text{раствора}) \cdot \rho(\text{раствора})$

$$m(\text{раствора}) = 1000 \text{ мл} \cdot 1,185 \text{ г/мл} = 1185 \text{ г}.$$

$$\omega(\text{NaOH}) = \frac{200\text{г}}{1185\text{г}} = 0,169(16,9\%).$$

Следовательно, массовая доля NaOH в 5М растворе этого вещества составляет 16,9%.

Задача 2. Чему равна нормальная концентрация раствора с массовой долей H_2SO_4 60% и плотностью 1,50 г/мл.

Дано:
$\omega(\text{H}_2\text{SO}_4)=60\%$
$\rho(\text{раствора})=1,50\text{ г/мл}$
$C_{1/z}(\text{H}_2\text{SO}_4)-?$

Решение:

Пусть $m(\text{раствора}) = 100 \text{ г}$, тогда
 $m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 60 \text{ г}$.

$$v \frac{1}{z}(H_2SO_4) = \frac{m(H_2SO_4)}{M \frac{1}{z}(H_2SO_4)}.$$

По формуле (9)

$$M \frac{1}{z}(H_2SO_4) = \frac{M(H_2SO_4)}{2} = \frac{98 \text{ г / моль}}{2} = 49 \text{ г / моль}$$

$$\text{Тогда } v \frac{1}{z}(H_2SO_4) = \frac{60 \text{ г}}{49 \text{ г / моль}} = 1,2 \text{ моль}$$

$$\text{Рассчитаем } C \frac{1}{z}(H_2SO_4) = \frac{v \frac{1}{z}(H_2SO_4)}{V(\text{раствора})}.$$

Для этого (с учетом допущения) найдем

$$V(\text{раствора}) = \frac{m(\text{раствора})}{\rho(\text{раствора})} = \frac{100 \text{ г}}{1,50 \text{ г / мл}} = 66,7 \text{ мл} \quad (0,067 \text{ л})$$

$$\text{Отсюда } C \frac{1}{z}(H_2SO_4) = \frac{1,2 \text{ моль}}{0,067 \text{ л}} = 17,9 \text{ моль / л}.$$

Следовательно, нормальная концентрация раствора с массовой долей H_2SO_4 60% составляет 17,9 моль/л или 17,9М.

Контроль усвоения темы

1. Чему равна массовая доля FeCl_3 в растворе, насыщенном при 20°C , если его растворимость при данной температуре составляет 91,9 г. (Ответ: 47,9%).

2. В воде объемом 200 мл (плотность 1,0 г/мл) растворили аммиак объемом 67,2 л. Рассчитайте:

а) массовую долю NH_3 в полученном растворе;

б) молярную концентрацию полученного раствора, если его плотность 0,922 г/мл. (Ответ: а) 20,3%; б) 11 моль/л).

3. Рассчитайте массу хлорида кальция, необходимую для приготовления 7н раствора этого вещества объемом 300 мл.

(Ответ: 115,5 г).

4. Чему равна молярная концентрация раствора, полученного смешением NaOH массой 60 г с водой объемом 240 мл.

Плотность воды 1,0 г/мл; плотность полученного раствора 1,22 г/мл. (Ответ: 6,1 моль/л).

5. Какой объем раствора с массовой долей H_3PO_4 70% и плотностью 1,52 г/мл нужно взять для приготовления 4М раствора этого вещества объемом 2л? (Ответ: 736,8 мл).

6. Какой объем 10М H_2SO_4 нужно взять для приготовления 20%-ного раствора этого вещества (плотность 1,14 г/мл) объемом 500 мл? (Ответ: 120 мл).

7. Рассчитайте (по правилу смешения) объемы растворов с массовой долей HCl 10% (плотность 1,05 г/мл) и 30% (плотность 1,15 г/мл), которые необходимы для приготовления 25%-ного раствора HCl массой 200 г.

(Ответ: 48 мл раствора с массовой долей HCl 10% и 150 мл раствора с массовой долей HCl 30%).

8. Рассчитайте (по правилу смешения) объем раствора с массовой долей NaOH 40% (плотность 1,43 г/мл) и объем воды (плотность 1,0 г/мл), которые нужно взять для получения раствора с массовой долей NaOH 10% массой 400 г? (Ответ: NaOH 40% и 300 мл H₂O).

9. Какой объем концентрированного раствора соляной кислоты с массовой долей HCl 37% и плотностью 1,185 г/мл нужно взять для приготовления 2н раствора этого вещества объемом 250 мл? (Ответ: 42 мл).

9.10. Чему равна молярная концентрация раствора с массовой долей NaOH 40% (плотность раствора 1,43 г/мл).

(Ответ: 14,3 моль/л).

ГЛАВА 7. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

7.1. Основные понятия.

Окислительно-восстановительные потенциалы

Окислительно - восстановительными называют такие реакции, в которых происходит *изменение степени окисления* атомов химических элементов, входящих в состав реагирующих веществ.

Под *степенью окисления* понимают условный заряд атома химического элемента в соединении, вычисленный исходя из предположения, что в соединении все связи ионные.

При окислительно - восстановительных реакциях происходит одновременно два процесса - окисление и восстановление. Процесс *восстановления* связан с *присоединением электронов* отдельными атомами или группой атомов, сопровождается понижением степени окисления химического элемента. *Атомы, молекулы* или *ионы*, которые *присоединяют* электроны, называются **окислителями**.

Процесс *окисления* связан с *отдачей электронов* отдельными атомами или группой атомов, сопровождается повышением степени окисления химического элемента. *Атомы, молекулы* или *ионы*, которые *отдают* электроны, называются **восстановителями**. В окислительно - восстановительной реакции *окислитель восстанавливается, восстановитель – окисляется*.

Так как отдача электронов атомами окисляющего веществ-

ва всегда сопровождается одновременным их присоединением к атомам восстанавливающего вещества, то реакция окисления неотделима от реакции восстановления, и каждая из них составляет одну из двух неразрывно связанных сторон единого процесса окисления-восстановления.

Например, в результате взаимодействия алюминия с хлором $2\text{Al} + 3\text{Cl}_2 = 2\text{AlCl}_3$ происходит *окисление* алюминия (Al отдает электроны, он является *восстановителем*) и *восстановление* хлора (Cl_2 принимает электроны, он является *окислителем*).

При определении **степени окисления** химического элемента используют следующие положения:

- степень окисления химического элемента в *простом веществе* равна нулю. Например, степень окисления водорода, азота, кислорода, хлора, серы, кальция в соответствующих простых веществах H_2 , N_2 , O_2 , Cl_2 , S равна нулю.
- степень окисления кислорода в химических соединениях, как правило, равна -2 ; исключения составляют пероксиды: $\text{H}_2\text{O}_2^{(-1)}$, $\text{Na}_2\text{O}_2^{(-1)}$ и дифторид кислорода $\text{O}^{(+2)}\text{F}_2$.
- степень окисления водорода в соединениях, как правило, равна $+1$, исключения составляют гидриды активных металлов: $\text{NaH}^{(-1)}$, $\text{CaH}_2^{(-1)}$.
- алгебраическая сумма всех степеней окисления химических элементов в нейтральной молекуле

равна нулю, в сложном ионе – заряду иона.

Важнейшие окислители и восстановители

Важнейшими окислителями являются:

а) неметаллы, содержащие химические элементы с высокими значениями относительной электроотрицательности: галогены (F_2, Cl_2, Br_2, I_2), кислород;

б) сложные вещества – в первую очередь кислоты и соли, в которых центральный атом имеет *высшую степень окисления* ($HNO_3, H_2SO_4, HClO_3, KNO_3, KClO_3, KMnO_4, K_2Cr_2O_7$, и др.).

Важнейшими восстановителями являются:

а) простые вещества - металлы, в первую очередь активные; некоторые неметаллы (водород, углерод, кремний);

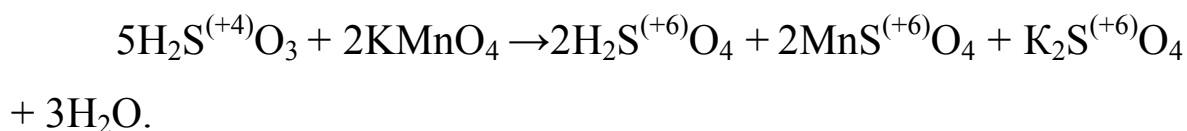
б) соединения, в которых имеется атом в *низшей степени окисления* ($H_2S, NH_3, HCl, KBr, KI, FeSO_4, SnCl_2$, и др.).

Вещества, содержащие атомы в промежуточной степени окисления, способны как повышать, так и понижать свою степень окисления, т.е. они могут выполнять роль как восстановителя, так и окислителя в зависимости от условий реакции и другого компонента реакции. О таких веществах говорят, что они обладают окислительно-восстановительной двойственностью.

Например, H_2SO_3 выступает в роли окислителя в реакции с H_2S :

$$2H_2S + H_2S^{(+4)}O_3 \rightarrow 3S^{(0)} + 3H_2O$$

В реакции с $KMnO_4$ эта кислота выступает уже в роли восстановителя:



Окислитель и восстановитель реагируют между собой в соответствии с величинами их окислительно-восстановительных эквивалентов.

Химический эквивалент окислителя или восстановителя

Эквивалентом окислителя или восстановителя называют такое его количество, которое отвечает одному присоединенному или отданному электрону в данной окислительно-восстановительной реакции. Для определения *молярной массы эквивалента окислителя* или *восстановителя* надо его молярную массу разделить на число электронов, присоединенных или отданных одной молекулой окислителя или восстановителя соответственно.. В математической форме связь молярной массы эквивалента окислителя или восстановителя ($M_{1/z}$) с его молярной массой (M) определяется отношением:

$$M_{1/z} (\text{вещества}) = M \cdot 1/z$$

где $z = 1, 2, 3 \dots$ - число электронов, отданных или принятых одной молекулой восстановителя или окислителя соответственно.

Окисление и восстановление выражают электронными уравнениями, в которых указывается изменение степени окисления восстановителя и окислителя, а также количество электронов, принятых окислителем и отданных восстановителем.

Пользуясь электронными уравнениями, можно легко подобрать стехиометрические коэффициенты в уравнениях многих сложных окислительно-восстановительных реакций. Определение стехиометрических коэффициентов в реакциях окисления – восстановления проводят двумя методами: методом электронного баланса и методом полуреакций.

Метод электронного баланса

В основе метода лежит правило электронного баланса: «число электронов, принятых окислителем, равно числу электронов, отданных восстановителем». В этом методе сущность окислительно-восстановительных процессов выражают электронными схемами. Порядок выполнения действий по **подбору стехиометрических коэффициентов для окислительно-восстановительной реакции:**

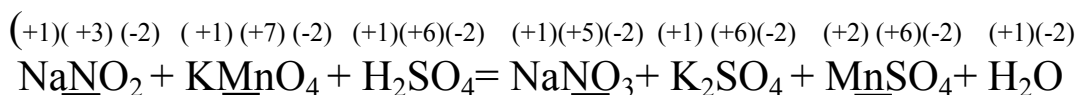
1. Записывают формулы реагентов и продуктов реакции в молекулярном виде.
2. Определяют степени окисления атомов, изменяющих ее в процессе окисления и восстановления.
3. По изменению степеней окисления устанавливают число электронов, отданных восстановителем, и число электронов, принятых окислителем, и составляют электронный баланс с учетом принципа равенства числа отдаваемых и принимаемых электронов.
4. Множители электронного баланса записывают в уравнение окислительно – восстановительной реакции как ос-

новые стехиометрические коэффициенты.

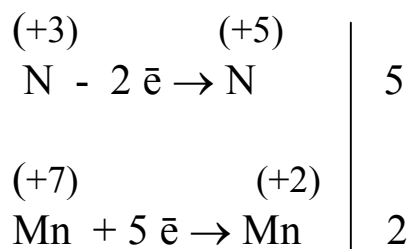
5. Подбирают стехиометрические коэффициенты остальных участников реакции в последовательности:

- a) уравнивают атомы металлов с постоянной степенью окисления;
- b) уравнивают кислотные остатки (если реакция протекает в кислой среде);
- c) уравнивают атомы водорода.

Например, для реакции:



из подчеркнутых в уравнении химических элементов видно, что атом азота в NaNO_2 , имея степень окисления (+3), отдает 2 \bar{e} и переходит в азот в степени окисления (+5) в NaNO_3 . Атом марганца, имея степень окисления (+7) в KMnO_4 , принимает 5 \bar{e} и переходит в атом марганца в степени окисления (+2) в MnSO_4 . Электронные схемы имеют вид:



Цифры 5 и 2 – множители, которые уравнивают число принятых и отданных электронов в данной реакции и являются коэффициентами при формулах восстановителя (NaNO_2) и окислителя (KMnO_4). Подставив коэффициент **2** в левой части перед NaNO_2 и в правой части перед NaNO_3 ; коэффициент **7** в

левой части перед KMnO_4 и в правой части перед MnSO_4 уравнения реакции и, учитывая, что на связь с ионами K^+ и Mn^{2+} расходуется 3 моль H_2SO_4 , получают уравнение:

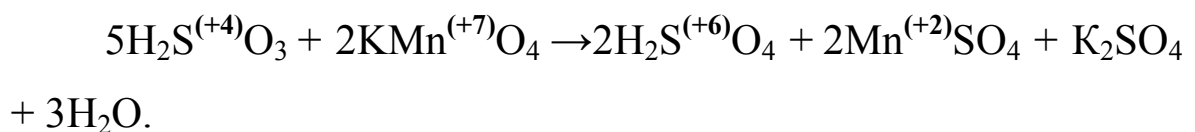


Далее отмечают, что процесс отдачи электронов – процесс окисления, NaNO_2 – восстановитель; процесс присоединения электронов – процесс восстановления, KMnO_4 – окислитель.

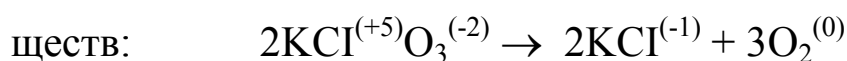
Типы окислительно-восстановительных реакций

Различают три типа окислительно-восстановительных реакций.

- **Межмолекулярное** окисление-восстановление. Это реакции, в которых изменяют степень окисления атомы разных химических элементов, входящие в состав *различных молекул* (окислитель и восстановитель являются разными веществами). Например:



- **Внутримолекулярное** окисление-восстановление. Это реакции, в которых изменяют степень окисления атомы различных химических элементов, входящие в состав одной и той же молекулы. Чаще всего этот тип реакций соответствует термическому разложению сложных веществ:



- **Диспропорционирование.** Это реакции, в которых

изменяют степени окисления атомы одного и того же химического элемента, входящие в состав одной и той же молекулы. Степень окисления этого элемента и повышается, и понижается:



Окислительно-восстановительные потенциалы

Направление и эффективность протекания окислительно-восстановительных реакций в водных растворах определяются значениями *окислительно-восстановительных потенциалов* соответствующих окислительно-восстановительных систем.

Величины окислительно-восстановительных потенциалов являются количественной характеристикой окислительной и восстановительной активности вещества в растворе. *Высокое* значение окислительно-восстановительного потенциала характеризует *окислительную* способность системы. *Низкое* значение величины окислительно-восстановительного потенциала позволяет прогнозировать высокую *восстановительную* активность данной среды.

Величина и знак окислительно-восстановительного потенциала определяются экспериментально; зависят, прежде всего, от температуры, соотношения активностей окисленной и восстановленной форм.

В настоящее время не существует методов, с помощью которых можно было бы измерить или рассчитать абсолютное значение электродного потенциала. Можно лишь измерить от-

носительную величину электродного потенциала, сравнив его с потенциалом электрода, выбранного в качестве эталона. Электрод, относительно которого производится измерение потенциала, называется *электродом сравнения*.

В качестве такого электрода (электрода сравнения) часто используют водородный электрод в стандартных условиях. Он состоит из платиновой пластинки, покрытой платиновой чернью - электрохимическим путем осажденной платиной, насыщенной водородом. Электрод погружен в водный раствор серной кислоты с активностью ионов H^+ , равной 1 моль/л и омывается струей газообразного водорода под давлением 1 атм. Величину потенциала такого электрода условно принимают за ноль.

Кроме водородного электрода, в качестве электродов сравнения используют хлорсеребряный, каломельный и некоторые другие. Можно перейти от одной шкалы потенциалов к другой. Например, стандартный потенциал цинкового электрода по водородной шкале равен $-0,76$ В, а потенциал хлорсеребряного электрода $+0,22$ В (по той же шкале). Следовательно, потенциал цинкового электрода по шкале хлорсеребряного электрода будет равен: $-0,76 - 0,22 = -0,98$ В.

Электродный процесс, происходящий на водородном электроде: $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$. Потенциал водородного электрода воспроизводится с высокой точностью, поэтому водородный электрод и принят в качестве эталона при создании шкалы электродных потенциалов. Составляются гальванические пары

из двух электродов (один из электродов – водородный), измеряемые потенциалы электродов, отдающие электроны водородному электроду, будут иметь знак «минус», а принимающие электроны от водородного электрода будут иметь знак «плюс». Процессы на электродах сопровождаются химическими реакциями окисления и восстановления с перераспределением энергии в системе. Окислитель принимает энергию от восстановителя и восстанавливается в соответствии с энергетической схемой:

$$E_{ок} + \Delta E_{восст} \rightleftharpoons E_{red}$$

которая также является выражением закона сохранения энергии, где $E_{ок}$ – исходная «энергия» вещества, являющегося окислителем, $\Delta E_{восст}$ – изменение энергии восстановителя, E_{red} – «энергия» восстановленного окислителя.

Существуют системы, в которых и окисленная и восстановленная формы находятся в растворе. При этом происходит обмен электронами между инертным электродом и ионами раствора. Примером служат редокс-электроды (окислительно-восстановительные) $Fe^{2+}, Fe^{3+} | Pt$; $Sn^{2+}, Sn^{4+} | Pt$.

Изменение *свободной энергии* (ΔG) при химической реакции определяет электродвижущую силу (ЭДС) гальванического элемента:

$$\varepsilon = -\Delta G/nF,$$

где ΔG – изменение свободной энергии Гиббса,

n – число электронов, участвующих в реакции;

F – постоянная Фарадея; ε – электродвижущая сила.

Известно, что реакция (при стандартных условиях) возможна, если $\Delta G < 0$, следовательно, **ЭДС должна быть положительной величиной** для того, чтобы электрохимическая реакция протекала самопроизвольно:

$$\varepsilon = \Delta E = E_{\text{ок}} - E_{\text{восст}}$$

Следовательно, ЭДС гальванического элемента, составленного из любой пары электродов, можно вычислить исходя из значений окислительно-восстановительных потенциалов, а именно

из потенциала катода вычитается потенциал анода (в гальваническом элементе катодом является положительный электрод, анодом – отрицательный).

Если экспериментально определить два значения ЭДС изучаемой реакции – E_1 и E_2 – хотя бы при двух температурах T_1 и T_2 , то, составив систему из двух уравнений:

$$\Delta H - T_1 \Delta S = -n \Delta E_1 F$$

$$\Delta H - T_2 \Delta S = -n \Delta E_2 F$$

можно просто вычислить термодинамические характеристики – *энтальпию* (H) и *энтропию* (S) реакции в данном интервале температур.

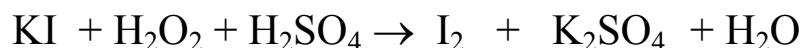
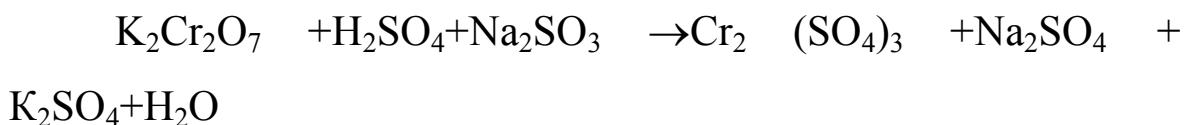
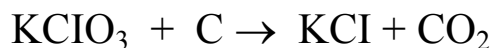
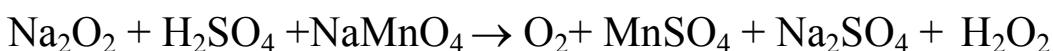
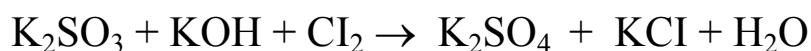
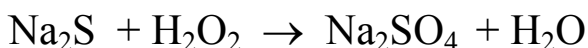
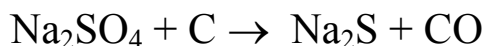
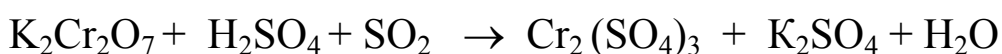
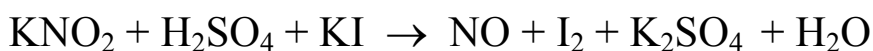
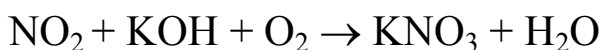
Взаимосвязь ЭДС и константы равновесия окислительно-восстановительной реакции определяется уравнением:

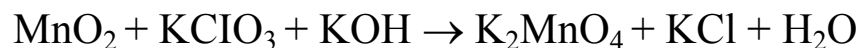
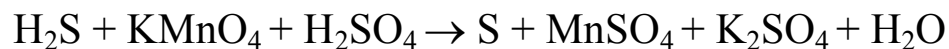
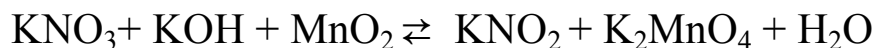
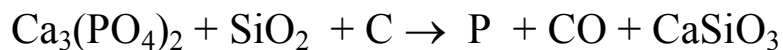
$$\Delta G = -RT \ln K = -nF\varepsilon .$$

Контроль усвоения темы

1. Среди соединений: хлорид железа (II), хлорид железа (III), металлическое железо; сероводород, сульфит натрия, серная кислота – указать восстановители, окислители и соединения с окислительно-восстановительной двойственностью.

2. Назвать типы окислительно – восстановительных реакций. Методом электронного баланса подобрать стехиометрические коэффициенты в схемах уравнений межмолекулярных окислительно – восстановительных реакций. Указать в них окислитель, восстановитель и среду протекания реакции:

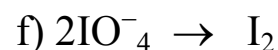
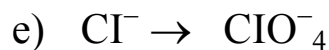
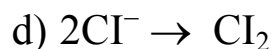
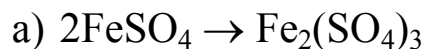




3. Методом электронного баланса определить стехиометрические коэффициенты в окислительно – восстановительных реакциях диспропорционирования. Указать окислитель, восстановитель и среду:



4. Обоснуйте, какой процесс - окисление или восстановление - происходит в превращениях веществ:



7.2. Взаимодействие кислот с металлами

Общие положения

Процессы взаимодействия кислот с металлами отличаются разнообразием продуктов взаимодействия, что вызывает сложности в изучении и прогнозировании результатов этих процессов. С другой стороны, система металл — кислота является одной из наиболее важных в практическом отношении и, следовательно, необходимо овладение хотя бы минимальным уровнем знаний в этой области для принципиальной оценки возможности, эффективности и результатов взаимодействия в указанных системах.

Сложность процессов взаимодействия кислот с металлами обусловлена как различием в свойствах кислот, так и различием в свойствах металлов.

Химическая активность металлов изменяется в очень широких пределах: от свойств щелочных и щелочноземельных, которые нельзя хранить на воздухе, так как они активно реагируют с кислородом воздуха и парами воды, и до благородных, вступающих в реакции с очень ограниченным количеством других веществ в жестких условиях. Отсюда следует, что обсуждение свойств металлов, в частности взаимодействие их с кислотами, можно выполнять лишь с учетом химической активности. Для реакций *в водных растворах* химическая активность определяется положением металла в *электрохимическом ряду напряжений металлов* или, точнее, ряду стандартных электродных потенциалов металлов:

Чем левее расположен металл в ряду напряжений, тем больше его химическая активность (восстановительная способность), когда он взят в виде простого вещества.

В сокращенном виде электрохимический ряд напряжений металлов, который также, по понятным причинам, называют *рядом активности металлов*, имеет вид:

Li, K, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Be, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Co, Ni, Sn, Pb, (H₂), Bi, Cu, Hg, Ag, Pt, Au

Условно в ряду активности металлов можно выделить три области:

- 2) наиболее активные металлы (щелочные и щелочноземельные), стоящие в ряду активности до Mg;
- 3) умеренно активные — от Mg до Cu;
- 4) малоактивные — стоящие в ряду активности начиная с Cu .

Схематически ряд активности можно изобразить так:

активные Mg умеренно активные Cu малоактивные

Присутствие в ряду активности металлов символа неметалла H₂ необходимо при обсуждении процессов взаимодействия металлов с водой и кислотами. Левее H₂ расположены металлы, имеющие отрицательные значения стандартных электродных потенциалов и, следовательно, способные восстанавливать водород из воды и кислот; правее расположены металлы с положительными значениями стандартных электродных потенциалов, которые не могут быть окислены ионами водорода воды и кислот.

Таким образом, дифференцированный подход к обсуждению химического поведения металлов при взаимодействии с кислотами вполне очевиден.

Для того, чтобы выявить на принципиальном уровне различие в поведении кислот при взаимодействии с металлами, необходимо осмыслить следующие положения:

1) реакция взаимодействия металла и кислоты — окислительно-восстановительная; металл (в виде простого вещества) может быть только восстановителем. Отсюда следует очень важный вывод:

***Любая кислота по отношению к металлу
является окислителем***

2) В качестве окислителя в составе кислоты могут выступать:

а) катион (ион водорода H^+)

б) анион за счет атома элемента в положительной степени окисления, образующего кислоту.

Назовем кислоты, соответствующие варианту «а», то есть обладающие *слабо выраженными окислительными свойствами, кислотами I группы*; кислоты, соответствующие варианту «б», то есть с *ярко выраженными окислительными свойствами, кислотами II группы*.

3) С учетом величин стандартных электродных потенциалов **кислоты I группы** могут окислять лишь металлы, стоящие в ряду активности до H_2 . При этом единственным продуктом восстановления является газообразный водород.

5) **Кислоты II группы** могут окислять как активные, так и малоактивные (стоящие в ряду активности начиная с Cu) металлы; при этом происходит восстановление атомов элемента, образующего кислоту.

6) Металлы, на которые не действует ни одна из индивидуальных кислот, могут взаимодействовать с «царской водкой» — смесью концентрированных азотной и соляной кислот в соотношении 1:3. В этом случае играют роль не только процессы окисления, но и комплексообразования.

7) В любом обсуждении, как правило, допускается тот или иной уровень обобщения, упрощения ситуации. В данном вопросе упрощение неизбежно по следующим направлениям:

- ❖ теоретически возможное протекание процесса на практике осложняется образованием на поверхности металла продуктов, препятствующих дальнейшему взаимодействию. Так, в соответствии с положением в ряду активности свинец способен взаимодействовать с разбавленной серной кислотой. Но поскольку образующийся в процессе реакции $PbSO_4$ образует на поверхности металла нерастворимый защитный слой, свинец практически не растворяется в указанной кислоте. Примерно по той же схеме происходит пассивация некоторых металлов в концентрированных азотной и серной кислотах;
- ❖ при взаимодействии металлов с кислотами II группы обычно образуется несколько продуктов восстанов-

ления, и в реакции указывается тот продукт, который преобладает в смеси;

- ❖ состав продуктов восстановления при взаимодействии металлов с кислотами II группы существенно зависит не только от активности металла, но и от концентрации кислоты, температуры. Невозможность точного учета всех этих факторов в совокупности и во всем интервале их изменения также вынуждает к использованию упрощений при написании соответствующих уравнений реакций.

Взаимодействие с металлами кислот, обладающих слабо выраженными окислительными свойствами

К кислотам I группы, где окислитель - ионы водорода H^+ , относится большинство известных кислот:

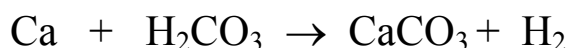
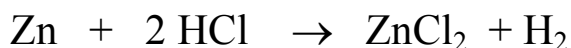
1) прежде всего, к ним относятся *бескислородные* кислоты, в которых анион представляет собой атом неметалла в отрицательной степени окисления (HCl , HBr , HI , H_2S и другие). Анион заведомо не может проявлять окислительных свойств. Более того, при взаимодействии с окислителями эти кислоты за счет аниона могут проявлять себя в роли восстановителей. В реакциях с металлами окислительное действие можно ожидать лишь от ионов водорода.

2) кислородсодержащие кислоты, в составе кото-

рых атом неметалла, образующего кислоту, находится в положительной степени окисления, не являющейся максимальной (HNO_2 , H_2SO_3 , ...). В определенных ситуациях эти кислоты также могут проявлять восстановительные свойства за счет аниона кислоты. По отношению к металлам окисление может происходить лишь за счет ионов водорода.

3) кислородсодержащие кислоты, в которых атом элемента, образующего кислоту, находится в максимальной положительной степени окисления, но поскольку значение относительной электроотрицательности атома этого элемента сравнительно невелико, атом не проявляет ярко выраженной склонности к понижению степени окисления (H_3PO_4 , H_2CO_3 , H_2SiO_3 , H_3AsO_4 , ...), и в роли окислителя по отношению к металлам по-прежнему выступают ионы H^+ . К кислотам I группы относится также H_2SO_4 разб.

Как уже указывалось, кислоты I группы могут взаимодействовать лишь с активными металлами (стоящими в ряду активности до Cu), так как лишь по отношению к активным металлам, легко отдающим валентные электроны, может быть реализована окислительная способность ионов водорода H^+ :



Взаимодействие с металлами кислот, обладающих ярко выраженными окислительными свойствами

К кислотам II группы относятся некоторые кислородсодержащие кислоты, образованные атомами элементов с высокими значениями величин относительной электроотрицательности в состоянии максимальной положительной степени окисления. Наиболее важными из них являются **HNO_3 любой концентрации и H_2SO_4 конц.** Явная склонность атомов азота (в максимальной положительной степени окисления +5) и атомов серы (в максимальной положительной степени окисления +6) к понижению степени окисления приводит к тому, что, во-первых, в процессах окисления металлов именно они выступают в роли окислителей, и, во-вторых, их окислительная способность существенно выше, чем у ионов водорода.

Именно поэтому кислоты II группы могут окислять не только активные металлы, стоящие в ряду активности до водорода, но и многие из малоактивных, за исключением благородных и некоторых других.

Можно предположить, что отсутствие ярко выраженных окислительных свойств у разбавленной H_2SO_4 (в отличие от разбавленной HNO_3) связано с меньшим значением величины относительной электроотрицательности атомов серы по сравнению с атомами азота. При этом, однако, необходимо помнить о неизбежности упрощений в подобных рассуждениях, так как реально окислительная способность соединений зависит от

многих факторов и реализуется в различных механизмах. Достаточно вспомнить, что окислительная способность хлорсодержащих кислот увеличивается в ряду HClO_4 , HClO_3 , HClO_2 , HClO , то есть по мере уменьшения степени окисления хлора в соединениях (в связи с уменьшением устойчивости этих соединений).

Продукты восстановления серы (+6), входящей в состав H_2SO_4 конц. и азота (+5), входящего в состав HNO_3 , при взаимодействии этих кислот с металлами определяются рядом факторов:

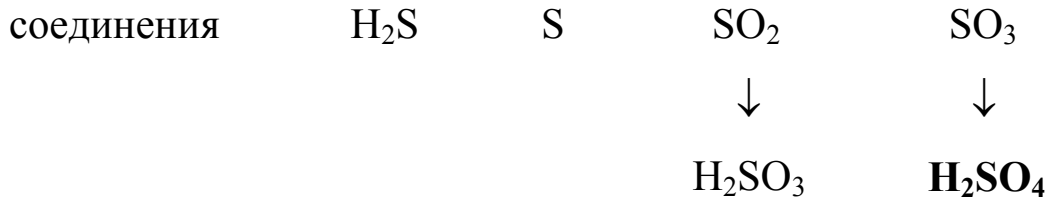
- активностью металла;
- концентрацией кислоты;
- температурой;
- некоторыми иными условиями, например,

наличием примесей в металле, состоянием его поверхности и другими особенностями процесса.

Взаимодействие металлов с концентрированной серной кислотой

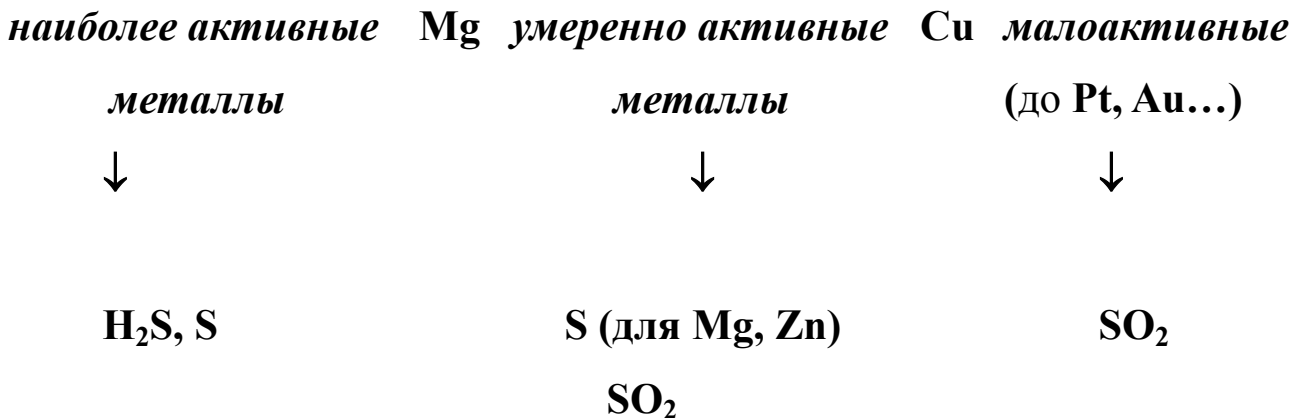
Исходя из строения внешнего электронного слоя атома серы, можно ожидать проявления атомом серы следующих степеней окисления и образования важнейших соединений, соответствующих этим степеням окисления:

степень	-2	0	+4	+6
окисления				
Важнейшие				



Максимальная степень окисления атома серы (+6) реализована в серной кислоте, и при взаимодействии с металлами, как уже обсуждалось, происходит понижение степени окисления атома серы с образованием диоксида серы SO_2 , элементной серы S или сероводорода H_2S . Логично предположить, что глубина восстановления серы будет зависеть, в первую очередь, от активности металла, то есть от того, насколько охотно атом металла отдает свои валентные электроны атому серы.

Результат этого окислительно-восстановительного взаимодействия можно представить схемой, в которой прослеживается взаимосвязь между активностью металла и продуктом восстановления концентрированной серной кислоты. Необходимость упрощений и обобщений в подобного рода рассуждениях обоснована выше.



С большинством малоактивных и умеренно активных металлов концентрированная H_2SO_4 реагирует только при нагревании. Холодная концентрированная серная кислота пассивирует железо, поэтому ее перевозят в железной таре. *Пассивацией* называется процесс образования тонкой оксидной (или иного состава) пленки на поверхности металла, которая препятствует процессу дальнейшего взаимодействия металла с кислотой.

Проиллюстрируем схему конкретными примерами, а именно прогнозируем результат взаимодействия концентрированной серной кислоты с медью (малоактивный металл), кальцием (щелочноземельный металл, то есть относится к числу наиболее активных) и цинком (металл средней активности).

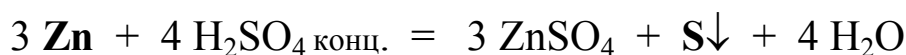


При взаимодействии с цинком серная кислота восстанавливается тем сильнее, чем больше температура:

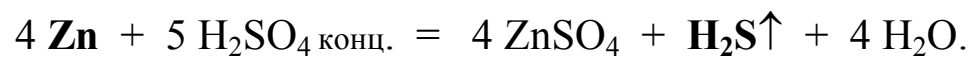
а) при небольшом нагревании



б) при более высоких температурах



в) в условиях еще больших температур



Взаимодействие металлов с азотной кислотой

Возможные степени окисления азота в соединениях изменяются в интервале от -3 до $+5$. Важнейшими водородными и кислородными соединениями, соответствующими этим степеням окисления, являются:

степень	-3	0	$+1$	$+2$	$+3$	$+4$	$+5$
окисления							
Важнейшие соединения	H_3N	N_2	N_2O	NO	N_2O_3	NO_2	N_2O_5
					↓		↓
					HNO_2		HNO_3

Азотная кислота при взаимодействии с металлами может восстанавливаться как незначительно (до «бурого газа» NO_2), так и до соединений, отвечающих более глубокому восстановлению (NO , «веселящий газ» N_2O , N_2) вплоть до аммиака NH_3 , который в растворе HNO_3 образует нитрат аммония NH_4NO_3 .

Результат восстановления азотной кислоты зависит в очень значительной степени не только от активности металла, но и от концентрации азотной кислоты. При этом нужно учитывать, что при взаимодействии с одним и тем же металлом **разбавленная азотная кислота восстанавливается сильнее, чем концентрированная**. Это объясняется тем, что в концентрированной азотной кислоте продукт восстановления вновь окисляется, как правило, до NO_2 . Чем больше разбавлена ки-

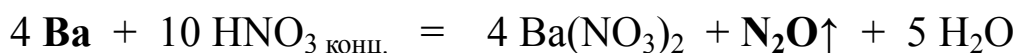
слота, тем ниже степень окисления азота в выделяющемся газообразном продукте.

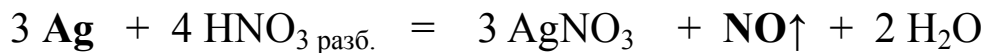
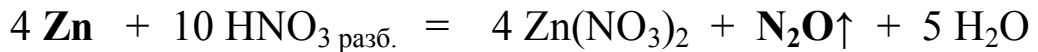
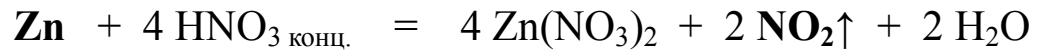
Также необходимо помнить, что реально выделяется смесь продуктов восстановления, поэтому в приведенной ниже схеме будем указывать лишь тот продукт, который преобладает в смеси.

Металлы:	<i>наиболее активные</i>	Mg	<i>умеренно активные</i>	Cu	<i>малоактивные (до Pt, Au...)</i>
	↓		↓		↓
HNO₃ конц.	N₂O		NO₂		NO₂
HNO₃ разб.	NH₃ (NH₄NO₃)		N₂O (или N₂)		NO

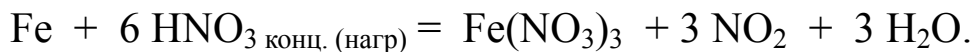
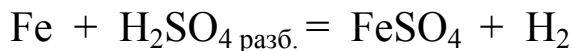
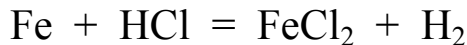
На холоду и при обычной температуре концентрированная HNO₃ не действует на Fe, Co, Ni, Cr, Al, а также на нержавеющие стали вследствие пассивации. Однако при нагревании HNO₃ конц. взаимодействует с этими металлами, образуя соль, воду и NO₂.

Приведем некоторые примеры реакций взаимодействия азотной кислоты различной концентрации с металлами: барием (щелочноземельный металл), цинком (металл средней активности) и серебром (малоактивный металл).





Если металл способен растворяться в кислотах как I, так и II групп и при этом проявляет переменную степень окисления, то, что вполне очевидно, в растворах кислот с более выраженными окислительными свойствами степень окисления металла будет выше:



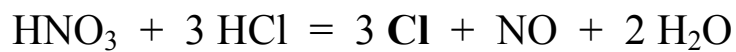
Взаимодействие металлов с «царской водкой»

«Царской водкой» называют смесь концентрированных азотной и соляной кислот в соотношении 1:3 по объему. Указанная смесь кислот растворяет благородные металлы (золото и

металлы платиновой группы), которые не могут быть окислены ни одной из индивидуальных кислот.

Повышенная окислительная способность «царской водки» обусловлена особенностями процесса взаимодействия кислот с металлами:

1) при взаимодействии азотной и соляной кислот выделяется **атомарный** хлор, обладающий ярко выраженными окислительными свойствами:

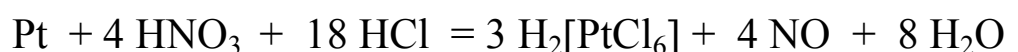


Следовательно, окислительное воздействие на металлы смеси соляной и азотной кислот оказывается более эффективным, нежели индивидуальной азотной кислоты.

2) процесс перехода металлов в раствор становится термодинамически возможным благодаря образованию в растворе **комплексных** соединений в условиях заведомо обусловленного избытка соляной кислоты: $[\text{AuCl}_4]^-$, $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ и др.:



Таким образом, суммарные уравнения окисления важнейших благородных металлов «царской водкой» имеют вид:



Контроль усвоения темы

1. Реакция взаимодействия металла с кислотой протекает без изменения степени окисления атомов элементов, входящих в состав реагирующих веществ, или является окислительно-восстановительной? Ответ обоснуйте.

2. Почему кислота по отношению к металлу может выступать только в роли окислителя?

3. В чем принципиальная разница в окисляющем воздействии на металл кислот I и II групп? Какие из них являются более сильными окислителями?

4. Какие металлы могут быть окислены кислотами I группы? Какой газ при этом выделяется?

5. Какие металлы могут быть окислены кислотами II группы? Может ли при этом выделяться водород?

6. Что такое пассивация металлов? На поверхности каких металлов на холоду образуется защитная пленка в концентрированных серной и азотной кислотах? Сохраняется ли эта пленка при нагревании кислот?

7. Какие металлы не растворяются ни в одной из индиви-

дуальных кислот?

8. В чем причина повышенной окислительной активности «царской водки», позволяющей растворять благородные металлы?

9. Дописать правые части уравнений, подобрать стехиометрические коэффициенты:



7.3. Электролиз

Электролиз – окислительно-восстановительный процесс, протекающий на электродах при прохождении постоянного электрического тока через расплав или раствор электролита. При этом происходит разложение расплавленного вещества в случае расплавов; растворенного вещества или воды в случае растворов. Таким образом, электролиз означает: «лизис» - разложение, «электро» - электрическим током.

Важно понимать: **окислительное и восстановительное действие электрического тока во много раз сильнее действия химических восстановителей и окислителей.**

Механизм электролиза

Электролиз осуществляется в специальной емкости, называемой *электролитической ванной* или *электролизером*. Электролитическую ванну заполняют раствором или расплавом электролита (соли, кислоты, основания, оксида) и погружат в нее две токопроводящие пластины (электроды), изготовленные из инертного по отношению к электролиту и продуктам электролиза материала.

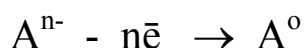
- электрод, подключенный к положительной клемме, называется *анодом*;

- электрод, подключенный к отрицательной клемме, называется *катодом*.

Между катодом и анодом устанавливают полупроницаемую перегородку, пропускающую ионы, но не пропускающую молекулы, чтобы продукты электролиза не взаимодействовали между собой.

При наложении разности потенциалов отрицательно заряженные ионы (*анионы*) направляются к аноду, положительно заряженные ионы (*катионы*) направляются к катоду вследствие притяжения разноименных зарядов.

На *аноде* происходит процесс *окисления анионов* (A^{n-} , OH^- или молекул H_2O):



На *катоде* происходит процесс *восстановления катионов* (Me^{n+} , H^+ и (или) молекул H_2O):



Электролиз расплавов электролитов

Трудностью реализации электролиза расплавов является высокая температура, необходимая для получения расплава. В остальном электролиз расплава несложен: с момента подачи напряжения на электродах протекают процессы окисления и восстановления ионов, образовавшихся при плавлении электролита. Эти процессы не зависят от материала электродов и природы ионов. Если в расплаве находится смесь различных электролитов, то порядок их разрядки на электродах определяется их электродными потенциалами φ^0 в данных условиях:

- анионы окисляются на аноде в порядке возрастания электродного потенциала φ^0 ;
- катионы восстанавливаются на катоде в порядке убывания электродного потенциала φ^0 .

Электролиз растворов электролитов

Электролиз растворов электролитов протекает сложнее, чем электролиз расплавов, поскольку:

- в этом случае необходимо учитывать возможность участия в процессах электролиза молекул воды;
- характер образующихся продуктов в значительной степени зависит от материала электродов, природы ионов, температуры, концентрации раствора, рН среды, силы тока. Особенно большое влияние оказывает материал, из которого изготовлен анод.

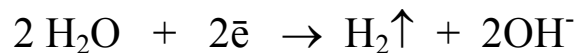
Процессы на катоде

Не зависят от материала катода, а зависят от положения металла в ряду напряжений, а именно:

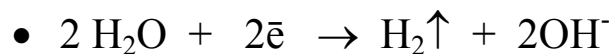
- в первую очередь восстанавливаются катионы малоактивных металлов, расположенных в ряду напряжений после H_2 :



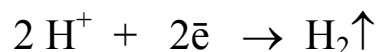
- катионы металлов средней активности стоящие в ряду напряжений между Al и H_2 , восстанавливаются совместно с молекулами H_2O и на катоде одновременно протекают два процесса:



- катионы активных металлов от Li до Al (включительно) при электролизе водных растворов не восстанавливаются. На катоде в этом случае восстанавливаются молекулы H_2O :



- При электролизе растворов кислот на катоде восстанавливаются ионы H^+ :



Катионы после восстановления до нейтральных атомов обычно осаждаются на катоде в виде тонкой пленки. Это используют в гальванотехнике для нанесения покрытий одних металлов на другие с целью защиты их от коррозии, а также в

ювелирном деле (золочение, серебрение, хромирование).

Процессы на аноде

Зависят от материала анода и природы анионов:

<i>Анод нерастворимый (инертный)</i>	
<p>Анионы бескислородных кислот I^-, Br^-, S^-, Cl^- окисляются</p> $A^{m-} - m\bar{e} \rightarrow A^0$	<p>Анионы оксокислот SO_4^{2-}, NO_3^-, CO_3^{2-}, PO_4^{3-}</p> <p>Окисляются молекулы H_2O</p> $2H_2O - 4\bar{e} \rightarrow O_2 + 4H^+$
<p>Анионы OH^-</p> <p>Окисляются только при электролизе растворов щелочей</p> $4OH^- - 4\bar{e} \rightarrow O_2 + 2H_2O$	<p>Анионы F^-</p> <p>Окисляются молекулы H_2O</p> $2H_2O - 4\bar{e} \rightarrow O_2 + 4H^+$
<i>Анод растворимый (активный)</i>	
<p>- может быть изготовлен из Cu, Ag, Zn, Ni, Fe и других металлов (кроме Pt, Au)</p>	
<p>Анионы не окисляются. Идет окисление атомов металла анода</p> $Me^0 - n\bar{e} \rightarrow Me^{n+}$ <p>Катионы Me^{n+} переходят в раствор. Масса анода уменьшается.</p>	

Количественные расчеты

Количественные расчеты выполняют в соответствии с **законами Фарадея:**

1. Масса веществ, выделившихся на электродах, прямо

пропорциональны количеству электричества, прошедшему через раствор или расплав электролита.

2. Одинаковые количества электричества выделяют на электродах количества веществ, прямо пропорциональные их химическим эквивалентам.

Масса металла m в граммах, осаждающаяся на катоде, может быть вычислена по формуле:

$$m = \frac{\mathcal{E} \cdot I \cdot t}{F} = \frac{\mathcal{E} \cdot q}{F}$$

где m масса вещества, окисленного или восстановленного на электроде, г

\mathcal{E} – молярная масса эквивалента вещества, г/моль;

F – число Фарадея ($F=96500$);

I – сила тока, А;

t – продолжительность электролиза, с;

q – количество электричества, прошедшее через электролит, А·с.

Решение типовых задач

Задача 1. Какие реакции будут протекать на электродах при электролизе водного раствора сульфата меди (II) с медным анодом?

Решение:

На катоде происходит восстановление катионов меди (II), так как $E_0(\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}) = +0,34 \text{ В}$



Так как анод изготовлен из меди (растворимый), анодный процесс будет связан с окислением металла:



Таким образом, в результате электролиза медь растворяется на аноде, но такое же количество меди выделяется на катоде. Суммарное уравнение реакции в таком случае написать нельзя.

Пример.11.2. Сколько меди выделится на катоде при электролизе раствора CuSO_4 в течении 1 часа? Сила тока 4 А

Решение:

В соответствии с законами Фарадея для электролиза:

$$m = \frac{\mathcal{E} * I * t}{F}$$

Подставляя численные значения с учётом того, что молярная масса эквивалента меди в CuSO_4 равна:

$$\mathcal{E} = \frac{63,5}{2} = 31,45 \text{ г / моль}$$

$$m = \frac{\mathcal{E} * I * t}{F} = \frac{31,45 * 4 * 60 * 60}{96500} = 4,73 \text{ г}$$

Ответ: 7,73 г.

Контроль усвоения темы

1. Какие продукты образуются на катоде и аноде при электролизе расплава NaCl ? Напишите схемы окислительно-восстановительных процессов, протекающих на катоде и аноде и суммарное уравнение электролиза в молекулярной форме.
2. В каком случае электролиз соли сводится к разложению соли на водород и кислород?
3. Какие продукты образуются на катоде и аноде при электролизе раствора ZnSO_4 ? Напишите схемы окислительно-восстановительных процессов, протекающих на катоде и аноде и суммарное уравнение электролиза в молекулярной форме.
4. Все ли соли плавятся без разложения? Можно ли подвергнуть электролизу соль, которая разлагается при нагревании?
5. Какие продукты образуются на катоде и аноде при электролизе раствора KOH ? Напишите схемы окислительно-восстановительных процессов, протекающих на катоде и аноде и суммарное уравнение электролиза в молекулярной форме.

7.4. Коррозия металлов

Коррозия – это самопроизвольный окислительно-восстановительный процесс, протекающий на границе раздела фаз. Она может протекать в газах, в воздухе, в воде и растворах электролитов, в органических растворителях. Металлы в этих случаях окисляются, а вещества, с которыми они взаимодействуют, восстанавливаются.

Основные виды коррозии металлов определяются характером разрушения: 1) сплошная (равномерная и неравномерная) – разрушение охватывает всю поверхность металла; 2) местная – поражения локальны, большая часть поверхности не затронута – может иметь вид пятен, точек, питтингов (углубление точек); 3) интеркристаллитная (межкристаллитная) – коррозия продвигается вглубь по границе зерен металла; 4) транскристаллитная – рассекает металл трещиной через зерна; 5) избирательная (селективная) – в сплаве разрушается один компонент, например обесцинкование латуни; 6) подповерхностная – коррозия, начавшись с поверхности, в дальнейшем поражает подповерхностные слои металла.

По механизму протекания коррозионного разрушения различают два типа коррозии – химическую и электрохимическую.

Химическая коррозия

Химической коррозией называют разрушение металла окислением его в окружающей среде без возникновения элек-

трического тока в системе.

В этом случае происходит взаимодействие металла с составными частями среды – с газами и неэлектролитами.

Большой вред приносит так называемая *газовая коррозия*, т.е. окисление металлов кислородом воздуха. Скорость окисления многих металлов сильно возрастает при повышенных температурах. Так, на железе уже при 250-300 °С появляется видимая пленка оксидов. При 600 °С и выше поверхность металла покрывается слоем окалины, состоящей из оксидов железа различной степени окисления: FeO, Fe₃O₄, Fe₂O₃. Окалина не защищает железо от дальнейшего окисления, т.к. не препятствует проникновению кислорода к металлу, поскольку содержит трещины и поры. Поэтому при нагревании железа выше 800 °С скорость окисления его очень быстро растет.

У некоторых металлов соприкосновение с кислородом воздуха сильно замедляет процесс коррозии. Это происходит потому, что на поверхности металла образуется так называемая защитная *оксидная пленка*, которая препятствует проникновению к металлу как газов, так и жидкостей. Такой металл становится химически неактивным, он переходит в пассивное состояние. Например, концентрированная азотная кислота легко пассивирует железо – на его поверхности образуется защитная пленка и железо перестает реагировать с концентрированной азотной кислотой. Защитная пленка всегда имеется на поверхности алюминия. Толщина ее 0,00001 мм, она не отстает при изгибе, проводит ток, плавится при 2 050 °С, тогда как алюми-

ний – при 680°C . Подобные пленки в сухом воздухе образуются также на Be, Cr, Zn, Ta и других металлах.

Примером коррозии в неэлектролитах может служить разрушение цилиндров двигателей внутреннего сгорания в жидком топливе. В топливе содержатся примеси – сера и ее соединения, которые при сгорании превращаются в оксиды серы (IV) и (VI) – коррозионно-активные вещества. Они разрушают элементы реактивных двигателей – сопла и др. Все это относится к химической коррозии.

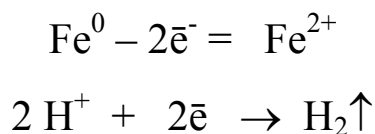
Электрохимическая коррозия

Электрохимической коррозией называют разрушение металла в среде электролита с возникновением внутри системы электрического тока.

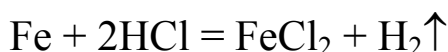
В этом случае наряду с химическими процессами (отдача электронов) протекают и электрические (перенос электронов от одного участка к другому). В качестве примера электрохимической коррозии можно привести коррозию железа в контакте с медью в растворе электролита – соляной кислоты (при высокой концентрации ионов водорода H^+). При таком контакте возникает гальванический элемент (-) $\text{Fe}|\text{HCl}|\text{Cu}$ (+).

Более активный металл – железо – окисляется, посылая электроны атомам меди, и переходит в раствор в виде ионов Fe^{2+} , образуя с хлорид-ионами среды хлорид железа (II) FeCl_2 .

Ионы же водорода движутся к меди (катоде), где, принимая электроны, разряжаются. В ионной форме эти реакции могут быть выражены суммарным уравнением:



или в молекулярной форме:



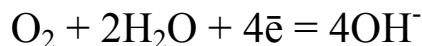
В процессе коррозии электроды гальванопары также поляризуются. В результате перехода электронов с анода на катод потенциал катода становится более отрицательным, а потенциал анода более положительным, т.е. происходит выравнивание потенциалов и коррозия замедляется или вовсе прекращается. В этом случае поляризация – изменение потенциалов электродов гальванопары – играет положительную роль. Если бы не происходило поляризации электродов, то коррозия протекала бы с очень большой скоростью.

При коррозии происходит и процесс деполяризации – повышается потенциал катода. Окислители, принимающие электроны у катода, называют катодными деполяризаторами. Они уменьшают поляризацию. Катодными деполяризаторами служат ионы водорода H^+ (при $\text{pH} < 7$) и кислород воздуха (при $\text{pH} < 7$), всегда содержащийся в воде и ее растворах.

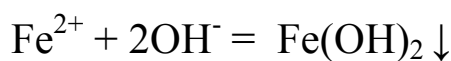
При работе гальванопары $\text{Fe}|\text{Cu}$ в электролите HCl происходит водородная деполяризация катода и выделяется водород:
 $2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2$.

В нейтральном электролите, например NaCl , происходит

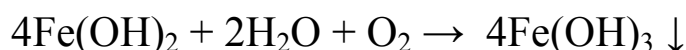
кислородная деполяризация катода и водород не выделяется:



Какой процесс будет протекать при работе гальванопары, зависит от pH: в кислой среде выделяется водород, в нейтральной и щелочной средах (при коррозии стали, железа) происходит кислородная деполяризация катода и водород не выделяется. В этом случае образовавшиеся ионы OH^- соединяются с перешедшим в раствор ионами железа (II):



Гидроксид железа (II) в присутствии воды и кислорода воздуха переходит в гидроксид железа (III):



Последний частично отщепляет воду, образуя соединение примерно соответствует по составу бурой ржавчине:



Из-за неравномерного доступа кислорода к металлической поверхности, покрытой влагой (например, под каплей воды), образуется особая гальванопара: участок, к которому доступ кислорода затруднен, будет анодом, а участок, в большей степени покрытый кислородом, окажется катодом. Коррозия с кислородной деполяризацией наиболее распространена.

Электрохимическую коррозию вызывают главным образом а) примеси других металлов и неметаллических веществ; б) неоднородность поверхности. Согласно теории электрохимической коррозии в этих случаях при соприкосновении металла с электролитом (электролитом может быть влага, адсорбируемая

из воздуха) на его поверхности возникают гальванические микроэлементы. *При этом металл с более отрицательным потенциалом разрушается – ионы его переходят в раствор, а электроны переходят к менее активному металлу, на котором происходит восстановление ионов водорода (водородная деполяризация) или восстановление растворенного в воде кислорода (кислородная деполяризация).*

Однако коррозии подвержены и совершенно чистые металлы. Например, при больших значениях pH растворяется алюминий и практически не растворяется железо. Из-за амфотерности $Zn(OH)_2$ коррозия цинка возрастает при отклонении pH от 7 в обе стороны. Золото, весьма стойкое в обычных условиях, легко окисляется в растворе цианида калия KCN вследствие образования комплексных соединений. Идеально коррозионно стойких металлов нет. Таким образом, при электрохимической коррозии (как в случае контакта разнородных металлов, так и в случае образования гальванических микроэлементов на поверхности одного металла) поток электронов направлен от более активного металла (с меньшей величиной электродного потенциала) к менее активному проводнику (с большей величиной электродного потенциала) и более активный металл корродирует. *Скорость коррозии тем больше, чем дальше расположены друг от друга в ряду стандартных электронных потенциалов металлы, из которых образовался гальванический элемент (гальваническая пара). На скорость коррозии влияет и характер раствора электролита. Чем меньше его*

рН, а также чем больше содержание в нем окислителей, тем быстрее протекает коррозия. Значительно возрастает коррозия с ростом температуры.

Таковы выводы из первой электрохимической теории коррозии, называемой также теорией местных или локальных элементов. В теории локальных элементов предполагалось, что анодный и катодный процессы должны быть пространственно разделены. По современным представлениям эти процессы могут проходить на одних и тех же участках поверхности (без пространственного разделения). Это имеет место при коррозии чистых металлов и амальгам.

В последние годы успешно развивается кинетическая теория коррозии, дающая истолкование явлений электрохимической коррозии на основании закономерностей электрохимической кинетики.

Важнейшие виды электрохимической коррозии

К важным разновидностям электрохимической коррозии относятся атмосферная, почвенная и коррозия под действием блуждающих токов.

Атмосферная коррозия – коррозия во влажном воздухе при обычной температуре. Поверхность металла покрывается пленкой влаги, содержащей кислород. В этой пленке протекает коррозия с кислородной деполяризацией. Интенсивность коррозии возрастает с ростом влажности воздуха, содержания в

нем газов CO_2 и SO_2 , пыли, копоти, а также от наличия на поверхности металла шероховатостей и трещин, облегчающих конденсацию влаги.

Почвенная коррозия угрожает трубопроводам, оболочкам кабелей и всем подземным сооружениям. В этом случае металл соприкасается с влагой почвы, содержащей кислород. Особенно коррозионно активны почвы с высокой влажностью, низкими значениями pH и хорошей электрической проводимостью (болотистые и торфянистые). В таких условиях трубопроводы разрушаются в течение полугода после их укладки, если не принять мер защиты.

Электрическая коррозия, или электрокоррозия, вызывается блуждающими токами, исходящими от трамвая, метро, электрических железных дорог и различных электроустановок, работающих на постоянном токе. Блуждающие токи разрушают подземные металлические сооружения, трубопроводы, электрокабели, вызывают появление на металлических предметах, находящихся в земле, участков входа и катодные и анодные зоны, причем анодные зоны, т.е. места выхода тока, подвергаются коррозии. Блуждающие токи достигают 300 А и действуют в радиусе нескольких десятков километров. Процесс в анодных зонах: $\text{Fe} - 2\bar{e} = \text{Fe}^{2+}$. Процессы в катодных зонах: $2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2$ или $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} = 4\text{OH}^-$. Блуждающие токи от источников переменного тока вызывают слабую коррозию у подземных изделий из стали и сильную у изделий цветных металлов.

Коррозия металлов протекает непрерывно и причиняет ог-

ромные убытки. Подсчитано, что прямые потери железа от коррозии составляет около 10% его ежегодной выплавки. В результате коррозии металлические изделия теряют свои ценные технические свойства. Ежегодные потери металла при коррозии оборудования, используемого только в животноводстве, составляет около 60 000 т. Поэтому защита металлов от коррозии – это важная народнохозяйственная задача.

Защита от коррозии

Проблема защиты металлов от коррозии возникла почти в самом начале их использования. Люди пытались защитить металлы от атмосферного воздействия с помощью жира, масел, а позднее и покрытием другими металлами и, прежде всего, легкоплавким оловом. В трудах древнегреческого историка Геродота (V век до н.э.) уже имеется упоминание о применении олова для защиты железа от коррозии.

В настоящее время методы защиты металлов от коррозии весьма разнообразны. Важнейшими из них являются: защита поверхности металла покрытиями, создание сплавов с антикоррозионными свойствами, электрохимические методы (протекторная защита и электрозащита), изменение состава среды. Эти методы вытекают из самой сущности коррозионных процессов.

В зависимости от характера и условий ее протекания применяются различные методы защиты. Выбор того или иного способа определяется его эффективностью в данном конкрет-

ном случае, а также экономической целесообразностью.

Защитные поверхностные покрытия металлов (неметаллические, металлические)

Такие покрытия изолируют металл от внешней среды и могут быть как металлические (цинк, олово, свинец, никель, хром и другие металлы), так и неметаллические (лаки, краски, эмали и другие вещества).

Неметаллические покрытия

Одним из наиболее распространенных способов защиты металлов от коррозии является нанесение на их поверхность *защитных пленок*: лака, краски, эмали, других металлов. Лакокрасочные покрытия наиболее доступны для широкого круга людей. Лаки и краски обладают низкой газо- и паропроницаемостью, водоотталкивающими свойствами, поэтому они препятствуют доступу к поверхности металла воды, кислорода и содержащихся в атмосфере агрессивных компонентов. Для снижения смачиваемости водой лакокрасочные покрытия иногда, в свою очередь, защищают восковыми составами или кремнийорганическими соединениями. Часто под лакокрасочный слой наносят грунтовки. Среди веществ, рекомендуемых для грунтовок, наиболее эффективным признан Pb_3O_4 (свинцовый сурик). Вместо грунтовок иногда проводят фосфатирование поверхности металла. Для этого на чистую поверхность кистью

или распылителем наносят растворы ортофосфатов железа (III), марганца (II) или цинка (II), содержащих и саму ортофосфорную кислоту H_3PO_4 .

Силикатные (керамические) покрытия. Для защиты металлов от коррозии используют стекловидные и фарфоровые эмали, коэффициент теплового расширения которых должен быть близок к таковому для покрываемых металлов. Эмалирование осуществляют нанесением на поверхность изделий водной суспензии или сухим напудриванием. Вначале на очищенную поверхность наносят грунтовочный слой и обжигают его в печи. Далее наносят слой покровной эмали и обжиг повторяют. Наиболее распространены стекловидные эмали – прозрачные или загашенные. Их компонентами являются SiO_2 (основная масса), B_2O_3 , Na_2O , PbO . Эмали обладают высокими защитными свойствами, которые обусловлены их непроницаемостью для воды и воздуха (газов) даже при длительном контакте. Их важным качеством является высокая стойкость при повышенных температурах. К основным недостаткам эмалевых покрытий относят чувствительность к механическим и термическим ударам. При длительной эксплуатации на поверхности эмалевых покрытий появляется сетка трещин, которая обеспечивает доступ лаги и воздуха к металлу, вследствие чего и начинается коррозия.

Цементные покрытия. Для защиты чугунных и стальных водяных труб от коррозии используют цементные покрытия. Поскольку коэффициенты теплового расширения портландце-

мента и стали близки, то он довольно широко применяется для этих целей. Недостаток портландцементных покрытий тот же, что и эмалевых, - высокая чувствительность к механическим ударам.

В последнее время очень часто для защиты оборудования и строительных конструкций от коррозии применяется большой ассортимент различных химически стойких материалов – листовые и пленочные полимерные материалы, биопластмассы, стеклопластики, углеграфитовые и другие неметаллические химически стойкие материалы.

Металлические покрытия

Металлические покрытия часто наносят гальваническим путем. Покрытие называется *анодным*, если оно изготовлено из металла с более электроотрицательным потенциалом, чем защищаемое изделие (более активный металл)

. Покрытие называется *катодным*, если оно изготовлено из металла с более положительным потенциалом (менее активный металл).

Для покрытия сплавов на основе железа в первую группу входят цинк, алюминий, хром. Это более электроотрицательные элементы по отношению к железу. Во вторую группу входят никель, серебро, медь, свинец. Их потенциал более положителен, чем потенциал защищаемого металла (железа).

В повседневной жизни человек чаще всего встречается с покрытиями железа цинком и оловом. Листовое железо, покрытое цинком, называют оцинкованным железом, а покрытое

оловом – белой жстью или луженым железом. Первое в больших количествах идет на кровлю домов, а второе на изготовление консервных банок. Впервые способ хранения пищевых продуктов в жестяных банках предложил повар Н.Ф. Аппер в 1810 г. И то, и другое железо получают главным образом протягиванием листа железа через расплав соответствующего металла (электролизом).

Анодное покрытие защищает металл и в том случае, когда оно нарушено. Так, слой цинка предохраняет железо от коррозии, хотя цинк – активный металл. Это обуславливается тем, что цинк всегда покрыт снаружи оксидной пленкой. При повреждениях цинкового слоя (царапины, пробой крыш и т.д.) в присутствии влаги возникает гальваническая пара железо-цинк, где катодом служит железо, а анодом – цинк. Электроны переходят от цинка к железу и связываются молекулами кислорода в присутствии молекул воды, цинк растворяется, но железо остается защищенным до тех пор, пока не будет разрушен весь слой цинка, на что требуется довольно много времени.

При нарушении *катодного покрытия* (например, железо покрыть оловом) коррозия металла ускоряется.

Покрытие железных изделий никелем, хромом помимо защиты от коррозии придает им красивый внешний вид.

Создание сплавов с антикоррозионными свойствами

Этот способ уменьшения коррозии строго нельзя отнести к защите, но введением в состав стали до 12% хрома получают

нержавеющую сталь, устойчивую к коррозии. Усиливают антикоррозионные свойства стали добавки никеля, кобальта и меди. В этом случае повышается склонность сплавов к пассивации. Создание сплавов с антикоррозионными свойствами – одно из важных направлений борьбы с коррозионными потерями.

Протекторная защита и электрозащита

Протекторная защита применяется в тех случаях, когда защищается конструкция (подземный трубопровод, корпус судна), находящиеся в среде электролита (морская вода, подземные, почвенные воды и т.д.). Сущность ее заключается в том, что конструкцию соединяют с протектором (лат. protector – защитник, покровитель) – более активным металлом, чем металл защищаемой конструкции. В качестве протектора при защите стальных изделий обычно используют магний, алюминий, цинк и их сплавы. В процессе коррозии протектор служит анодом и разрушается, тем самым предохраняя от разрушения конструкцию. По мере разрушения протекторов их заменяют новыми.

На этом принципе основана и электрозащита. Конструкция, находящаяся в среде электролита, также соединяется с другим металлом (обычно куском железа, рельса и т.п.), но через внешний источник тока. При этом защищаемую конструкцию присоединяют к катоду, а металл – к аноду источника тока. В этом случае электроны отнимаются от анода источником тока,

анод (защитающий металл) разрушается, а на катоде происходит восстановление окислителя.

Электрозащита имеет преимущество перед протекторной защитой: радиус действия первой около 2 000 м, второй – около 50 м.

Изменение состава среды

Для замедления коррозии металлических изделий в электролит вводят вещества (чаще всего органические), называемые замедлителями коррозии или ингибиторами. Это имеет большое значение в тех случаях, когда металл необходимо защищать от разъедания кислотами. Советские ученые создали ряд ингибиторов (препараты марок ЧМ, ПБ и др.), которые, будучи добавлены к кислоте, в сотни раз замедляют растворение (коррозию) металлов.

Решение типовых задач

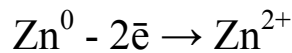
Задача 1.

Как происходит коррозия цинка, находящегося в контакте с кадмием в нейтральном и кислом растворах? Напишите электронные уравнения анодного и катодного процессов. Каков состав продуктов коррозии?

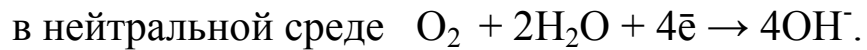
Решение. Цинк имеет более отрицательный потенциал (-0.763 В), чем кадмий, поэтому он является анодом, а кадмий

катодом.

Анодный процесс:



катодный процесс:



Так как ионы Zn^{2+} с гидроксильной группой образуют нерастворимый гидроксид, то продуктом коррозии будет $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

Пример 2.

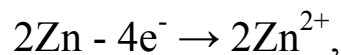
Какой металл целесообразней выбрать для протекторной защиты от коррозии свинцовой оболочки кабеля: Zn, Ni, Cr. Почему? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов атмосферной коррозии. Каков состав продуктов коррозии?

Решение. Для протекторной защиты свинцовой оболочки кабеля в атмосфере необходимо выбрать цинк.

Стандартные электродные потенциалы металлов $E_0\text{Pb}^{+2}/\text{Pb} = -0.13 \text{ В}$, $E_0\text{Ni}^{+2}/\text{Ni} = -0.25 \text{ В}$, $E_0\text{Cr}^{+3}/\text{Cr} = -0.74 \text{ В}$, $E_0\text{Zn}^{+2}/\text{Zn} = -0.76 \text{ В}$.

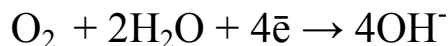
Из всех металлов цинк имеет более отрицательный потенциал, он будет анодом, а свинец катодом.

Анодный процесс, разрушение материала покрытия:

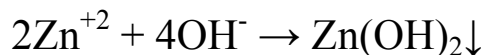


катодный процесс, при атмосферной коррозии во влажном

воздухе деполяризатором является кислород:



Продуктом коррозии будет нерастворимый гидроксид цинка $\text{Zn}(\text{OH})_2$.



Контроль усвоения знаний

1. Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов с кислородной и водородной деполяризацией при коррозии пары магний – никель. Какие продукты коррозии образуются в первом и во втором случаях?

2. Почему химически чистое железо более стойкое против коррозии, чем техническое железо? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов, происходящих при коррозии технического железа во влажном воздухе и в кислой среде.

3. Как происходит атмосферная коррозия луженого железа и луженой меди при нарушении покрытия? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов.

4. Железное изделие покрыли кадмием. Какое это покрытие - анодное или катодное? Почему? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов коррозии этого изделия при нарушении покрытия во влажном воздухе и в хлоро-

водородной (соляной) кислоте. Какие продукты коррозии образуются в первом и во втором случаях?

Ряд стандартных электродных потенциалов E^0 (ряд напряжений)

Электрод		Реакция	E^0 , В
Окисленная форма	Восстановленная форма		
Li^+	Li	$\text{Li}^+ + e^- \rightarrow \text{Li}$	-3.05
K^+	K	$\text{K}^+ + e^- \rightarrow \text{K}$	-2.93
Ba^{2+}	Ba	$\text{Ba}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ba}$	-2.91
Ca^{2+}	Ca	$\text{Ca}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ca}$	2.87
Na^+	Na	$\text{Na}^+ + e^- \rightarrow \text{Na}$	-2.71
Mg^{2+}	Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Mg}$	-2.36
Al^{3+}	Al	$\text{Al}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Al}$	-1.66
Mn^{2+}	Mn	$\text{Mn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Mn}$	-1.18
Zn^{2+}	Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Zn}$	-0.76
Cr^{3+}	Cr	$\text{Cr}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Cr}$	-0.74
Fe^{2+}	Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Fe}$	-0.44
Cd^{2+}	Cd	$\text{Cd}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cd}$	-0.40
Co^{2+}	Co	$\text{Co}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Co}$	-0.28
Ni^{2+}	Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ni}$	-0.25
Sn^{2+}	Sn	$\text{Sn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Sn}$	-0.14
Pb^{2+}	Pb	$\text{Pb}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Pb}$	-0.13
H^+	H_2	$\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow 2\text{H}$	0
Cu^{2+}	Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$	0.34
Hg^{2+}	2Hg	$1/2\text{Hg}^{2+} + e^- \rightarrow \text{Hg}$	0.79
Ag^+	Ag	$\text{Ag}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag}$	0.80
Pt^{2+}	Pt	$\text{Pt}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Pt}$	1.20
Au^{3+}	Au	$\text{Au}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Au}$	1.50

Уменьшение активности металла



Глава 8. Комплексные соединения

Химическая связь в комплексных соединениях

Комплексными называются соединения, в которых присутствуют одна или несколько ковалентных связей, образованных по донорно-акцепторному механизму.

В терминологии комплексных соединений донор электронной пары называют *лигандом*, акцептор – *комплексообразователем*. В соответствии с теорией Вернера (Швейцария, II половина IX века), комплексообразователь и лиганды образуют *координационную* (внутреннюю) сферу комплекса, которая может быть нейтральной или заряженной. Например,

катионные комплексы: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

анионные комплексы: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$

двойные (катион - анионные): $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

нейтральные комплексы: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]^0$, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]^0$

При написании формулы комплексного соединения координационная сфера заключается в квадратные скобки. В случае, если комплексная частица заряженная, в соединении присутствует *внешняя сфера* - *противоион*, компенсирующий заряд комплексной частицы: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\underline{\text{SO}}_{4_2}$ $\underline{\text{K}}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Если комплексный ион является катионом, то ионами внешней сферы часто являются кислотные анионы или гидроксид-ионы $(\text{OH})^-$.

Центральное место в комплексном соединении занимает **комплексообразователь** – обычно положительно заряженный

ион металла:

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ - комплексообразователь катион Co^{3+} ,

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ - комплексообразователь катион Fe^{3+} .

Важнейшими комплексообразователями являются d-элементы: Ag^+ , Au^+ , Cu^+ , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Pt^{4+} , некоторые металлы главных подгрупп (Al^{3+} , Mg^{2+}), а также некоторые неметаллы, например, кремний в $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$.

В роли лигандов обычно выступают анионы или полярные молекулы. Например, молекулы NH_3 являются лигандами в $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, их число шесть; анионы $(\text{CN})^-$ - лиганды в $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, их также шесть.

Наиболее часто встречающиеся лиганды:

нейтральные молекулы: H_2O , NH_3 , NO , CO

ионы: F^- , Cl^- , Br^- , I^- , OH^- , CN^- , SCN^- , NO_2^- , CO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

Число лигандов определяет координационное число комплексообразователя. **Координационное число (к.ч)**— число электронодонорных центров лигандов (атомов или π -связей), непосредственно взаимодействующих с комплексообразователем. Наиболее распространенные к.ч = **2, 4 и 6**. В соответствии с координационной теорией А. Вернера, значение координационного числа определяется, прежде всего, зарядом комплексообразователя: чем больше заряд комплексообразователя, тем больше координационное число. Выявлена также зависимость координационного числа от характеристик лиганда: увеличение размера лиганда приводит к уменьшению координационного числа; для нейтральных лигандов координационное число, как правило,

выше, чем для заряженных.

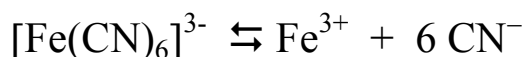
Например, в $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ к.ч (Co^{3+}) равно шести.

Электролитическая диссоциация комплексных соединений

При растворении комплексные соединения (кроме нейтральных) диссоциируют на комплексные ионы и ионы внешней сферы. Этот процесс называется первичной диссоциацией комплексных соединений и протекает он как для сильных электролитов:



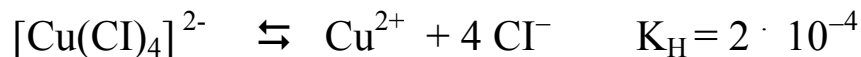
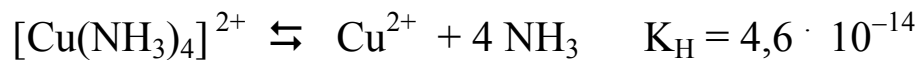
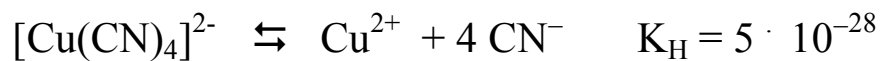
Дальнейшая диссоциация комплексных ионов в растворах протекает незначительно, так как лиганды и комплексообразователь связаны прочной ковалентной связью.



Применив закон действующих масс к равновесиям диссоциации комплексных ионов как к слабым электролитам, получим выражение констант нестойкости комплексов:

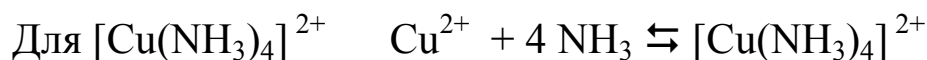
$$K_{\text{H}} = \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{CN}^-]^6}{[[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}]} = 1 \cdot 10^{-31}$$

Константы нестойкости комплексных ионов характеризуют прочность внутренней сферы комплексного соединения. Чем меньше константа нестойкости, тем устойчивее комплекс, тем меньше концентрация в растворе простых ионов, входящих в состав комплексного иона. Для наглядности можно привести константы нестойкости для комплексных ионов меди:



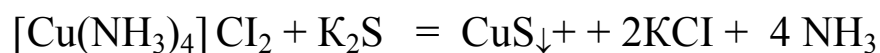
В приведенных примерах видно, что самых стойкий комплекс $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$, а нестойкий - $[\text{Cu}(\text{Cl})_4]^{2-}$.

Для характеристики устойчивости комплексных ионов применяют величину, обратную константе нестойкости; ее называют константой устойчивости K_{Y} . $K_{\text{Y}} = 1 / K_{\text{H}}$.



$$K_{\text{Y}} = \frac{[[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4} = 2,1 \cdot 10^{13}$$

Если необходимо разрушить комплексное соединение, то ион комплексообразователя связывают в малорастворимое соединение, произведение растворимости (ПР) которого гораздо меньше, чем константа нестойкости (K_{H}) комплексного иона. Например, при действии на раствор комплексной соли меди сульфид-анионом комплексообразователь связывается в малорастворимое соединение CuS и выпадает в осадок.



Чем больше K_{H} комплексного иона и чем меньше ПР получающего соединения, тем легче разрушить комплексный ион, сдвигая равновесие диссоциации комплексного иона вправо.

Если необходимо понизить диссоциацию комплексного иона, т.е. сдвинуть равновесие диссоциации влево, к раствору, в соответствии с принципом Ле-Шателье, добавляют веще-

ства, входящие в качестве лигандов в комплексный ион. Для $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (его диссоциация $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 4 \text{NH}_3$) равновесия сместится влево с введением NH_3 (газ.) или раствора NH_4OH .

Номенклатура комплексных соединений

В соответствии с современной номенклатурой, принятой в 1963 году, в названиях комплексных соединений используют следующие основные положения:

- ❖ название любого соединения читается справа налево, т.е. сначала указывается анион, затем катион. Это правило применимо к названию не только комплексных, но любых химических соединений;

- ❖ называют анион в именительном падеже, затем катион в родительном падеже. Название комплексной частицы (нейтральной, катионной, анионной) - одно слово;

- ❖ если комплекс является катионным, указывается русское название комплексообразователя в *родительном* падеже с указанием его степени окисления:

- ❖ если комплекс является анионным, то используется латинское название комплексообразователя в *именительном* падеже с добавлением суффикса «ат» и указанием степени окисления комплексообразователя;

- ❖ если комплекс является нейтральным, то используется русское название комплексообразователя в

именительном падеже без указания его степени окисления;

❖ **названия важнейших лигандов:**

а) нейтральных молекул: H_2O – аква, NH_3 – аммин, CO – карбонил, NO – нитрозил, CS – тиокарбонил;

б) F^- – фторо, Cl^- – хлоро, Br^- – бромид, I^- – иодо, OH^- – гидроксо, CN^- – циано, SCN^- – родано или тиоционато, NO_2^- – нитро, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ – оксалато;

❖ число лигандов в составе комплексной частицы указывается греческими числительными;

❖ по виду лигандов комплексные соединения подразделяются на:

аквакомплексы – лигандами являются молекулы воды, например, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$ – сульфат тетрааквамеди (II),



амминокомплексы – лигандами являются молекулы аммиака, например,



гидроксокомплексы – лигандами являются $(\text{OH})^-$ ионы, например, $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ – тетрагидроксоцинкат натрия



смешанные – лигандами являются разные молекулы и ионы, например, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)\text{Cl}]\text{NO}_3$ – нитрат хлоронитротетраамминкобальта (III),



$K[Pt(NH_3)Cl_3]$ - трихлороамминплатинат (II) калия:

$[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ - тетрахлородиамминплатина

Контроль усвоения темы

1. Назвать комплексные соединения: $K_3[Co(NO_2)_6]$, $Cs[Ag(CN)_2]$, $Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$, $[Zn(NH_3)_4](NO_3)_2$, $[Co(H_2O)_2(NH_3)_4]Cl_2$, $Na_3[AlF_6]$ и написать уравнения электролитической диссоциации этих соединений; указать в этих соединениях комплексные ионы, комплексообразователь, его заряд, к.ч., лиганды, внешнюю и внутреннюю сферы.

2. Написать координационные формулы, исходя из того, что координационное число Co (III) равно 6, для следующих соединений: а) $Co(NO_2)_3 \cdot 6 NH_3$, б) $Co(NO_2)_3 \cdot 3 NH_3$
в) $Co(NO_2)_3 \cdot K NO_2 \cdot 2 NH_3$ г) $Co(NO_2)_3 \cdot 3 K NO_2$

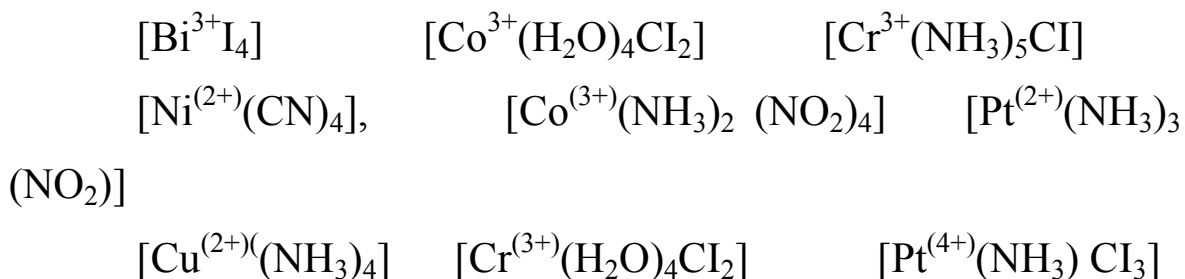
Назвать полученные комплексные соединения, указать тип комплексного иона, его заряд, внешнюю и внутреннюю сферы, комплексообразователь, лиганды.

3. Дать определение константы нестойкости комплексных ионов, привести выражение константы нестойкости для комплексного соединения: $[Zn(NH_3)_4] Cl_2$.

4. Константы нестойкости комплексных ионов $[Ag(CN)_2]^-$, $[Au(CN)_2]^-$, $[Cu(CN)_2]^-$ имеют значения, соответственно: $1 \cdot 10^{-21}$, $5 \cdot 10^{-39}$, $1 \cdot 10^{-16}$. Какой из этих ионов самый прочный? Написать уравнение диссоциации комплексных ионов и выражение

для константы нестойкости этих комплексных ионов.

5. Определить заряд комплексных ионов и составить формулы комплексных соединений с приведенными ниже катионом или анионом:



Приложение

Устойчивость некоторых комплексных ионов в водных растворах при комнатной температуре

Комплексный ион	$K_{\text{НЕСТ.}}$	$K_{\text{УСТ.}}$	Комплексный ион	$K_{\text{НЕСТ}}$
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$1 \cdot 10^{-21}$	$1 \cdot 10^{21}$	$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$	$1 \cdot 10^{-13}$
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$7 \cdot 10^{-8}$	$1,5 \cdot 10^7$	$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$	$1 \cdot 10^{-17}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$6 \cdot 10^{-36}$	$1,3 \cdot 10^{35}$	$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$8 \cdot 10^{-6}$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$5 \cdot 10^{-14}$	$2,5 \cdot 10^{13}$	$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$	$5 \cdot 10^{-28}$
$[\text{CuCl}_4]^{2-}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^3$	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$2 \cdot 10^{-9}$
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$4 \cdot 10^{-10}$	$2,5 \cdot 10^9$	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	$3 \cdot 10^{-16}$
$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$	$6 \cdot 10^{-18}$	$1,6 \cdot 10^{17}$		
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$1 \cdot 10^{-37}$	$1 \cdot 10^{37}$		
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$1 \cdot 10^{-44}$	$1 \cdot 10^{44}$		

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

Лабораторная работа №1

Определение молярной массы эквивалента цинка

Оборудование и материалы. Прибор для определения эквивалентной массы цинка, барометр, термометр, раствор соляной кислоты 1:1, навеска цинка.

Для определения эквивалентной массы цинка необходимо собрать прибор, изображенный на рисунке 1.

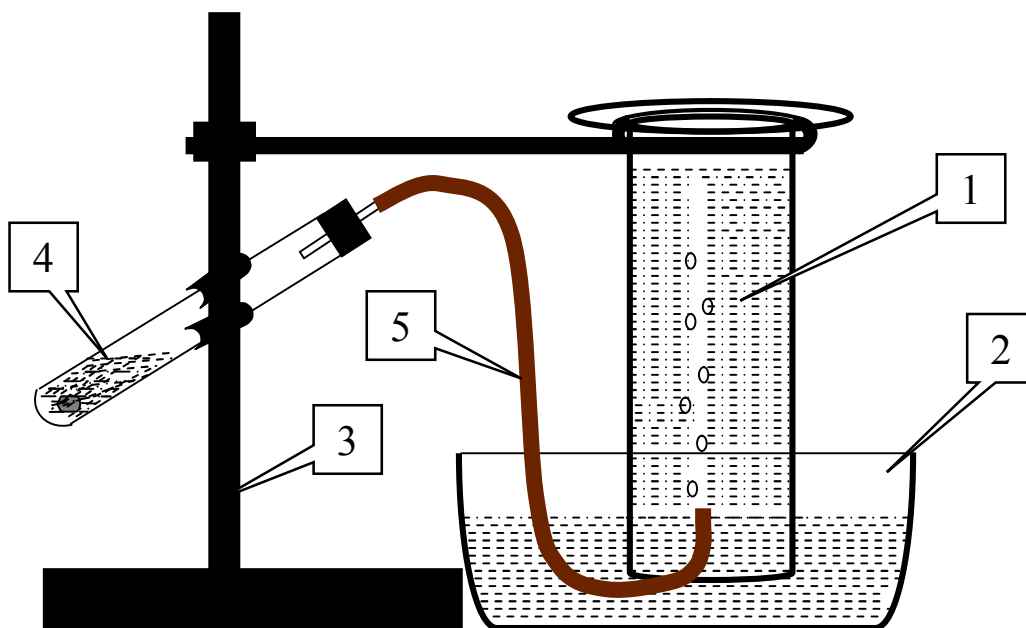


Рисунок 1. Прибор для определения молярной массы эквивалента цинка.

- 1 - цилиндр, наполненный водой; 2- кристаллизатор;
3 – штатив; 4 - пробирка с газоотводной трубкой 5.

В кристаллизатор налить воды на две трети его объема, цилиндр заполняется водой полностью. На цилиндр надеть кольцо, опустить кольцо до основания цилиндра, затем, закрыв

отверстие листом бумаги или рукой, аккуратно перевернуть и поместить в кристаллизатор с водой, придерживая при этом кольцо. Под водой в кристаллизаторе листок бумаги удаляется; если в цилиндре при совершении этой операции появился воздух, то вышеописанную операцию следует заново повторить. Закрепить с помощью муфты кольцо вместе с цилиндром в штативе на таком уровне, чтобы конец цилиндра находился на расстоянии 2-3 см от дна кристаллизатора.

В пробирку, проверенную на герметичность, поместить раствор соляной кислоты (1:1), объемом примерно одна треть пробирки. Пробирку наклонно с помощью лапки закрепить в штативе. Навеска цинка помещается ближе к отверстию пробирки (наклон пробирки должен быть таким, чтобы цинк не сразу опустился в раствор кислоты). Аккуратно отверстие пробирки закрыть пробкой с газоотводной трубкой, соединенной с концом шланга. Второй конец шланга вводится внутрь цилиндра на высоту около 5 см (на конец шланга можно надеть стеклянный наконечник). С помощью изменения наклона пробирки навеску цинка опустить в раствор соляной кислоты. Сразу же начинается реакция, выделяющийся в виде пузырьков водород через шланг поступает в цилиндр, вытесняя воду.

По завершении реакции (прекращение выделения пузырьков газа) отметить объем (V_1) выделенного водорода. Прибор разобрать, вылить воду из кристаллизатора и цилиндра, сохраняя положение цилиндра вверх дном. Выполнить качественную реакцию, подтверждающую наличие в цилиндре водорода

(объем водорода не должен превышать 100 мл): направить цилиндр горизонтально и поднести к отверстию зажженную спичку. Раздается хлопок, указывающий на образование взрывоопасной смеси водорода и кислорода. Реакционную смесь в пробирке, разбавив водой, вылить в специальную бутылку или раковину. После этого приступить к обработке результатов.

Полученные результаты оформить в виде протокола:

- выполнить рисунок прибора
- записать исходные данные
- выполнить расчеты по расчетным формулам, используя последовательно формулы 3, 2, 1.

Исходные данные:

$m(\text{Zn})$ - навеска цинка, (г)

$V_1(\text{H}_2)$ - объем полученного водорода в условиях опыта, (мл)

P_0 - 760 мм рт. столба

T_0 - 273 К

$P(\text{атм})$ – атмосферное давление (по барометру), мм рт. столба

$h(\text{H}_2\text{O})$ - давление паров воды (справочник) в условиях опыта

$P_1 = P(\text{атм}) - h(\text{H}_2\text{O})$ - давление полученного водорода, мм рт. столба

$t(\text{комн.})$ - температура воды в кристаллизаторе (термометр), $^{\circ}\text{C}$

$T = (T_0 + t_{\text{комн.}}) \text{ К}$

$1/z(\text{H}) = 1 \text{ моль}$

$M_{1/z(\text{H})} = 1,008 \text{ г/моль(экв)}$

$(V_0\text{-экв}(\text{H}_2)) = 11,2 \text{ л/моль(экв) (н.у.)}$

$1/z(\text{Zn})$ (расчетное значение) = 0,5 моль

$M_{1/z}(\text{Zn})$ (расчетное значение) = 32,7 г/моль·экв

Расчеты:

Зная массу выделившегося водорода и применив закон эквивалентов:

$$\frac{m(\text{Zn})}{m(\text{H}_2)} = \frac{M_{1/z}(\text{Zn})}{M_{1/z}(\text{H})} \quad (\text{формула 1})$$

можно рассчитать молярную массу эквивалента цинка:

$$M_{1/z}(\text{Zn}) = \frac{m(\text{Zn}) \cdot M_{1/z}(\text{H})}{m(\text{H}_2)}$$

Из формулы видно, что для вычисления $M_{1/z}$ необходимо знать массу вытесненного водорода $m(\text{H}_2)$. В лабораторной работе был определен объем водорода (V) методом вытеснения; измерить массу полученного водорода обычным способом взвешивания невозможно - водород легколетучий газ, а его масса очень мала. Второе следствие закона Авогадро связывает объем и массу газообразного вещества: “1 моль любого газообразного вещества при нормальных условиях (н.у.) занимает объем 22,4 л”, т.е.:

$$1 \text{ моль } \text{H}_2 (2,016\text{г}) \text{ занимает объем } 22,4 \text{ л } (22,4 \cdot 10^3 \text{мл})$$

$$m(\text{H}_2) \text{ } V_0(\text{H}_2)$$

Отсюда:

$$m(\text{H}_2) = \frac{V_0(\text{H}_2) \text{ мл} \cdot 2,016\text{г}}{22,4 \cdot 10^3 \text{мл}} \quad (\text{формула 2})$$

Такие расчеты справедливы для газообразного водорода, если бы он находился в нормальных условиях (температура 273 К и давление 760 мм рт. ст.).

Лабораторная работа выполнена при комнатной температуре и давлении ниже 760 мм рт. ст. (с учетом географического положения нашего региона), поэтому (V) необходимо привести к тому объему, который будет занимать полученный водород при нормальных условиях - $V_0(\text{H}_2)$.

Из уравнения газового состояния (объединенного закона Бойля-Мариотта и Гей-Люссака) :

$$\frac{P_0 \cdot V_0}{T^0} = \frac{P \cdot V}{T} \quad \text{легко выразить } V_0(\text{H}_2):$$

$$V_0 = \frac{P_1 \cdot T_0}{P_0 \cdot T} \cdot V_1 \quad (\text{ формула 3})$$

Далее вычисления проводится по вышеприведенным формулам: подставляя исходные данные сначала в формулу (3), находят $V_0(\text{H}_2)$, затем находят массу $m(\text{H}_2)$, используя формулу (2) и, наконец, для вычисления молярной массы эквивалента цинка используют формулу (1).

Сравнивая $M1/z(\text{Zn})$ (экспериментальное значение) с $M1/z(\text{Zn})$ (расчетное значение), определяем относительную ошибку опыта (A):

$$A = \frac{M1/z(\text{Zn})(\text{теор}) - M1/z(\text{Zn})(\text{эксп})}{M1/z(\text{Zn})(\text{теор})} \cdot 100\%$$

Полученные данные опыта занести в таблицу:

На- веска	Тем- пера- тура °С, К		Давле- ние, мм рт. ст.		Объем водо- рода, мл		Молярная масса эквивалента цинка г/моль(экв)		Ошиб- ка опыта %
			P	P ₁	V ₁	V ₀	M _{1/z} (Zn) (расчет)	M _{1/z} (Zn) (экспер.)	

Протокол подписать у преподавателя.

Второй вариант обработки данных для вычисления эквивалента и эквивалентной массы цинка позволяет использовать две формулы: формулу (3) для приведения объема (V_1) к объему (V_0), и, применяя выражения закона эквивалентов для газообразных веществ (или, если одно из веществ газообразное), сразу вычислить эквивалент и молярную массу эквивалента цинка - по формуле 1а.

$$\frac{m(\text{Zn})}{V_0(\text{H}_2)} = \frac{M_{1/z}(\text{Zn})}{V_0 \cdot 1/z(\text{H}_2)} \quad (\text{формула 1а})$$

Лабораторная работа №2

Тема: Скорость химической реакции

Влияние различных факторов на скорость химической реакции на примере взаимодействия тиосульфата натрия и серной кислоты

Реакция протекает по схеме:



Прежде чем приступить к работе, необходимо ознакомиться с действием серной кислоты на тиосульфат натрия. Предварительно провести качественный опыт, для этого в пробирку поместить 5 – 10 капель 1н раствора тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, добавить 4 – 5 капель 2н раствора серной кислоты. Смесь перемешать встряхиванием. Наблюдать появление слабой опалесценции раствора и дальнейшее его помутнение от выпавшей свободной серы. С течением времени помутнение усиливается, так как возрастает концентрация выделяющейся серы. В дальнейшем при выполнении опытов отмечать время в секундах от момента сливания реагентов до видимой опалесценции раствора (полного помутнения раствора при проведении реакции ждать не следует). Этот промежуток принимается за время протекания реакции (τ), измеряется в секундах. Величина, обратная τ , пропорциональна скорости реакции ; единица её измерения – с^{-1} . Далее для упрощения эту величину будем называть скоростью реакции.

Опыт 1. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ

а) влияние концентрации тиосульфата натрия на скорость реакции (определение частного порядка реакции по тиосульфату натрия)

Реактивы: 1 н раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 2 н раствор H_2SO_4 , вода (дистил.), пробирки, секундомер, пипетки.

Выполнение работы. 5 чистых пробирок поместить в штатив, пронумеровать их. В первую пробирку поместить 2 капли 1 н раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, во вторую пробирку 4 капли 1 н раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, в третью пробирку – 6 капель 1 н раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, в четвертую пробирку – 8 капель 1 н раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, в пятую пробирку – 10 капель 1 н раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. После этого объем раствора в каждой пробирке довести до 12 капель, добавив с помощью пипетки в первую пробирку 10 капель дистиллированной воды, во вторую пробирку – 8 капель дистиллированной воды, в третью пробирку – 6 капель дистиллированной воды, в четвертую пробирку – 4 капли дистиллированной воды, в пятую пробирку – 2 капли дистиллированной воды. Если принять концентрацию самого разбавленного раствора в первой пробирке условно за единицу, то в следующих пробирках растворы последовательно имеют концентрацию два, три, четыре и пять. Затем, добавив к раствору первой пробирки 1 каплю 2 н раствора H_2SO_4 , быстро встряхнуть содержимое пробирки и по секундомеру определить время появления видимой опалесценции. Провести подобную операцию для остальных растворов, каждый раз отмечая время появления видимой опалесценции

(примерно одинаковой интенсивности для всех опытов). Полученные данные опытов занести в таблицу.

№ пробирки (опыта)	Число капель раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Число капель H_2O	Концентрация тиосульфата натрия, c (усл. ед.)	Время реакции τ , с	Скорость реакции $1/\tau$, с^{-1}
1	2	10	1с		
2	4	8	2с		
3	6	6	3с		
4	8	4	4с		
5	10	2	5с		

Вычислить скорости реакции и занести данные в таблицу.

Построить график зависимости скорости реакции от концентрации раствора тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$: на оси абсцисс отложить в определенном масштабе относительные концентрации $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, на оси ординат вычисленные скорости. По виду графика зависимости скорости реакции от концентрации установить частный кинетический порядок этой реакции по тиосульфату натрия.

б) влияние концентрации серной кислоты на скорость реакции (определение порядка реакции по серной кислоте)

Реактивы: 1 н раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 2 н раствор H_2SO_4 , вода (дистил.), пробирки, секундомер, пипетки.

Выполнение работы. 6 чистых пробирок поместить в штатив, пронумеровать их. В первую пробирку поместить 1 каплю

2 н раствора H_2SO_4 , во вторую пробирку 2 капли 2 н раствора H_2SO_4 , в третью пробирку – 3 капли 2 н раствора H_2SO_4 . После этого объем раствора в каждой из этих трех пробирок пробирке довести до 8 капель, добавив с помощью пипетки в первую пробирку 7 капель дистиллированной воды, во вторую пробирку – 6 капель дистиллированной воды, в третью пробирку – 5 капель дистиллированной воды. В четвертую, пятую и шестую пробирки с помощью пипетки поместить по 4 капли 1 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (в каждую пробирку). Затем, попарно соединить содержимое пробирок, добавляя раствор H_2SO_4 в пробирку с раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, измеряя время как и в опыте а). Полученные данные опытов занести в таблицу.

№ пробирки (опыта)	Число капель H_2SO_4	Число капель H_2O	Концентрация H_2SO_4 , с (усл. ед.)	Время реакции τ , с	Скорость реакции $1/\tau$, с^{-1}
1	1	7	1с		
2	2	6	2с		
3	3	5	3с		

Вычислить скорости реакции и занести данные в таблицу.

Построить график зависимости скорости реакции от концентрации H_2SO_4 : на оси абсцисс отложить в определенном масштабе относительные концентрации H_2SO_4 , на оси ординат вычисленные скорости. По виду графика зависимости скорости реакции от концентрации установить кинетический порядок реакции по серной кислоте. Определив в опыте а) и опыте б)

частный порядок реакции, найти, методом сложения, общий кинетический порядок исследуемой реакции.

Объединив измеренные зависимости скорости реакции от концентраций тиосульфата натрия и серной кислоты, получают уравнение, связывающее скорость реакции с обеими переменными концентрациями реагентов. Это и будет уравнение закона действующих масс или кинетическое уравнение реакции.

Опыт 2. Влияние температуры на скорость реакции в гомогенной системе (определение энергии активации реакции между тиосульфатом натрия и серной кислотой)

Реактивы: 1 н раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 2 н раствор H_2SO_4 , вода (дистил.), пробирки, секундомер, пипетки, термостат (стакан с водой), термометр.

Выполнение работы. 4 чистых пробирки поместить в штатив, затем в каждую из трех пробирок поместить 2 капли 1 н раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, по 10 капель дистиллированной воды; в 4 пробирку поместить ~ 1 мл 2 н раствора H_2SO_4 . Одну из пробирок с раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и пробирку с раствором H_2SO_4 поместить в стакан с водой (он выполняет роль термостата), установить температуру в стакане, контролируя ее термометром, выдержать 3 минуты, чтобы содержимое пробирок приобрело температуру термостата. Затем с помощью стеклянной трубки из термостатированного раствора H_2SO_4 одну каплю ее поместить в пробирку с раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (перед добавлением серной кислоты пробирку с раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ из стакана вынуть).

Быстро встряхнуть содержимое пробирки и по секундомеру определить время появления видимой опалесценции. Полученные измерения занести в таблицу.

Далее поднять температуру воды в стакане на 10°C по сравнению с проведенным опытом, добавляя горячую воду и контролируя температуру термометром. Выдержать пробирку с раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и пробирку с раствором H_2SO_4 3 минуты и провести реакцию в той же последовательности, как в предыдущем опыте. Полученные измерения занести в таблицу.

Провести подобную реакцию и со смесью в третьей пробирке, подняв температуру еще выше на 10°C , соблюдая последовательность предыдущих опытов. Полученные измерения занести в таблицу.

№ пробирки (опыта)	Температура опыта, $^{\circ}\text{C}$	Температура опыта, К	Время реакции, τ , с	Скорость реакции, $1/\tau$, c^{-1}
1				
2				
3				

Построить график зависимости скорости реакции от температуры, отложив на оси абсцисс температуру опыта, К, а на оси ординат – величину $1/\tau$. Сделать вывод о влиянии температуры на скорость реакции. Используя экспериментальные данные и правило Вант-Гоффа, рассчитать температурный коэффициент скорости для данной реакции.

Для каждой пары температур определить величину энергии активации, определить ее среднее значение, сделать вывод. Найти ошибку опыта. (Справочные данные: E_a для данной реакции составляет 35 кДж/моль).

Лабораторная работа №3

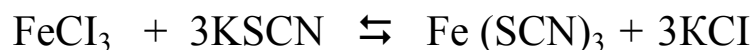
Химическое равновесие

Опыт 1. Смещение химического равновесия в обратимых процессах

а) влияние концентрации реагирующих веществ на химическое равновесие

Реактивы: 0,0025 н раствор FeCl₃, насыщенный раствор FeCl₃, 0,0025 н. раствор роданида калия (KSCN), насыщенный раствор KSCN, KCl(крист.), пробирки, пипетки.

Выполнение работы. В пробирку налить 3 мл 0,0025 н. раствора FeCl₃ и добавить несколько капель 0,0025 н. раствора роданида калия (KSCN) до появления окраски раствора. Взаимодействие протекает в соответствии с уравнение реакции:



Роданид железа (III) Fe(SCN)₃ имеет кроваво-красное окрашивание. Смесь перемешать встряхиванием и разделить на 4 пробирки, поместить их в штатив. Затем в первую пробирку добавить насыщенный раствор FeCl₃, во вторую пробирку насыщенный раствор KSCN, в третью пробирку несколько кристалликов KCl; четвертая пробирка – *контрольная* (эталонная). Сравнить изменения окраски растворов в трех пробирках с исходным цветом раствора в четвертой пробирке.

Полученные данные опытов занести в таблицу:

№ пробирки	Реагент	Окраска раствора (усиливается или ослабляется)	Направление смещения равновесия
1	FeCl_3		
2	KSCN		
3	KCl		

а) написать уравнение обратимой ионообменной реакции FeCl_3 с KSCN и выражение для константы равновесия этой реакции;

б) указать, в каком направлении смещается равновесие реакции в каждом из проведенных опытов и соответствует ли оно принципу Ле Шателье.

б) влияние концентрации реагирующего вещества на химическое равновесие

Реактивы: 25%-ный раствор гидроксида аммония, хлористый аммоний (кристалл.), фенолфталеин, вода (дистиллированная), пробирки, пипетки.

Выполнение работы. Каждую из двух пробирок заполнить дистиллированной водой на одну треть их объема, затем в каждую пробирку добавить по 5 капель фенолфталеина и по три капли 25%-ного раствора гидроксида аммония NH_4OH , смесь перемешать встряхиванием, отметить одинаковую окраску растворов. Далее в одну из пробирок добавить несколько кристалликов хлорида аммония, тщательно перемешать, отметить изменение интенсивности окраски раствора по сравнению с рас-

твором во второй пробирке (вторая пробирка сохраняется как эталон).

Написать схему равновесия в водном растворе аммиака, выражение для константы равновесия этой реакции и объяснить смещение равновесия при добавлении кристаллического хлорида аммония.

в) смещение равновесия при образовании малорастворимых веществ

Реактивы: 0.5 н. раствор хлорида магния, насыщенный раствор хлорида аммония, 1 н. раствор КОН, 1 н. раствор HCl, пробирки, пипетки.

Выполнение работы. Три пробирки поместить в штатив, в каждую пробирку внести по 3-4 капли 0.5 н. раствора хлорида магния, затем медленно добавить в каждую пробирку 1 н. раствор КОН до образования осадка, смесь перемешать встряхиванием. Далее в первую пробирку добавить по каплям 1 н. раствор HCl до растворения осадка, во вторую пробирку добавить по каплям насыщенного раствора хлорида аммония до растворения осадка, третья пробирка сохраняется с осадком.

Записать уравнение равновесного процесса образования осадка $Mg(OH)_2$ (третья пробирка), растворение осадка в результате его взаимодействия с соляной кислотой (первая пробирка) и растворение осадка при взаимодействии с хлоридом аммония.

Исходя из принципа Ле Шателье, объяснить наблюдавшиеся явления, записать выражение константы равновесия

данной реакции.

Сделать вывод об условиях и направлении смещения химического равновесия в обратимых реакциях ионного обмена в растворах электролитов.

Опыт 2. Влияние температуры на химическое равновесие

Реактивы: 25%-ный водный раствор аммиака, фенолфталеин, вода (дистиллированная), пробирки, пипетки.

Выполнение работы. Гидроксид аммония (гидрат аммиака $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) – слабое основание, которое в водном растворе диссоциирует на ионы:



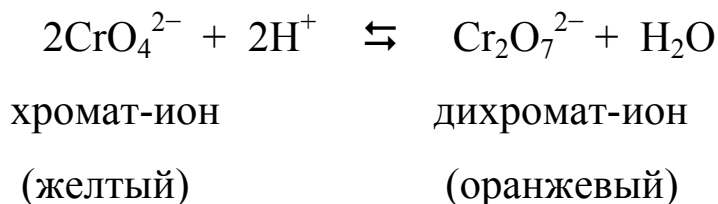
Количество гидроксид-ионов OH^- в растворе зависит от температуры. С повышением температуры равновесие смещается в сторону обратной реакции, т.е. образования $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и уменьшения концентрации гидроксид - ионов OH^- .

В пробирку с помощью капельной пипетки поместить 2 капли 25%-ного водного раствора аммиака, затем ~ 30 капель воды и 2 капли фенолфталеина, смесь перемешать встряхиванием. Нагреть пробирку с реакционной смесью на спиртовке (отметить изменение интенсивности окрашивания раствора), затем смесь охладить под струей водопроводной воды (как изменилась интенсивность окраски раствора?). Дать объяснение наблюдаемым явлениям исходя из принципа Ле Шателье.

Опыт 3. Влияние среды раствора на химическое равновесие *Реактивы:* 0,1 н. раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 0,1 н. раствор

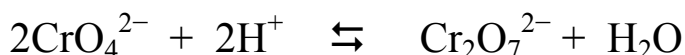
K_2CrO_4 , 2 н. раствор H_2SO_4 , 1 н. раствор KOH , пробирки, пипетки.

Выполнение работы. Хром в шестивалентном состоянии образует два аниона: хромат-ион CrO_4^{2-} (желтый цвет) и дихромат-ион $Cr_2O_7^{2-}$ (оранжевый цвет). В водных растворах хромат- и дихромат - ионы образуют равновесную систему:

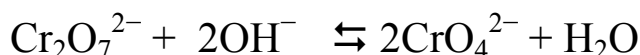


Их существование определяется наличием щелочной ($pH > 7$) или кислой ($pH < 7$) среды.

В кислой среде хроматы превращаются в дихроматы:



и желтая окраска раствора сменяется оранжевой, а в щелочной среде, наоборот, дихроматы переходят в хроматы:



В пробирку с помощью пипетки поместить 3 - 4 капли 0,1 н. раствора K_2CrO_4 , добавить такой же объем 2 н. раствора H_2SO_4 , смесь перемешать встряхиванием (окраска раствора оранжевая, характерная для аниона $Cr_2O_7^{2-}$), далее в пробирку добавить 4-5 капель 1 н. раствора KOH (окраска раствора становится желтой, характерной для аниона CrO_4^{2-}).

В пробирку с помощью пипетки поместить 3 - 4 капли 0,1 н. раствора $K_2Cr_2O_7$, добавить 4-5 капель 1 н. раствора KOH , смесь перемешать встряхиванием (окраска раствора становится желтой, характерной для аниона CrO_4^{2-}), далее в пробирку до-

бавить 4 капли 2 н. раствора H_2SO_4 , смесь перемешать встряхиванием (окраска раствора становится оранжевой, характерной для аниона $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$).

Написать молекулярные уравнения перехода хромата в дихромат и обратного процесса, используя выше приведенные ионные уравнения.

Сделать вывод о влиянии среды на образование хроматов и дихроматов.

Этот опыт можно провести, используя или только хромат калия или только дихромат калия, изменяя среду раствора и наблюдая за изменением окраски раствора только одного вещества.

Лабораторная работа №4

Растворы. Растворимость. Тепловые эффекты при растворении

Экспериментальная часть

Опыт 1. Получение гетерогенных и гомогенных дисперсных систем

а) получение суспензии

Реактивы и посуда: вода (дистилл.), глина, песок, стеклянная воронка, бумажный или стеклянный фильтр (воронка Шотта), конические колбы емкостью 50-100 мл, пробирки, спиртовка.

Выполнение работы. В пробирку налить ~ 5 мл воды, далее внести в пробирку 0,5-1 г сухой глины. Содержимое пробирки встряхнуть, отметить, что внешний вид раствора мутный, не растворившиеся частицы видны невооруженным глазом. Перенести содержимое пробирки на бумажный фильтр (бумажный фильтр вложен в стеклянную воронку, вставленную в коническую колбу). Через некоторое время: на фильтре остается осадок, а в колбе прозрачный фильтрат.

Вывод: суспензия – гетерогенная система, разделяется на компоненты механически (фильтрованием).

б) получение эмульсии

Реактивы и посуда: вода (дистилл.), толуол, пробирки, делительная воронка.

Выполнение работы. В пробирку налить ~ 5 мл воды, добавить ~ 3-5 мл толуола. Содержимое пробирки встряхнуть,

отметить, что внешний вид раствора мутный, видны капельки жидкости. Перенести содержимое пробирки в делительную воронку (если делительной воронки нет, оставить раствор в пробирке). Через некоторое время наблюдается разделение раствора на два слоя с отчетливой границей между ними. Если раствор был перенесен в делительную воронку, легко отделить один слой жидкости от другого, слив до границы раздела вначале нижний слой жидкости (чаще это водный раствор), а затем – верхний (органический слой).

Вывод: эмульсия – гетерогенная система, состоящая из двух несмешивающихся жидкостей, при стоянии жидкости разделяются на два слоя.

Эмульсии образуются при экстракции веществ животного или растительного происхождения из водных растворов органическими растворителями. **Экстракция** - извлечение вещества из раствора (как правило, водного) в слой другой, несмешивающейся водой жидкости - экстрагента (органического растворителя). Этот способ широко используется в органической и биологической химии.

в) получение истинного раствора

Реактивы и посуда: вода (дистилл.), NaCl (кристалл.), пробирки.

Выполнение работы. В пробирку налить ~ 5 мл воды, добавить ~1 г NaCl (кристалл.). Содержимое пробирки встряхнуть, отметить, что раствор прозрачный, однофазный.

Разделить такой раствор на два компонента методами, используемыми для суспензии и эмульсии, уже невозможно. Смесь не разделяется и сохраняется однофазной.

Вывод: раствор - однородная многокомпонентная система, состоящая из растворителя, растворённых веществ и продуктов их взаимодействия.

Опыт 2. Образование гидратов при растворении веществ

Реактивы и посуда: вода (дистилл.), безводный CuSO_4 , пробирки, спиртовка.

Выполнение работы. В пробирку налить ~ 5 мл воды, добавить 1-2 г безводного CuSO_4 (белый цвет). Содержимое пробирки встряхнуть, отметить, что раствор прозрачный, голубого цвета. Голубой цвет раствора указывает, что при растворении сульфата меди происходит его гидратация. С помощью спиртовки раствор в пробирке упарить наполовину, охладить холодной водопроводной водой, отметить образование голубых кристаллов медного купороса (кристаллогидрата $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$). Объяснить процессы, происходящие при растворении сульфата меди.

Опыт 3. Тепловые эффекты при растворении веществ

а) растворение гидроксида калия в воде

Реактивы и посуда: вода (дист.), КОН (крист.), пробирки, термометр.

Выполнение работы. В пробирку налить 3-5 мл воды, с

помощью термометра измерить температуру воды. Затем добавить 2-3 гранулы твердого КОН, содержимое пробирки встряхнуть, отметить температуру раствора. Объяснить, почему при растворении гидроксида калия происходит разогревание раствора. Какие процессы происходят при растворении щелочи?

б) растворение нитрата аммония в воде

Реактивы и посуда: вода (дистилл.), NH_4NO_3 (кристалл), пробирки, термометр.

Выполнение работы. В пробирку налить 3-5 мл воды, с помощью термометра измерить температуру воды. Затем добавить несколько кристаллов сухого нитрата аммония, содержимое пробирки встряхнуть, отметить температуру раствора. Объяснить, почему при растворении нитрата аммония происходит охлаждение раствора.

Опыт 4. Приготовление водного и спиртового растворов йода

Реактивы и посуда: вода (дистилл.), этанол (безводный), I_2 (кристалл), пробирки.

Выполнение работы. В одну пробирку налить 1-2 мл воды, во вторую пробирку столько же этилового спирта. Затем добавить в каждую пробирку несколько кристалликов кристаллического йода, содержимое пробирок встряхнуть, наблюдать разную растворимость йода. Объяснить, почему йод лучше растворяется в спирте, чем в воде.

Опыт 5. Взаимная растворимость жидкостей на примере этанола и воды

Реактивы и посуда: вода (дистилл.), этанол (безводный), пробирки.

Выполнение работы. В пробирку налить 3-5 мл воды, добавить такой же объем этанола, содержимое пробирки встряхнуть, отметить прозрачность раствора. К полученному раствору добавить ~ 1 мл спирта, содержимое пробирки встряхнуть, прозрачность раствора не изменяется. Далее к раствору добавить ~1 мл воды, изменений с раствором не происходит.

Объяснить природу взаимной растворимости воды и спирта.

Лабораторная работа №5

Электролитическая диссоциация кислот, оснований и солей в водных растворах. Гидролиз солей

Опыт 1. Электролитическая диссоциация кислот и оснований

Реактивы: 0.1 н. раствор HCl, 0.1н раствор NaOH, набор индикаторов: фенолфталеин, метиловый оранжевый, лакмус, вода дист.

Выполнение работы. В каждую из трех пробирок с помощью пипетки поместить по 8-10 капель дистиллированной воды, затем в первую пробирку добавить 1-2 капли фенолфталеина, (отметить цвет), во вторую пробирку добавить 1-2 капли метилоранжа (отметить цвет), в третью пробирку добавить 1-2 капли лакмуса (отметить цвет), наблюдения занести в таблицу опыта. Далее в каждую из других трех пробирок поместить по 8-10 капель 0.1 н раствора соляной кислоты и в каждую добавить индикаторы аналогично опыту с дистиллированной водой, отметить цвет растворов, наблюдения занести в таблицу опыта. Затем в каждую из других трех пробирок поместить по 8-10 капель 0.1 н раствора гидроксида натрия и в каждую добавить индикаторы аналогично опыту с дистиллированной водой, отметить цвет растворов, наблюдения занести в таблицу опыта. Написать уравнения электролитической диссоциации соляной кислоты и гидроксида натрия.

Индикатор	Цвет индикатора		
	в дист. H_2O	в кислой среде де H^+	в щелочной среде де OH^-
Фенолфталеин			
Метилоранж			
Лакмус			

Опыт 2. Сравнение химической активности кислот

а) взаимодействие соляной и уксусной кислот с $CaCO_3$

Реактивы: 2 н. раствор HCl , 2 н раствор CH_3COOH , $CaCO_3$ (мел), Zn (металлический).

Выполнение работы. В одну из двух пробирок с помощью пипетки поместить по 4-5 капель хлороводородной кислоты, во вторую пробирку поместить по 4-5 капель уксусной кислоты. В каждую пробирку опустить по одному одинаковому кусочку мела.

Отметить: в какой пробирке процесс протекает более энергично? Какой выделяется газ? В растворе какой кислоты выше концентрация водородных ионов? Написать молекулярные и ионные уравнения реакций.

б) взаимодействие соляной и уксусной кислот с цинком

Выполнение работы. В одну из двух пробирок налить раствор хлороводородной кислоты (~ одну треть объема пробирки), во вторую пробирку такое же количество уксусной кисло-

ты. В каждую пробирку опустить по одному одинаковому кусочку металлического цинка. Отметить: в какой пробирке процесс протекает более энергично? Какой выделяется газ? Написать молекулярные и ионные уравнения реакций.

Опыт 3. Влияние одноименного иона на степень диссоциации слабого электролита

Реактивы: 0.1 н. раствор уксусной кислоты, 0.1 н. раствор NH_4OH , набор индикаторов: фенолфталеин, метилоранж, NH_4Cl (тв), CH_3COONa (крист.).

а) влияние ацетат-анионов на диссоциацию уксусной кислоты

Выполнение работы. В каждую из двух пробирок с помощью пипетки поместить по 5-6 капель 0,1 н. раствора уксусной кислоты, затем в обе пробирки добавить 1-2 капли метилоранжа (отметить, что растворы имеют розово-красную окраску (цвет, характерный для кислой среды). Далее в одну из пробирок поместить несколько кристалликов ацетата натрия (CH_3COONa), содержимое пробирки встряхнуть, раствор приобрел оранжевую окраску, характерную для нейтральной среды. Написать уравнение диссоциации уксусной кислоты. Что происходит при добавлении ацетат анионов (в виде ацетата натрия)? Пользуясь выражением константы диссоциации для уксусной кислоты $K_d(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,86 \cdot 10^{-5}$, объяснить причину смещения равновесия.

б) влияние катионов аммония на диссоциацию гидроксида аммония

Выполнение работы. В каждую из двух пробирок с помощью пипетки поместить по 5-6 капель 0,1 н. раствора гидроксида аммония, затем в обе пробирки добавить 1-2 капли фенолфталеина (отметить, что растворы имеют малиновую окраску (цвет, характерный для щелочной среды)). Далее в одну из пробирок поместить несколько кристалликов хлорида аммония (NH_4Cl), содержимое пробирки встряхнуть, раствор обесцвечивается (цвет, характерный для нейтральной среды). Написать уравнение диссоциации гидроксида аммония. Что происходит при добавлении катиона аммония (в виде хлорида аммония)? Пользуясь выражением константы диссоциации для гидроксида аммония $K_d(\text{NH}_4\text{OH}) = 1,77 \cdot 10^{-5}$, объяснить причину смещения равновесия.

Опыт 4. Свойства амфотерных электролитов

Реактивы: 0.5 н. раствор HCl , 0.5 н. раствор NaOH , 0.5 н. раствор ZnSO_4 , 0.5 н. раствор AlCl_3 .

Выполнение работы. В пробирку с помощью пипетки поместить по 8-10 капель 2 н. раствора сульфата цинка (ZnSO_4), добавить 3-4 капли 0.5 н. раствора NaOH , выпадает белый осадок. Содержимое пробирки встряхнуть, разделить на две части. Затем в одну из пробирок добавить 8-10 капель 0.1 н. раствора соляной кислоты, осадок растворился. Во вторую пробир-

ку с осадком добавить 8-10 капель 0.5 н раствора NaOH, осадок растворился. Написать уравнения реакций, соответствующих двойственной диссоциации гидроксида цинка.

Аналогичный опыт провести с 0.5 н раствором AlCl_3 . Написать уравнения реакций, подтверждающих амфотерность гидроксида алюминия.

Опыт 5. Образование малорастворимых веществ

Реактивы: 0.5 н. раствор Na_2SiO_3 , 0.5 н раствор NaOH, 0.5 н раствор FeCl_3 , 0.5 н раствор HCl, 0.5 н раствор BaCl_2 , 0.5 н. раствор H_2SO_4 .

Выполнение работы. В пробирку с помощью пипетки поместить по 5-6 капель 0.5 н раствора метасиликата натрия, добавить 5-6 капель 0.5 н раствора HCl, содержимое пробирки встряхнуть, выпадает белый осадок метакремниевой кислоты.

Затем во вторую пробирку поместить 5-6 капель 0.5 н раствора FeCl_3 и 6 капель 0.5 н раствора NaOH, выпадает бурый осадок гидроксида железа (III).

В третью пробирку добавить 8-10 капель 0.5 н. раствор H_2SO_4 и добавить 8-10 капель 0.5 н. раствора BaCl_2 , выпадает белый осадок сульфата бария. Написать уравнения соответствующих реакций в молекулярной и ионной формах.

Гидролиз солей

Опыт 1. Реакция среды в растворах различных солей

Реактивы: AlCl_3 (тв), CH_3COONa (крист.), Na_2CO_3 (тв), $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (тв), $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (тв), KCl (тв), дист. вода,

набор индикаторов: фенолфталеин, метилоранж, универсальная индикаторная бумага.

Выполнение работы. Приготовить растворы солей. В пробирку налить 1 мл дист. воды и добавить несколько кристалликов $AlCl_3$, содержимое пробирки встряхнуть, смочить раствором универсальную индикаторную бумагу. Отметить pH среды. Подобным образом приготовить и исследовать водные растворы $AlCl_3$, CH_3COONa , Na_2CO_3 , $(NH_4)_2CO_3$, CH_3COONH_4 , KCl . Полученные данные занести в таблицу. О чем свидетельствует смещение pH раствора в кислую или щелочную область? Какие соли и почему подвергаются гидролизу? Написать уравнения процессов гидролиза каждой соли (1 стадия) в ионной и молекулярной формах.

Таблица

Формула соли	Реакция среды	pH раствора
$AlCl_3$		
CH_3COONa		
Na_2CO_3		
$(NH_4)_2CO_3$		

Опыт 2. Влияние заряда катиона на полноту гидролиза по катиону

Реактивы: $FeCl_3$ (тв), $FeSO_4$ (тв), дист. вода, набор индикаторов: фенолфталеин, метилоранж, универсальная индикаторная бумага.

Выполнение работы. Приготовить растворы солей. В пробирку налить 1 мл дист. воды и добавить несколько кристалликов FeCl_3 , содержимое пробирки встряхнуть, смочить раствором универсальную индикаторную бумагу. Отметить pH среды. Подобным образом приготовить раствор FeSO_4 и определить pH среды. Сравнить pH растворов FeSO_4 и FeCl_3 . Какая из двух солей гидролизует сильнее и почему? Написать ионные и молекулярные уравнения гидролиза этих солей по первой ступени гидролиза.

Опыт 3. Сравнение гидролизуетости соли по аниону

Реактивы: Na_2CO_3 (тв), Na_2SO_3 (тв), дист. вода, набор индикаторов: фенолфталеин, метилоранж, универсальная индикаторная бумага

Выполнение работы. Приготовить растворы солей: Na_2CO_3 и Na_2SO_3 аналогично приготовлению солей в предыдущем опыте. С помощью универсальной индикаторной бумаги сравнить pH растворов Na_2SO_3 и Na_2CO_3 . В отчёте написать ионные и молекулярные уравнения гидролиза этих солей. По величине pH указать, в каком из двух растворов больше: а) степень гидролиза; б) концентрация OH^- -ионов.

Опыт 4. Влияние ряда факторов на степень гидролиза

Реактивы: 0.5 н. раствор FeCl_3 , 0.2 н. раствор FeCl_3 дист. вода., набор индикаторов: фенолфталеин, метилоранж, универсальная индикаторная бумага

а) Влияние концентрации раствора FeCl_3 на степень

гидролиза FeCl_3

Выполнение работы. В пробирку поместить 5 капель 0.5 н. раствора FeCl_3 . С помощью универсальной индикаторной бумаги установить среду раствора (рН). Раствор в пробирке разбавить водой, увеличив объем в 3–4 раза и установить рН разбавленного раствора.

Написать уравнения гидролиза FeCl_3 по первой и второй стадии в молекулярном и ионном виде. Сделать вывод о влиянии концентрации соли на полноту протекания гидролиза.

б) Влияние температуры на степень гидролиза FeCl_3

Выполнение работы. В пробирку на одну треть ее объема поместить 0.2 н раствор хлорида железа (III), нагреть до кипения и прокипятить его 1-2 минуты на спиртовке. Раствор при кипячении становится мутным, протекает гидролиз FeCl_3 .

В отчёте написать уравнения гидролиза FeCl_3 в молекулярном и ионном виде (все стадии), имея в виду, что вторая и третья стадии гидролиза возможны лишь при нагревании.

По полученным наблюдениям сделать общий вывод о влиянии концентрации раствора соли и температуры на полноту протекания гидролиза солей.

Опыт 5. Образование основных и кислых солей при гидролизе

Реактивы: 0.5 н. раствор AlCl_3 , 0.5 н. раствор CH_3COONa ,

Na_2SO_3 (тв), дист. вода., набор индикаторов: фенолфталеин, метилоранж, универсальная индикаторная бумага

а) гидролиз ацетата алюминия

Выполнение работы. В пробирку поместить 7 -5 капель 0.5 н. раствора AlCl_3 , добавить такой же объем 0.5 н. раствора CH_3COONa . Содержимое пробирки встряхнуть, нагреть смесь до кипения. Отметить появление $\text{Al}(\text{OH})_2\text{CH}_3\text{COO}$ (раствор мутнеет или образуется осадок). Написать уравнение образования ацетата алюминия и ионное и молекулярное уравнение его гидролиза. На какой ступени образовался осадок $\text{Al}(\text{OH})_2\text{CH}_3\text{COO}$.

б) гидролиз сульфита натрия

Выполнение работы. В пробирку поместить 1-2 мл дистиллированной воды, добавить несколько кристалликов Na_2SO_3 , содержимое пробирки встряхнуть. С помощью универсальной индикаторной бумаги установить среду раствора (рН). Какие в растворе появились ионы? Какая соль является продуктом гидролиза по первой ступени? Написать ионное и молекулярное уравнение гидролиза Na_2SO_3 .

Лабораторная работа № 6

Окислительно - восстановительные реакции

Опыт 1. Влияние среды на окислительные свойства перманганата калия

а) восстановление KMnO_4 в кислой среде сульфитом натрия

Реактивы: 0,1н. раствор KMnO_4 , 2н раствор H_2SO_4 , крист. Na_2SO_3 .

Выполнение работы. В пробирку с помощью пипетки поместить 3 - 4 капли 0,1н. раствора KMnO_4 , добавить такой же объем 2н раствора H_2SO_4 (окраска раствора розово-фиолетовая, она характерна для аниона MnO_4^-), далее внести в пробирку несколько крупинок сухого Na_2SO_3 . Содержимое пробирки встряхнуть, отметить, что раствор обесцветился (бесцветный водный раствор солей марганца характерен для катиона Mn^{2+}).

В схеме реакции:



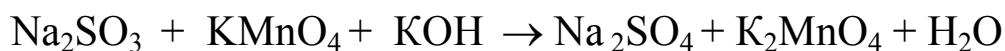
Подобрать стехиометрические коэффициенты методом электронного баланса, указать окислитель и восстановитель.

б) восстановление KMnO_4 в щелочной среде сульфитом натрия

Реактивы: 0,1 н. раствор KMnO_4 , 2н раствор KOH , Na_2SO_3 крист.

Выполнение работы. В пробирку с помощью пипетки поместить 3 - 4 капли 0,1н. раствора KMnO_4 , добавить такой же объем 2н раствора KOH (окраска раствора розово-фиолетовая, она характерна для аниона MnO_4^-), далее внести в пробирку не-

сколько крупинок сухого Na_2SO_3 . Содержимое пробирки встряхнуть, отметить, что раствор приобрел темно-зеленую окраску, характерную для аниона MnO_4^{2-}). В схеме реакции:

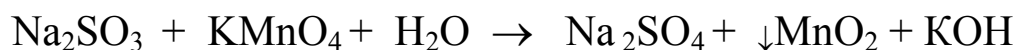


Подобрать стехиометрические коэффициенты методом электронного баланса, указать окислитель и восстановитель.

в) восстановление KMnO_4 в нейтральной среде сульфитом натрия

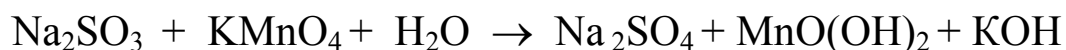
Реактивы: 0,1н. раствор KMnO_4 , Na_2SO_3 крист., H_2O дист.

Выполнение работы. В пробирку с помощью пипетки поместить 3 - 4 капли 0,1н. раствора KMnO_4 , добавить такой же объем дистиллированной H_2O (окраска раствора розово - фиолетовая, как и в предыдущих опытах, она характерна для аниона MnO_4^-), далее внести в пробирку несколько крупинок сухого Na_2SO_3 . Содержимое пробирки встряхнуть, выпадает бурого цвета осадок MnO_2 . В схеме реакции:



Подобрать стехиометрические коэффициенты методом электронного баланса, указать окислитель и восстановитель.

Если раствор приобрел гранатовый цвет, то произошло образование промежуточного продукта $\text{MnO}(\text{OH})_2$ по схеме:



Затем окисление раствора кислородом воздуха приводит к выпадению бурого цвета осадка MnO_2 .

В какой среде перманганат калия восстанавливается

сильнее(наиболее ярко проявляются его окислительные свойства) ?

Опыт 2. Окислительные свойства дихромата калия

а) восстановление $K_2Cr_2O_7$ в кислой среде сульфатом железа(II)

Реактивы: 0,1н. раствор $K_2Cr_2O_7$, 2н раствор H_2SO_4 , кристаллический $FeSO_4$.

Выполнение работы. В пробирку с помощью пипетки поместить 3 - 4 капли 0,1н. раствора $K_2Cr_2O_7$, добавить такой же объем 2н раствора H_2SO_4 (окраска раствора оранжевая, она характерна для аниона $Cr_2O_7^{2-}$), далее внести в пробирку несколько кристалликов $FeSO_4$. Содержимое пробирки встряхнуть, отметить изменение цвета раствора. Добавить к смеси 2 капли $K_4[Fe(CN)_6]$ - реагента на катион железа Fe^{3+} , образуется тёмно-синий осадок

(берлинская лазурь) $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$. Назвать полученное комплексное соединение.

В схеме реакции:

$$FeSO_4 + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$$

подобрать стехиометрические коэффициенты методом электронного баланса, указать окислитель и восстановитель.

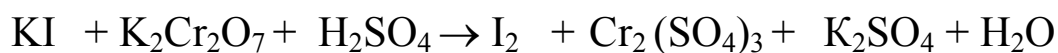
б). восстановление $K_2Cr_2O_7$ в кислой среде иодидом калия

Реактивы: 0,1н. раствор $K_2Cr_2O_7$, 2н. раствор H_2SO_4 , 0,1н. раствор KI .

Выполнение работы. В пробирку с помощью пипетки поместить 3 - 4 капли 0,1н. раствора $K_2Cr_2O_7$, добавить такой же объем 2н. раствора H_2SO_4 (окраска раствора оранжевая, она характерна для аниона $Cr_2O_7^{2-}$), далее добавить 2 капли раствора 0,1н KI.

Раствор окрасился в коричневый цвет, появился темный осадок. Для подтверждения образования I_2 в раствор опускается крахмальная бумажка, цвет которой становится темно- синим.

В схеме реакции:



подобрать стехиометрические коэффициенты методом электронного баланса, указать окислитель и восстановитель.

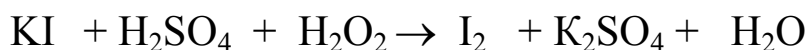
Опыт 3. Окислительно-восстановительные свойства пероксида водорода H_2O_2 .

а) восстановление H_2O_2 в кислой среде иодидом калия

Реактивы: 0,1н. раствор KI, 2н раствор H_2SO_4 , 3% ный раствор H_2O_2 .

Выполнение работы. В пробирку с помощью пипетки поместить 3 - 4 капли 0,1н. раствора KI, добавить такой же объем 2н. раствора H_2SO_4 , далее добавить 3-4 капли раствора 3% - ного раствор H_2O_2 . Бесцветный раствор приобретает коричневую окраску вследствие появления в растворе I_2 .

В схеме реакции:



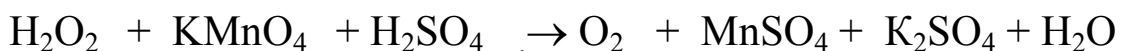
подобрать стехиометрические коэффициенты для этой реакции методом электронного баланса, указать окислитель и восстановитель.

б) окисление H_2O_2 в кислой среде перманганатом калия

Реактивы: 0,1н. раствор KMnO_4 , 2н. раствор H_2SO_4 , 3% ный раствор H_2O_2 .

Выполнение работы. В пробирку с помощью пипетки поместить 3 - 4 капли 0,1н. раствора KMnO_4 , добавить такой же объем 2н. раствора H_2SO_4 (окраска раствора розово-фиолетовая), далее добавить 3-4 капли раствора 3% ного раствор H_2O_2 . Раствор обесцвечивается, что указывает на образование катиона Mn^{2+}), выделяется газ. При внесении в пробирку тлеющей лучинки она вспыхивает, что указывает на выделение O_2 .

В схеме реакции:



подобрать стехиометрические коэффициенты методом электронного баланса, указать окислитель и восстановитель.

Сформулируйте вывод: почему пероксид водорода может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства? Какие продукты образуются при окислении и восстановлении пероксида водорода?

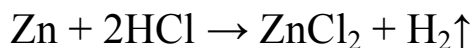
Лабораторная работа № 7

Коррозия металлов

Реактивы: 0.01н раствор HCl, 0.5н раствор CuSO₄, 0.5н раствор CuCl₂, цинк (гранулы), алюминий (кусочки проволоки), медная проволока, раствор H₂SO₄, раствор K₃Fe(CN)₆ (красная кровяная соль), уротропин (сухой), NaCl (кристаллический).

Опыт 1. Образование гальванических элементов

а) гранулу цинка опустить в пробирку с разбавленным раствором HCl (2-3 мл). Происходит реакция:



Выделение пузырьков идет медленно.

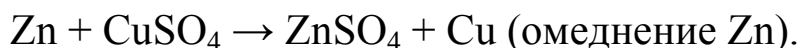
В другую пробирку с кислотой опустить медную проволоку. Убедитесь, что выделение пузырьков H₂ на меди не происходит.

Вынуть медную проволоку и ввести ее в первую пробирку до соприкосновения с гранулой цинка. Убедитесь, что на поверхности меди идет бурное выделение пузырьков газа (H₂).

Объясните наблюдаемое явление.

б) в пробирку с раствором CuSO₄ (2-3 мл) опустить гранулу цинка. Через 3-5 мин. слить раствор и осторожно промыть омедненную гранулу водой.

В две пробирки налить по 3-4 мл раствора соляной кислоты. В одну опустить гранулу омедненного цинка, в другую гранулу цинка, не подвергавшегося действию CuSO₄:



Убедитесь, что в первой пробирке водород выделяется более энергично. Видно, что происходит «отделение» медного покрытия.

Как следует из результатов опыта 1, на контакте двух металлов Zn/Cu возникает гальванический элемент, где

на аноде: $Zn - 2\bar{e} \rightarrow Zn^{+2}$, цинк переходит в раствор в виде ионов, оставляя электроны в металле (окисление)

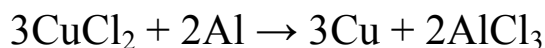
на катоде: $2H^{+} + 2\bar{e} \rightarrow H_2$, избыток электронов переходит к меди и соединяется в растворе с ионами водорода (водородная деполяризация).

Коррозия металла резко усиливается, если он соприкасается с каким-либо другим менее активным металлом, т.е. расположенным в ряду активности металлов правее его.

Аналогичные процессы протекают при электрохимической коррозии металлов и сплавов, которые всегда являются неоднородными.

Опыт 2. Влияние оксидных пленок на процесс коррозии

В две пробирки поместить по 2-3 кусочка алюминия. В одну добавить раствор $CuSO_4$, в другую – $CuCl_2$. убедитесь, что отношение Al к растворам взятых солей различное. В растворе с $CuCl_2$ происходит следующая реакция:

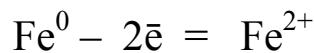


Алюминий покрывается слоем меди (омедняется). Эта реакция становится возможной, т.к. в растворе CuCl_2 присутствуют ионы Cl^- , которые разрушают оксидную пленку Al_2O_3 на поверхности металла алюминия, т.е. способствуют его коррозии.

Добавьте к раствору CuSO_4 немного NaCl (крист.). Что наблюдается? Коррозионные процессы протекают интенсивнее. На поверхности кусочков алюминия происходит отложение меди, возникает также гальванический элемент.

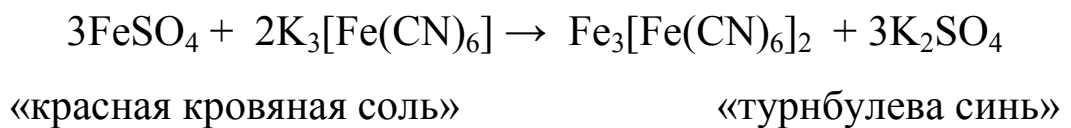
Опыт 3. Катодное и анодное покрытия

Качественной реакцией для обнаружения ионов Fe^{+2} (а именно эти ионы появляются в растворе при коррозии:



является взаимодействие его с «красной кровяной солью» - гексацианоферратом (III) калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. При взаимодействии Fe^{2+} с этим реактивом появляется осадок темносинего цвета («турнбулева синь»).

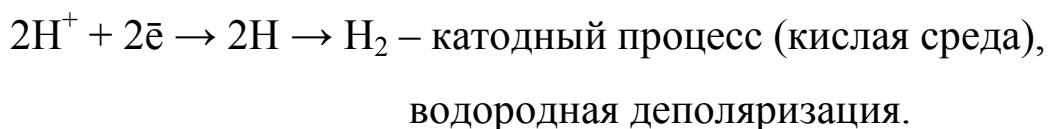
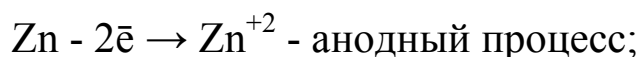
Налейте в пробирку слабый раствор FeSO_4 , прибавьте несколько капель $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. появляется синее окрашивание раствора. Процесс описывается уравнением:



В две пробирки налить по 4-5 мл раствора серной кислоты,

добавить в каждую по 2 капли раствора «красной кровяной соли». В одну опустить полоску оцинкованного железа (анодное покрытие), в другую – луженого (катодное покрытие). Можно увидеть, что через 5-10 минут по краям (место разлома) пластинки луженого железа появляется синее окрашивание. Это свидетельствует о поступлении ионов Fe^{+2} в раствор. Подобное явление находит объяснение в следующем.

Анодное покрытие (оцинкованное железо). Цинк более активный металл: $E_{\text{Zn}/\text{Zn}^{+2}}^0 = -0.76 \text{ В}$, $E_{\text{Fe}/\text{Fe}^{+2}}^0 = -0.44 \text{ В}$. В случае нарушения целостности возникает гальванический элемент (-)Zn | ZnSO_4 || CuSO_4 | Cu(+).



Цинк в ходе процесса переходит в раствор, а железо остается не разрушенным до тех пор, пока более активный металл не разрушится.

Катодное покрытие (луженое железо). Менее активный металл: $E_{\text{Fe}/\text{Fe}^{+2}}^0 = -0.44 \text{ В}$, $E_{\text{Sn}/\text{Sn}^{+2}}^{0^2} = -0.14 \text{ В}$. при нарушении целостности покрытия (царапины, изгиб металлического изделия и др.) начинает разрушаться (окисляться) более активный металл изделия: $\text{Fe} - 2\bar{e} = \text{Fe}^{2+}$.

Таким образом, коррозия металла резко усиливается, если он соприкасается с каким-либо другим менее активным металлом, т.е. расположенном в электрохимическом ряду напряжений правее его. Но коррозия замедляется, если металл соприка-

сается с другим металлом, расположенным левее в электрохимическом ряду напряжений металлов, т.е. более активным.

Опыт 4. Действие ингибиторов коррозии

В две пробирки внесите 3-5 мл 2н раствора соляной кислоты, опустите в них по грануле цинка. Когда выделение водорода станет достаточно интенсивным прибавить в одну из пробирок микрошпатель порошка уротропина. Наблюдаем, что интенсивность выделения пузырьков водорода в этой пробирке снижается. Это можно объяснить введением в жидкую среду специального органического вещества, замедлителя коррозии (ингибитора). В качестве ингибиторов коррозии металлов используют и другие вещества: фосфаты, нитриты натрия, мочевины, фенолы, ароматические амины и др.

Лабораторная работа № 8

Тема: Комплексные соединения

Опыт 1. Образование и электролитическая диссоциация соединений с комплексным катионом

а). Получение комплексной соли никеля

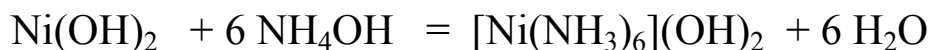
Реактивы: 0,1 н. раствор NiSO₄, 2н раствор NaOH, 25%-ный раствор гидроксида аммония.

Выполнение работы. В пробирку с помощью пипетки поместить 3 - 4 капли 0,1 н. раствора NiSO₄ (отметить цвет), добавить такой же объем 2н раствора NaOH, образуется осадок (отметить цвет). К осадку добавить 5 - 6 капель 25%-ного раствора гидроксида аммония, отметить растворение осадка и образование окрашенного раствора (отметить цвет) комплексного основания никеля (координационное число Ni равно 6).

Пример записи данных опыта:

- Написать уравнение реакции образования гидроксида никеля: $\text{NiSO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Ni(OH)}_2 \downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$

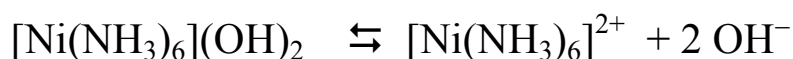
- Написать уравнение реакции взаимодействия гидроксида никеля с аммиаком (к.ч.(Ni²⁺) = 6):



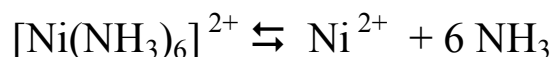
- Назвать полученное комплексное соединение никеля:

[Ni(NH₃)₆](OH)₂ - гидроксид тетраамминникеля (II)

- Написать уравнение электролитической диссоциации [Ni(NH₃)₆](OH)₂:



- Написать уравнение диссоциации $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ и выражение для константы нестойкости комплекса



$$K_{\text{H}} = \frac{[\text{Ni}^{2+}][\text{NH}_3]^6}{[[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}]} = 2 \cdot 10^{-9}$$

- Обосновать какое основание никеля является более сильным: простое или комплексное, основываясь на данных о растворимости.

Произведение растворимости (ПР) $\text{Ni}(\text{OH})_2$ равно $= 1 \cdot 10^{-18}$ (справочные данные), растворимость $\text{Ni}(\text{OH})_2$ невелика, распад на ионы незначителен, концентрация в растворе $(\text{OH})^-$ небольшая.

Соединение $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$ растворимо, диссоциирует как сильный электролит, следовательно, концентрация в растворе $(\text{OH})^-$ гидроксогрупп значительна; константа нестойкости $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+} = 2 \cdot 10^{-9}$, больше, чем ПР ($\text{Ni}(\text{OH})_2$).

Таким образом, комплексное основание никеля более сильное, чем простое.

б). Получение комплексной соли меди

Реактивы: 0,1 н. раствор CuSO_4 , 25%-ный раствор гидроксида аммония.

Выполнение работы. В пробирку с помощью пипетки поместить 3 - 4 капли 0,1 н. раствора CuSO_4 , медленно, при встряхивании добавить 4-5 капель 25%-ного раствора гидро-

ксида аммония, отметить образование осадка основной соли $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$ по уравнению:



с последующим растворением осадка и образования окрашенного раствора (отметить цвет) комплексного соединения меди – сульфата тетраамминмеди (II) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$.

Провести запись данных опыта аналогично предыдущему:

- Написать уравнение реакции взаимодействия гидроксосульфата меди с аммиаком с образованием комплексного соединения – сульфата тетраамминмеди (II).
- Написать уравнение электролитической диссоциации полученного комплексного соединения.
- Написать уравнение выражение для константы нестойкости этого комплексного иона.

Опыт 2. Получение и исследование прочности комплексов серебра

Реактивы: 0,1 н. раствор AgNO_3 , 0,1 н. раствор NaCl , 0,1 н. раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0,1 н. раствор KI , 25%-ный раствор гидроксида аммония.

Выполнение работы. В пробирку с помощью пипетки поместить 4 - 5 капель 0,1 н. раствора AgNO_3 , прибавить 5 - 6 капель 0,1 н. раствора NaCl , выпадает осадок хлорида серебра. Разделить содержимое пробирки на две пробирки. В одну пробирку добавить 25%-ный раствор гидроксида аммония, в другую - 0,1 н. раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Осадки в первой и второй пробирках растворяются, что свидетельствует об образовании ком-

плексных соединений: в первой пробирке образуется $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, во второй пробирке – $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$. В каждую пробирку добавить по 2 капли 0,1 н. раствора KI и содержимое пробирок встряхнуть. Выпадение осадка AgI в одной из пробирок указывает на непрочность комплексного иона в полученном комплексном соединении (каком?).

- Написать уравнение реакции образования хлорида серебра при взаимодействии AgNO_3 и NaCl .
- Написать уравнение реакции взаимодействия хлорида серебра с аммиаком с образованием $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, (к.ч. $(\text{Ag}^+) = 2$).
- Написать уравнение реакции взаимодействия хлорида серебра с $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с образованием $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$, (к.ч. $(\text{Ag}^+) = 2$).
- Назвать полученное комплексное соединение $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, указать тип комплекса и его заряд; указать комплексообразователь, его к.ч., лиганды, внешнюю и внутреннюю сферы.
- Назвать полученное комплексное соединение $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$, указать тип комплекса и его заряд; указать комплексообразователь, его к.ч., лиганды, внешнюю и внутреннюю сферы.
- Написать уравнение электролитической диссоциации комплексных соединений $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ и $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$.
- Написать уравнение электролитической диссо-

циации комплексного иона $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ и выражение для константы нестойкости этого комплексного иона. Как влияет введение KI на сдвиг равновесия диссоциации этого комплексного иона и его устойчивость?

- Написать уравнение электролитической диссоциации комплексного иона $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ и выражение для константы нестойкости этого комплексного иона. Как влияет введение KI на сдвиг равновесия диссоциации этого комплексного иона и его устойчивость?

Опыт 3. Получение двойного комплексного соединения

Реактивы: 0,1 н. раствор NiSO_4 , 0,1 н. раствор $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, 25%-ный раствор гидроксида аммония.

Выполнение работы. В пробирку с помощью пипетки поместить 2-3 капли 0,5 н. раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и 4 - 5 капель 0,1 н. раствора NiSO_4 , образуется осадок это $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (отметить цвет).

К осадку добавить 25%-ный раствор гидроксида аммония, содержимое пробирок встряхнуть. Полученный ранее осадок исчезает, образуется двойное комплексное соединение $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в виде кристаллов лиловой окраски.

- Написать уравнение обменной реакции между $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и NiSO_4 с образованием $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

- Назвать полученное комплексное соединение $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, указать тип комплекса и его заряд; назвать комплексообразователь, указать его к.ч., лиганды, внеш-

ную и внутреннюю сферы.

- Написать уравнение реакции взаимодействия $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ с аммиаком с образованием комплексного соединения $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Назвать полученное комплексное соединение, указать комплексообразователи, их к.ч., лиганды.
- Написать уравнение электролитической диссоциации комплексного соединения $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, и его комплексных ионов.

Опыт 4. Влияние растворителя на образование комплексов кобальта

Реактивы: кристаллический $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, этиловый спирт, вода.

Выполнение работы. В две пробирки с помощью шпателя поместить по 2-3 кристаллика $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (отметить цвет). В одну пробирку добавить ~ 0,5 мл спирта, во вторую столько же воды, встряхиванием содержимого в пробирке растворить $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Отметить, что в пробирке с водой цвет раствора розовый – цвет иона $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. При растворении $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в воде образуется анионное комплексное соединение $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$. При растворении $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в спирте образуется комплексное соединение состава $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$ (проявляется дегидратирующее действие этилового спирта), так называемый неэлектролит (нейтральный комплекс). Такие комплексные соединения не имеют внешней сферы, не диссоциируют в

растворе.

Комплексное соединение $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$ в спирте имеет синюю окраску. При добавлении к спиртовому раствору воды раствор приобретает розовый цвет – образуется $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$.

- Назвать полученное комплексное соединение $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$, указать тип комплекса и его заряд; указать комплексобразователь, его к.ч., лиганды, внешнюю и внутреннюю сферы комплекса.

- Написать уравнение электролитической диссоциации комплексного соединения $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ и его комплексного иона $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и выражение для константы нестойкости этого комплексного иона.

- Назвать полученное комплексное соединение $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$, указать тип комплекса и его заряд; комплексобразователь, его к.ч., лиганды; написать выражение для константы нестойкости этого комплексного соединения.

Опыт 5. Обменные реакции в комплексных соединениях

Реактивы: 0,1 н. раствор CuSO_4 , 0,1 н. раствор $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Выполнение работы. В пробирку с помощью пипетки поместить 3-4 капли 0,1 н. раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и столько же капель 0,1 н. раствора CuSO_4 , образуется грязно-коричневый осадок комплексного соединения $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

- Написать уравнение обменной реакции между

$K_4[Fe(CN)_6]$ и $CuSO_4$ с образованием $Cu_2[Fe(CN)_6]$.

- Назвать полученное комплексное соединение $Cu_2[Fe(CN)_6]$, указать тип комплекса и его заряд; назвать комплексообразователь, указать его к.ч., лиганды, внешнюю и внутреннюю сферы.
- Написать уравнение электролитической диссоциации комплексного соединения $Cu_2[Fe(CN)_6]$, его комплексного иона $[Fe(CN)_6]^{4-}$ и выражение для константы нестойкости этого комплексного иона.

Опыт 6. Окислительно-восстановительная реакция с участием комплексных соединений

Реактивы: 0,05 н. раствор $KMnO_4$, 0,1 н. раствор $K_4[Fe(CN)_6]$, 2 н. раствор H_2SO_4 .

Выполнение работы. В пробирку с помощью пипетки поместить 3-4 капли 0,1 н. раствора $KMnO_4$, добавить столько же капель серной кислоты для создания кислой среды раствора (цвет раствора розово-фиолетовый). Далее, к содержимому пробирки по каплям добавлять 0,1 н. раствор $K_4[Fe(CN)_6]$ при постоянном встряхивании. Происходит обесцвечивание раствора, перманганат-ион восстанавливается до Mn^{+2} , а катион железа в комплексном ионе окисляется до Fe^{+3} . К раствору $K_4[Fe(CN)_6]$ добавить каплю раствора $FeCl_3$, указать цвет раствора, назвать новое образовавшееся комплексное соединение.

- Написать уравнение окислительно-восстановительной реакции между $K_4[Fe(CN)_6]$ и $KMnO_4$

с образованием $K_3[Fe(CN)_6]$.

- Назвать полученное комплексное соединение $K_3[Fe(CN)_6]$, указать тип комплекса и его заряд; назвать комплексообразователь, указать его к.ч., лиганды, внешнюю и внутреннюю сферы.

- Написать уравнение обменной реакции между $K_4[Fe(CN)_6]$ и $FeCl_3$, назвать полученное комплексное соединение.

ОСНОВНЫЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ВЫПОЛНЕНИЮ И ОФОРМЛЕНИЮ КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЫ

Приступать к выполнению контрольной работы можно лишь после изучения дисциплины в соответствии с программой. Необходимо помнить, что программа дисциплины единая для студентов соответствующего направления подготовки независимо от форм обучения.

- контрольная работа является критерием подготовки студента-заочника к экзаменационной сессии, поэтому лишь **самостоятельное** выполнение контрольной работы является залогом успешной сдачи экзамена по дисциплине;
- выберите свой вариант контрольной работы в соответствии с последней цифрой номера зачетной книжки;
- обратите внимание: **нумерация заданий - по разделам**;
- на вопросы, изложенные в заданиях (полная запись вопроса обязательна), следует отвечать по существу, не переписывая многостраничных текстов из книг;
- одинаково недопустимы как только текстовые ответы без формул и уравнений реакций, так и ответы в виде формул и уравнений без текста;
- задания составлены таким образом, что они соответствуют основным разделам программы, поэтому рекомендуется выполнять контрольную работу поэтапно, по

мере изучения разделов;

- студентам, не имеющим достаточного уровня подготовки по химии в объеме средней школы, рекомендуется предварительно изучить указанный курс по пособию для поступающих в вузы;

- для того, чтобы выяснить, обладаете ли Вы минимальными навыками записи формул и уравнений реакций, выполните следующие задания:

1) напишите формулы соединений: оксид фосфора (III), гидрокарбонат магния, метасиликат калия, нитрит бария, сульфид алюминия, дигидросульфат железа (III), карбонат хрома (III), гидроксид свинца (IV), ортофосфат бария, дигидроортофосфат калия.

2) с каким из указанных веществ будет реагировать оксид серы (VI): вода; ортофосфорная кислота; гидроксид калия; кальций; оксид бария; сульфат железа (III); оксид магния. Напишите уравнения соответствующих реакций.

В случае затруднений необходимо обратиться за консультацией к преподавателю химии, так как, в отличие от изучения теоретических основ, приобретение навыков химического письма требует помощи специалиста;

- при освоении курса аналитической химии самое важное - разобраться в сущности, т.е. принципиальной основе метода; следует максимально использовать схемы и

рисунки в ответах на вопросы;

- в конце работы необходимо указать использованную литературу, проставить дату выполнения работы;
- наиболее сложные для Вас задания можно выполнить в период сессии на основе лекций или консультаций преподавателя;
- работа представляется на кафедру для проверки не позднее, чем за пять дней до экзамена;
- на титульном листе (образец дается методистом заочного обучения) необходимо обязательно указать номер зачетной книжки.

ТАБЛИЦА ЗАДАНИЙ ДЛЯ КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЫ

Последняя цифра номе- ра зачетной книжки	Номера заданий
0	1,1; 1.22; 2.2; 3.10; 4.1; 4.16; 5.12; 6.1; 6.9; 7.1; 8.8; 9.6; 9.12;
1	1,4; 1.20; 2.3; 3.9; 4.2; 4.17; 5.13; 6.2; 6.10; 7.2; 8.4; 9.5; 9.13;
2	1,5; 1.21; 2.4; 3.8; 4.3; 4.18; 5.14; 6.3; 6.11; 7.4; 8.7; 9.4; 9.14;
3	1,6; 1.19; 2.1; 3.7; 4.4; 4.19; 5.15; 6.4; 6.12; 7.5; 8.3; 9.3; 9.15;
4	1,7; 1.22; 2.6; 3.6; 4.5; 4.20; 5.16; 6.5; 6.14; 7.6; 8.2; 9.2; 9.16;
5	1,9; 1.23; 2.7; 3.5; 4.6; 4.11; 5.1; 6.8; 6.15; 7.7; 8.10; 9.1; 9.17;
6	1,10; 1.20; 2.8; 3.4; 4.7; 4.12; 5.2; 6.16; 6.20; 7.9; 8.9; 9.8; 9.18;
7	1,11; 1.21; 2.10; 3.3; 4.8; 4.13; 5.3; 6.17; 6.21; 7.10; 8.6; 9.9; 9.19;
8	1,16; 1.23; 2.14; 3.2; 4.9; 4.14; 5.4; 6.18; 6.22; 7.12; 8.5; 9.10; 9.20;
9	1,17; 1.19; 2.9; 3.1; 4.10; 4.15; 5.5; 6.19; 6.23; 7.8; 8.1; 9.11; 9.18;

ЗАДАНИЯ ДЛЯ КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЫ

Раздел 1. Важнейшие химические понятия и законы

1.1 Основные этапы развития атомно-молекулярного учения в химии. Дайте определение основным понятиям: атом, молекула, относительная атомная и относительная молекулярная масса, моль, молярная масса.

1.2. Закон сохранения массы веществ М.В. Ломоносова, его значение в химии. Взаимосвязь между массой и энергией по А.Эйнштейну.

1.3. Закон постоянства состава. Дальтонида. Бертоллида. Приведите примеры.

1.4. Дайте определение эквивалента простого вещества; эквивалента сложного вещества. Рассчитайте молярные массы эквивалентов следующих веществ: алюминий; гидроксид кальция; ортофосфорная кислота, сульфат хрома (III).

1.5. Закон Авогадро. Следствие из закона Авогадро. Какой объем при нормальных условиях занимают: а) кислород массой 4 грамма; аммиак массой 51 грамм ?

1.6. Число Авогадро. Сколько молекул содержится в 3 мл водорода при нормальных условиях? Сколько ионов натрия содержится в 10 граммах гидроксида натрия?

1.7. Число Авогадро. В каком количестве (моль) вещества сульфата калия содержится: а) $3,01 \times 10^{23}$ атомов кислорода; б) $3,01 \times 10^{23}$ атомов калия; в) 16 граммов серы?

1.8. Дайте определение эквивалента простого вещества; сложного вещества. Рассчитайте молярные массы эквивалентов

следующих веществ: гидроксид железа (III); серная кислота; барий; нитрат алюминия.

1.9. Фосфор образует два различных по составу хлорида: PCl_3 и PCl_5 . Эквивалент какого элемента сохраняется в этих соединениях постоянным: фосфора или хлора? Ответ обоснуйте.

1.10. Выберите правильные значения эквивалентных объемов кислорода и водорода при нормальных условиях: а) 11,2 л O_2 и 22,4 л H_2 ; б) 11,2 л O_2 и 11,2 л H_2 ; в) 5,6 л O_2 и 11,2 л H_2 . Ответ обоснуйте.

1.11. Одинакова ли молярная масса эквивалента железа в соединениях FeSO_4 и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$? Ответ обоснуйте расчетами.

Рассчитайте молярные массы эквивалента следующих соединений: оксид углерода (IV); угольная кислота; карбонат хрома(III); гидроксид хрома(III).

1.12. Рассчитайте молярные массы эквивалента следующих соединений: ортофосфорная кислота; ортофосфат бария; оксид фосфора(V), гидроксид бария.

1.13. Определить молярные массы эквивалентов металла и серы, если 3,24 г металла образуют 3,48 г оксида и 3,72 г сульфида.

1.14. Вычислить молярную массу эквивалента элемента, оксид которого содержит 22,2% кислорода.

1.15. Вычислить атомную массу двухвалентного металла и определить, какой это металл, если 8,34 г металла окисляются 0,680 л кислорода (н.у.).

1.16. Для растворения 16,8 г металла потребовалось 14,7 г

серной кислоты. Определить молярную массу эквивалента металла и объем выделившегося водорода (н.у.).

1.17. Какой объем кислорода (н.у.) потребуется для реакции с 15 г элемента, молярная масса эквивалента которого равна 3 г/моль-экв?

1.18. Вычислить массовую долю металла в его оксиде, если молярная масса эквивалента металла равна 56,2 г/моль-экв.

1.19. При нормальных условиях 1 г воздуха занимает объем 773 мл. Какой объем займет та же масса воздуха при 0°C и давлении, равном 93,3 кПа (700 мм рт. ст.)?

1.20. Давление газа в закрытом сосуде при 12°C равно 100 кПа (750 мм рт. ст.). Каким станет давление газа, если нагреть сосуд до 30°C ?

1.21. При 7°C давление газа в закрытом сосуде равно 96,0 кПа. Каким станет давление, если охладить сосуд до -33°C ?

1.22. При давлении 98,7 кПа и температуре 91°C некоторое количество газа занимает объем 680 мл. Найти объем газа при нормальных условиях.

1.23. Какие условия называют нормальными? Рассчитайте, сколько литров кислорода, измеренного при нормальных условиях, образуется при разложении 2 моль бертолетовой соли KClO_3 с образованием KCl и O_2 ?

Раздел 2. Строение атома. Периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева

2.1. Охарактеризуйте состав атома (количество протонов, нейтронов, электронов) и напишите полные электронные форму-

лы атомов следующих элементов: углерод; хлор; мышьяк; молибден; свинец. Укажите номер внешнего электронного слоя для каждого из указанных атомов элементов, число электронов во внешнем слое.

2.2. Взаимосвязь между строением атома и структурой Периодической системы химических элементов Д.И.Менделеева. На что указывают: а) порядковый номер элемента; б) номер периода, в котором находится элемент? Чем определяется число элементов в том или ином периоде? Элементы каких семейств (s-, p-, d-, f-элементы) начинают и какие - завершают любой период?

2.3. Какие элементы (исходя из классификации s-, p-, d-, f-элементы) образуют главные и какие – побочные подгруппы? В чем принципиальная разница в заполнении внешнего и предвнешнего электронных слоев между элементами главных и побочных подгрупп? Как это сказывается на свойствах элементов?

2.4. Что такое относительная электроотрицательность атомов элементов? Как изменяется эта характеристика по периодам и по группам у элементов главных подгрупп? Расположите элементы в порядке убывания относительной электроотрицательности: фосфор, хлор, кислород, мышьяк, натрий, магний.

2.5. Охарактеризуйте состав атома (количество протонов, нейтронов, электронов) и напишите полные электронные формулы следующих элементов: кислород, фосфор, титан, сурьма, висмут. Укажите номер внешнего электронного слоя для каждого из указанных элементов, число электронов во внешнем слое.

2.6. Что является основой для разделения элементов на ме-

таллы и неметаллы? Охарактеризуйте положение металлов в периодической системе элементов Д.И.Менделеева. Какие металлы являются наиболее активными? Почему?

2.7. Что называется окислителем? Как изменяются окислительные свойства в периодах и группах у атомов элементов главных подгрупп? Атомы каких элементов проявляют наиболее выраженные окислительные свойства?

2.8. Что называется восстановителем? Как изменяются восстановительные свойства в периодах и группах у атомов элементов главных подгрупп? Атомы каких элементов проявляют наиболее выраженные восстановительные свойства?

2.9. Какие важнейшие частицы входят в состав ядра атома? Укажите их характеристики (заряд, масса). Что такое изотопы? Какие изотопы называются радиоактивными? Почему у элементов конца периодической системы (начиная с какого элемента?) все изотопы радиоактивные? Применение изотопов в биологии.

2.10. Охарактеризуйте по положению в периодической системе элементы главной подгруппы VII группы периодической системы на примере хлора (электронное строение, возможные степени окисления, водородные и кислородные соединения, их свойства). В чем заключаются и чем объясняются особенности свойств фтора?

2.11. Охарактеризуйте по положению в периодической системе элементы главной подгруппы VI группы периодической системы на примере серы (электронное строение, возможные степени окисления, водородные и кислородные соединения, их

свойства). В чем заключаются и чем объясняются особенности свойств кислорода?

2.12. Охарактеризуйте по положению в периодической системе элементы главной подгруппы V группы периодической системы на примере фосфора (электронное строение, возможные степени окисления, водородные и кислородные соединения, их свойства). В чем заключаются и чем объясняются особенности свойств азота?

2.13. Охарактеризуйте по положению в периодической системе элементы главной подгруппы VI группы периодической системы на примере углерода (электронное строение, возможные степени окисления, водородные и кислородные соединения, их свойства). В чем заключаются и чем объясняются особенности и многообразие свойств соединений углерода?

2.14. Что такое относительная электроотрицательность атомов элементов? Как изменяется эта характеристика у атомов элементов главных и побочных подгрупп? Расположите элементы в порядке убывания относительной электроотрицательности: кальций, бром, фтор, фосфор, калий.

2.15. Охарактеризуйте состав атома (количество протонов, нейтронов, электронов) и напишите полные электронные формулы следующих элементов: азот; ванадий; селен; йод; висмут. Укажите номер внешнего электронного слоя для каждого из указанных элементов, число электронов во внешнем слое.

Раздел 3. Основы термодинамики химических процессов

3.1. Рассчитайте количество вещества кислорода, необходимое для получения 1000 кДж теплоты по реакции в стандартных условиях: $2\text{NO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} = 2\text{NO}_{2(г)}$, с учетом, что

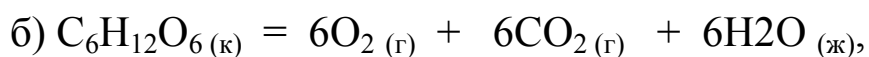
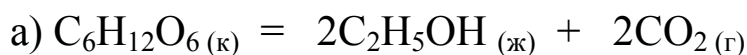
$\Delta H^0_{\text{обр}}(\text{NO}_{(г)}) = 90,3 \text{ кДж/моль}$; $\Delta H^0_{\text{обр}}(\text{NO}_{2(г)}) = 33,5 \text{ кДж/моль}$.

3.2. Водяной газ представляет собой смесь равных объемов водорода и оксида углерода(II). Рассчитайте количество теплоты, выделяющейся при сжигании 112 л водяного газа, взятого при нормальных условиях.

3.3. Зависит ли тепловой эффект реакции от присутствия в системе катализаторов? Ответ обоснуйте.

3.4. Объясните, почему процессы растворения веществ в воде могут самопроизвольно протекать как с эндотермическим, так и с экзотермическим эффектом?

3.5. Вычислить значение ΔH^0_{298} для протекающих в организме реакций окисления глюкозы:



с учетом, что

$$\Delta H^0_{\text{обр}}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6_{(к)}) = 1273 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H^0_{\text{обр}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(ж)}) = -277,6 \text{ кДж/моль};$$

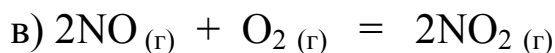
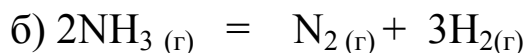
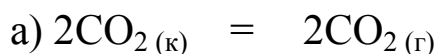
$$\Delta H^0_{\text{обр}}(\text{CO}_2_{(г)}) = -393,5 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H^0_{\text{обр}}(\text{H}_2\text{O}_{(ж)}) = -285,8 \text{ кДж/моль}.$$

Какая из этих реакций поставляет организму больше энер-

гии?

3.6. На качественном уровне (не производя вычислений) обоснуйте знак ΔS^0 следующих процессов:



3.7. Почему при низких температурах критерием, определяющим направление самопроизвольного протекания реакции, может служить знак ΔH^0 , а при высоких температурах таким критерием является знак ΔS^0 ?

3.8. Обоснуйте, каков знак ΔG процесса таяния льда при температуре 263 К: а) $\Delta G < 0$; б) $\Delta G = 0$; в) $\Delta G > 0$.

3.9. Сожжены с образованием $\text{H}_2\text{O}(\text{г})$ равные объемы водорода и ацетилена, взятые при одинаковых условиях. В каком случае выделится больше теплоты? Во сколько раз?

$$\Delta H^0_{\text{обр}}(\text{CO}_2(\text{г})) = -393,5 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H^0_{\text{обр}}(\text{H}_2\text{O}(\text{г})) = -241,8 \text{ кДж/моль}.$$

$$\Delta H^0_{\text{обр}}(\text{C}_2\text{H}_2(\text{г})) = 226,8 \text{ кДж/моль};$$

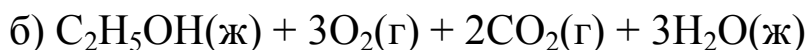
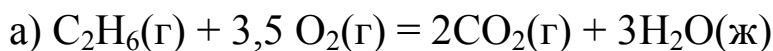
3.10. Какие из перечисленных оксидов могут быть восстановлены алюминием при 298 К: CuO , FeO , CaO , Cr_2O_3 , SnO_2 . Ответ подтвердите расчетами.

3.11. Какие из следующих термодинамических функций относятся к функциям состояния системы: теплота, энтальпия, энтропия, работа расширения газа, свободная энергия Гиббса?

3.12. При образовании 1 моля газообразного HF из простых веществ выделилось 270,7 кДж теплоты. Чему равна стандартная

энтальпия образования фтороводорода?

3.13. Вычислить изменение стандартной энтальпии следующих реакций:



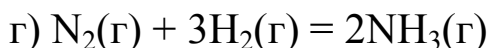
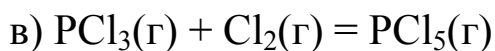
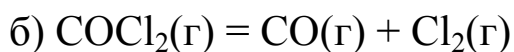
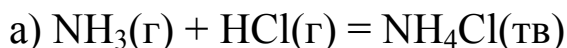
3.14. В смеси, состоящей из 22,4 л фтора и 44,8 л водорода, произошла реакция. Определить изменение стандартной энтальпии реакции.

3.15. Указать знак изменения энтропии в процессах:

а) сгорание водорода;

б) разложение воды на водород и кислород;

и знак изменения энтропии в следующих реакциях:



3.16. Для какого состояния систем справедливо соотношение $\Delta H = T \cdot \Delta S$? Для каких реакций это соотношение невыполнимо ни при каких условиях?

3.17. Возможно ли при стандартных условиях (298 К) самопроизвольное протекание реакции



$\Delta S_{\text{р-ции}} = 20 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$.

3.18. Вычислить величину изменения стандартной энергии Гиббса и определить возможность самопроизвольного протекания реакции

$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{тв}) + \text{H}_2(\text{г}) = 2\text{Fe}(\text{тв}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{г})$ при температурах 300 К и 800 К.

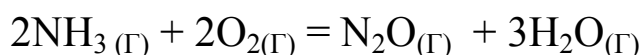
3.19. Сформулировать условия самопроизвольного протекания реакций, сопровождающихся:

- а) увеличением энтропии и энтальпии;
- б) уменьшением энтальпии и энтропии;
- в) увеличением энтропии и уменьшением энтальпии;
- г) уменьшением энтропии и увеличением энтальпии

Раздел 4. Скорость химической реакции. Химическое равновесие

4.1. Как зависит скорость химической реакции от концентраций реагирующих веществ? Рассчитайте, во сколько раз увеличится скорость реакции взаимодействия серной кислоты с гидроксидом натрия при увеличении концентраций обоих реагирующих веществ в 2 раза.

4.2. Окисление аммиака идёт по уравнению:



Записать математическое выражение зависимости скорости этой реакции от концентраций реагирующих веществ. Рассчитать, как изменится скорость данной реакции при уменьшении концентрации кислорода в 5 раз.

4.3. Как изменится скорость реакции $2\text{NO}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{г})$,

- если
- а) увеличить давление в системе в 2 раза,
 - б) уменьшить объём системы в 2 раза,
 - в) повысить концентрацию NO в 2 раза,

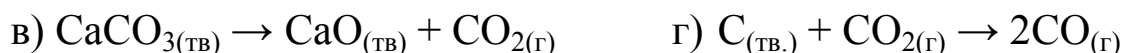
г) повысить концентрацию O_2 в 2 раза?

4.4. Как зависит скорость химической реакции от температуры? Как изменится скорость некоторой химической реакции при увеличении температуры от $40^\circ C$ до $70^\circ C$, если температурный коэффициент реакции γ имеет значение:

а) $\gamma = 2$; б) $\gamma = 3$; в) $\gamma = 4$.

4.5. При увеличении температуры на 80° скорость реакции возросла в 256 раз. Рассчитать температурный коэффициент скорости данной химической реакции.

4.6. Какие из вышперечисленных реакций гомогенные, какие – гетерогенные?



Написать уравнения, характеризующие зависимость скорости данных химических реакций от концентраций реагирующих веществ.

4.7. Константа скорости реакции $A + 2B \rightarrow AB_2$ равна $2 \cdot 10^{-3}$ л/моль·сек; определить скорость реакции в начальный момент, если концентрация вещества А, равная концентрации вещества В, составляет 0,4 моль/л; определить скорость через некоторое время τ , если к этому времени образовалось 0,1 моль/л AB_2 .

4.8. Кинетическое уравнение химической реакции имеет вид $v = k \cdot C_A \cdot C_B$. Как изменится скорость реакции при увеличении концентраций веществ А и В в 2 раза? Изменится ли при этом константа скорости реакции?

4.9. Что называется скоростью химической реакции? Как зависит скорость реакции от температуры? Рассчитайте, чему равен температурный коэффициент реакции γ , если при увеличении температуры от 40°C до 60°C скорость реакции возросла в 6,25 раза.

4.10. Что такое энергия активации реагирующих веществ? Влияние катализаторов на величину энергии активации. Механизм протекания реакции в присутствии катализатора. Ферменты, их биологическая роль.

4.11. Как зависит скорость химической реакции от концентрации реагирующих веществ? Рассчитайте, во сколько раз увеличится скорость реакции взаимодействия ортофосфорной кислоты с гидроксидом калия (с образованием средней соли) при увеличении концентрации обоих реагирующих веществ в 3 раза.

4.12. Что называется химическим равновесием? Сформулируйте принцип Ле-Шателье. Объясните, в каком направлении сместится равновесие в системе



а) при увеличении давления; б) при уменьшении температуры; в) при увеличении концентрации CO_2 .

4.13. Что называется химическим равновесием? Сформулируйте принцип Ле-Шателье. Объясните, в каком направлении сместится равновесие в системе



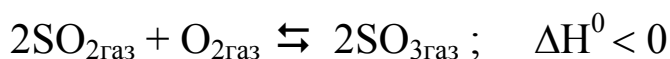
а) при увеличении давления? б) при уменьшении температуры? в) при увеличении концентрации CO_2 ?

4.14. Что называется химическим равновесием? Сформулируйте принцип Ле-Шателье. Объяснить, в каком направлении сместится равновесие в системе



а) при увеличении давления; б) при уменьшении температуры; в) при увеличении концентрации Cl_2 .

4.15. Что называется химическим равновесием? Сформулируйте принцип Ле-Шателье. Объяснить, в каком направлении сместится равновесие в системе



а) при увеличении температуры; б) при уменьшении давления; в) при уменьшении концентрации SO_2 .

4.16. Что называется химическим равновесием? Сформулируйте принцип Ле-Шателье. Объяснить, в каком направлении сместится равновесие в системе



а) при увеличении давления; б) при уменьшении температуры; в) при увеличении концентрации CO_2 .

4.17. Дать определение обратимой и необратимой реакции. Какие реакции являются необратимыми?

4.18. Что называется химическим равновесием? Почему оно называется динамическим? Какие концентрации реагирующих веществ называют равновесными? Выражение для константы равновесия. Приведите пример.

4.19. Что называют константой химического равновесия? Как зависит она от природы реагирующих веществ, их концен-

трации, температуры, давления? Каковы особенности математической записи для константы равновесия в гетерогенных системах?

4.20. Как повлияет увеличение давления на равновесие обратимой реакции $\text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{к}) + 3 \text{CO}(\text{г}) \rightleftharpoons 2 \text{Fe}(\text{к}) + 3 \text{CO}_2$? Написать выражение для константы равновесия данной реакции.

4.21. Как повлияет повышение температуры на равновесие обратимой реакции



Ответ обоснуйте.

Раздел 5. Растворы. Растворимость. Природа процессов растворения. Способы выражения состава растворов

5.1 Классификация дисперсных систем по признаку агрегатного состояния и исходя из размеров частиц дисперсной фазы. Дать определение грубодисперсных систем, коллоидных систем, истинных растворов. Привести примеры.

5.2. Какие системы называются коллоидными? В чем причина устойчивости коллоидных систем? Дать определение понятий: пептизация, коагуляция, седиментация. Факторы, способствующие коагуляции коллоидных систем.

5.3. Охарактеризовать строение мицеллы, образованной при взаимодействии хлорида бария с серной кислотой в присутствии избытка хлорида бария. Какой заряд приобретут коллоидные частицы? Как предотвратить пептизацию осадка? Какие ионы, входящие в состав сильного электролита, могут вызвать коагуляцию

коллоидной системы? Как зависит коагулирующая способность ионов от их заряда?

5.4. Что называется раствором? Классификация растворов по агрегатному состоянию. Примеры. Критерии, по которым выделяется растворитель. Приведите примеры.

5.5. Растворимость. Зависимость растворимости от факторов: природы веществ, температуры, давления.

5.6. Тепловые эффекты при растворении. Природа процессов растворения. О чем свидетельствует выделение теплоты в процессе растворения? В каком случае процесс растворения сопровождается выделением энергии?

5.7. Растворимость. Классификация веществ по растворимости. Разбавленные растворы. Насыщенные растворы. Пересыщенные растворы.

5.8. Укажите стадии, на которые упрощенно можно разделить процесс растворения вещества в воде. Какая стадия для большинства солей является эндотермическим, а какая - экзотермическим процессом?

5.9. Почему все кислоты и щелочи растворяются в воде с выделением тепла, а большинство солей – с поглощением?

5.10. Что выражает молярная концентрация раствора? Рассчитайте массу гидроксида натрия, необходимую для приготовления 300 мл 2М раствора этого вещества. Опишите процесс приготовления раствора.

5.11. Какой объем 5М раствора азотной кислоты нужно взять для приготовления 10%-ного раствора этого вещества

(плотность 1,06 г/мл) объемом 600 мл? Опишите процесс приготовления раствора.

5.12. Что выражает нормальная (эквивалентная) концентрация раствора? Рассчитайте нормальную концентрацию раствора, полученного смешением Na_2CO_3 массой 10,6 г с водой объемом 300 мл (плотность воды 1,0 г/мл). Плотность полученного раствора принять равной 1,1 г/мл.

5.13. Какой объем 40%-ного раствора серной кислоты (плотность 1,25 г/мл) нужно взять для приготовления 100 мл 2М раствора этого вещества?

5.14. Какой объем 6М раствора серной кислоты нужно взять для приготовления 20%-ного раствора этого вещества (плотность 1,12 г/мл) объемом 200 мл? Опишите процесс приготовления раствора.

5.15. Какой объем 60%-ного раствора ортофосфорной кислоты (плотность 1,42г/мл) нужно взять для приготовления 300 мл 2М раствора этого вещества. Опишите процесс приготовления раствора.

5.16. Какой объем 40%-ного раствора гидроксида натрия (плотность 1,43 г/мл) нужно взять для приготовления 400 мл 7М раствора этого вещества? Опишите процесс приготовления раствора.

Раздел 6. Растворы. Теория электролитической диссоциации кислот, оснований и солей в водных растворах. Гидролиз солей

6.1. Что называется степенью электролитической диссоциа-

ции, ее значение для сильных электролитов, слабых и электролитов средней силы. Охарактеризуйте силу следующих электролитов: серная кислота; гидроксид алюминия; нитрат бария. Напишите процессы электролитической диссоциации этих соединений.

6.2. Степень электролитической диссоциации, ее зависимость от факторов: а) природы вещества; б) температуры; в) концентрации раствора.

6.3. Что называется электролитической диссоциацией? Укажите силу электролитов и напишите процессы электролитической диссоциации следующих соединений: сероводородная кислота; сульфат меди (II); гидроксид железа (III); сернистая кислота; гидроксид бария.

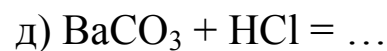
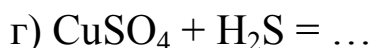
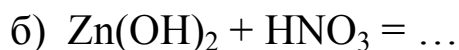
6.4. Что является движущей силой электролитической диссоциации? Как зависит способность электролитов к диссоциации от вида химической связи? Приведите примеры.

6.5. Указать, какие из перечисленных соединений являются электролитами и написать уравнения их электролитической диссоциации: HNO_3 , NaOH , FeCl_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CH_3COOH , C_6H_6 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $(\text{CH}_3)_2\text{O}$, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, H_3PO_4 .

6.6. Что такое константа диссоциации? Чем она отличается от степени диссоциации и от чего зависит?

6.7. Что называется произведением растворимости? Каковы условия образования и растворения осадков?

6.8. Составить ионные и молекулярные уравнения следующих реакций:



6.9. Написать в молекулярном и ионном виде уравнения процессов гидролиза соединений, образующихся в процессе взаимодействия : а) сульфата хрома (III) и карбоната натрия б) нитрата алюминия и сульфида калия.

6.10. Как влияет добавление растворов KOH , ZnCl_2 , Na_2S , соляной кислоты и твердого NaCl на гидролиз карбоната калия (гидролиз усиливается, ослабляется, влияния не наблюдается?). Ответ обоснуйте.

6.11. Как влияет добавление растворов NaOH , Na_2CO_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, серной кислоты и твердого K_2SO_4 на гидролиз хлорида цинка (гидролиз усиливается, ослабляется, влияния не наблюдается?). Ответ обоснуйте.

6.12. Написать в молекулярном и ионном виде уравнения трех стадий гидролиза хлорида железа (III). Объяснить, почему при комнатной температуре гидролиз идет только по первой стадии, а при кипячении раствора – по трем стадиям.

6.13. В одномолярном растворе нитрата цинка водородный показатель (рН) равен 2. Чему равна степень гидролиза соли ?

6.14. Что называется гидролизом? Какие соли подвергаются

гидролизу? При гидролизе каких солей происходит изменение рН среды? Напишите уравнения (в ионной и молекулярной формах) процессов гидролиза следующих солей: сульфит алюминия; нитрат меди (II) (первая стадия); нитрит кальция. Охарактеризуйте среду.

6.15. Что такое водородный показатель среды (рН)? Интервалы значений рН для кислых, нейтральных и щелочных сред. Способы измерения рН. Значения рН важнейших природных растворов. Использование рН для изучения биологических процессов.

6.16. рН одного раствора равен 3, другого 6. Определить, в котором из растворов объемом 1 л концентрация $[H^+]$ больше и во сколько раз?

6.17. Вычислить $[H^+]$ в растворе, если рН = 6,2.

6.18. Вычислить рН 0,01N раствора уксусной кислоты. Степень диссоциации кислоты в растворе равна 0,042.

6.19. Определить рН раствора, в 1 л которого содержится 0,1 г гидроксида натрия.

6.20. Какие соли подвергаются гидролизу? Напишите уравнения (в ионной и молекулярной формах) процессов гидролиза следующих солей: хлорид железа(III) (первая стадия); ортофосфат натрия (первая стадия); сульфид хрома (III). Охарактеризуйте среду.

6.21. Степень гидролиза. Зависимость степени гидролиза от факторов: а) природы вещества; б) температуры; в) концентрации соли в растворе. Напишите уравнения (в ионной и молеку-

лярной формах) процессов гидролиза следующих солей: карбонат калия (первая стадия); нитрат цинка (первая стадия); карбонат железа (III). Охарактеризуйте среду.

6.22. Какие соли подвергаются гидролизу? При гидролизе каких солей происходит изменение pH среды? Напишите уравнения (в ионной и молекулярной формах) процессов гидролиза следующих солей: ортофосфат калия (I стадия); нитрат цинка (I стадия); карбонат железа (III). Охарактеризуйте среду.

6.23. В каком случае процесс гидролиза соли является необратимым? Напишите уравнения (в сокращенной ионной, ионно-молекулярной и молекулярной формах) процессов гидролиза следующих солей: сульфит алюминия; нитрат меди (II) (первая стадия); нитрит кальция.

Раздел 7. Окислительно-восстановительные реакции.

Ряд стандартных электродных потенциалов.

Сравнительная характеристика металлов.

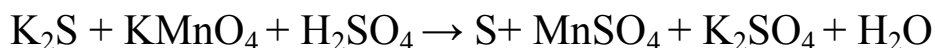
Взаимодействие кислот с металлами

7.1. Какие вещества называются восстановителями? Укажите простые и сложные вещества, являющиеся важнейшими восстановителями. Подберите стехиометрические коэффициенты (методом электронного баланса), укажите окислитель и восстановитель в реакции:



7.2. Какие вещества называются окислителями? Укажите простые и сложные вещества, являющиеся важнейшими окислителями. Подберите стехиометрические коэффициенты (методом

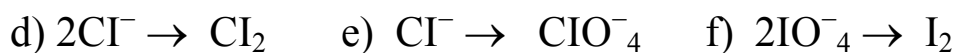
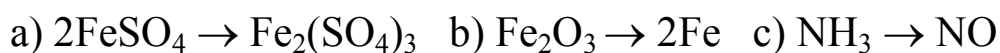
электронного баланса), укажите окислитель и восстановитель в реакции:



7.3, Типы окислительно-восстановительных реакций: межмолекулярные, внутримолекулярные, диспропорционирования. Приведите примеры.

7.4. Среди соединений: хлорид железа (II), хлорид железа (III), металлическое железо, сероводород, сульфит натрия, серная кислота – укажите восстановители, окислители и соединения с окислительно-восстановительной двойственностью. Ответ обоснуйте.

7.5. Обоснуйте, какой процесс - окисление или восстановление - происходит в превращениях веществ:



7.6. Используя ряд активности металлов, укажите, какие металлы взаимодействуют с водой: а) при обычных условиях, б) при нагревании, в) с перегретым паром, г) не взаимодействуют при любых условиях. Напишите соответствующие условия реакций.

7.7. Какие металлы могут взаимодействовать с водородом? Какие свойства, с точки зрения окислительно-восстановительных, проявляют при этом металл и водород? Почему образующиеся при этом гидриды обладают выраженными восстановительными свойствами?

7.8. Какие свойства, с точки зрения окислительно-восстановительных, проявляет любая кислота по отношению к

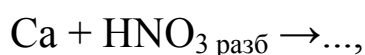
металлу? В чем принципиальная разница между кислотами первой и второй группы? Какие из них обладают более выраженными окислительными свойствами? В чем это проявляется?

7.9. В чем особенность взаимодействия азотной кислоты с металлами? Допишите уравнение реакции $\text{Al} + \text{HNO}_3_{\text{разб}} \rightarrow \dots$, подберите стехиометрические коэффициенты, укажите окислитель и восстановитель.

7.10. В чем особенность взаимодействия концентрированной серной кислоты с металлами? Допишите уравнение реакции $\text{Na} + \text{H}_2\text{SO}_{4\text{ конц}} \rightarrow \dots$, подберите стехиометрические коэффициенты (методом электронного баланса), укажите окислитель и восстановитель.

7.11. Почему благородные металлы не окисляются индивидуальными концентрированными соляной и азотной кислотами, но окисляются смесью этих кислот, так называемой «царской водкой»? Ответ обоснуйте соответствующими уравнениями реакций.

7.12. В чем особенность взаимодействия азотной кислоты с металлами? Допишите уравнение реакции



подберите стехиометрические коэффициенты (методом электронного баланса), укажите окислитель, восстановитель.

Раздел 8. Основные классы неорганических соединений. Химические свойства оксидов, кислот, оснований, солей

8.1. Укажите, к какому типу относятся оксиды: оксид углерода (IV); оксид кальция; оксид алюминия. Напишите формулы соответствующих им гидроксидов, назовите полученные соединения. Напишите реакции, характеризующие химические свойства гидроксида алюминия.

8.2. Могут ли взаимодействовать между собой: а) кислота и кислотный оксид? б) кислотный оксид и основной оксид? в) два основных оксида? г) кислота и основание? д) кислота и соль? е) две соли? ж) кислотный оксид и соль? з) кислотный оксид и основание? Напишите уравнения возможных реакций; дайте необходимые пояснения в отношении условий и особенностей протекания процессов.

8.3. Напишите реакции, характеризующие химические свойства: ортофосфорной кислоты; гидроксида бария; оксида серы (VI); оксида цинка.

8.4. Какие пары веществ будут взаимодействовать между собой: оксид фосфора (V) и вода; оксид кальция и гидроксид натрия; оксид углерода (IV) и гидроксид бария; соляная кислота и железо; сульфат цинка и медь; нитрат серебра (I) и медь. Напишите уравнения соответствующих реакций.

8.5. В чем особенность свойств амфотерных оксидов и гидроксидов? Оксиды и гидроксиды каких элементов обладают амфотерными свойствами? Напишите реакции, характеризующие амфотерные свойства оксида цинка, гидроксида алюминия. Назо-

вите полученные соединения.

8.6. С какими из нижеперечисленных веществ будет реагировать оксид фосфора (V): оксид углерода (IV); гидроксид калия; оксид магния; сульфат железа (III); вода; азотная кислота. Напишите уравнения соответствующих реакций.

8.7. Какие оксиды называются кислотными? Напишите формулы важнейших кислотных оксидов и соответствующих им кислот. Что образуется при взаимодействии кислотного оксида с веществом основного характера? Напишите следующие уравнения реакций:

оксид азота(V) + гидроксид бария

оксид фосфора (V) + оксид лития

оксид кремния(IV) + гидроксид натрия.

8.8. Укажите, к какому типу относятся оксиды: оксид бария; оксид фосфора (V); оксид цинка. Напишите формулы соответствующих гидроксидов, назовите полученные соединения. Напишите реакции, характеризующие химические свойства гидроксида цинка.

8.9. Какие соли (кислые, средние, основные) могут быть образованы при взаимодействии гидроксида железа (III) и серной кислоты? Напишите уравнения соответствующих реакций. Назовите полученные соли.

8.10. Какие соли (кислые, средние, основные) могут быть образованы при взаимодействии ортофосфорной кислоты и гидроксида меди(II)? Напишите уравнения соответствующих реакций. Назовите полученные соли.

Раздел 9. Химическая связь. Комплексные соединения

9.1. Что называется химической связью? От чего зависит тип связи между атомами в соединении? Укажите тип химической связи между атомами: водород и хлор; натрий и бром; алюминий и сера; кислород и кислород; железо и марганец.

9.2. Ковалентная химическая связь. Природа связи. Механизмы образования. Покажите на конкретных примерах образование ковалентных связей по обменному и донорно-акцепторному механизмам. Как называются соединения, в которых присутствуют связи, образованные по донорно-акцепторному механизму?

9.3. Какой тип связи способствует образованию немолекулярной структуры соединений? Каковы свойства соединений с немолекулярной структурой? Укажите тип химической связи и структуру (молекулярную, немолекулярную) соединений между атомами: сера и кислород; кальций и бром; фосфор и хлор; азот и азот; цинк и цинк.

9.4. Температуры кипения BF_3 , BCl_3 , BBr_3 и BI_3 соответственно равны 172, 286, 364, 483К. Объясните наблюдаемую закономерность.

9.5. Между атомами каких элементов возможно образование ионной связи? Исходя из природы ионной связи, объясните, почему соответствующие соединения имеют немолекулярную структуру, т.е. существуют в виде кристаллов.

9.6. Металлическая связь. Природа связи. Какие свойства

металлов обусловлены особенностями металлической связи? Обоснуйте ответ.

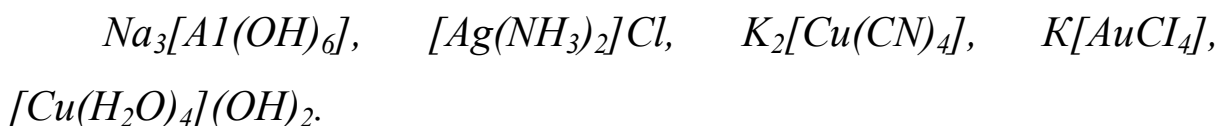
9.7. Что называется химической связью? Между какими атомами образуется ковалентная химическая связь. Опишите типы (полярная, неполярная). Приведите примеры. Свойства соединений с ковалентным типом связи.

9.8. Водородная связь как важнейший вид межмолекулярного взаимодействия. Природа водородной связи, необходимое условие образования. Структуры веществ с водородной связью. Биологическая роль водородной связи. Примеры.

9.9. Что называется гибридизацией электронных орбиталей? Виды гибридизации. Приведите примеры.

9.10. σ - и π - связи. Механизмы образования, прочность, поляризуемость. Приведите примеры.

9.11. Какие соединения называются комплексными? Укажите комплексную частицу, противоионы, комплексообразователь, его степень окисления, координационное число комплексообразователя, лиганды и назовите следующие комплексные соединения:



9.12. Какова природа связи в комплексных соединениях? Укажите комплексную частицу, противоионы, комплексообразователь, его степень окисления, координационное число, лиганды и назовите следующие комплексные соединения: $[Al(H_2O)_6]Cl_3$, $Ca[Cu(CN)_4]$, $H[AuCl_4]$, $K[Ag(SCN)_2]$, $[Ni(CO)_4]$.

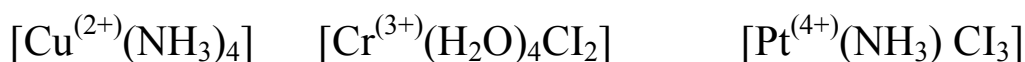
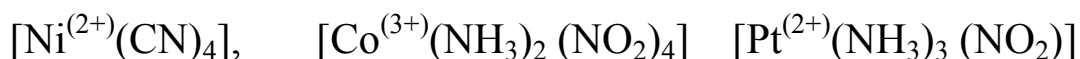
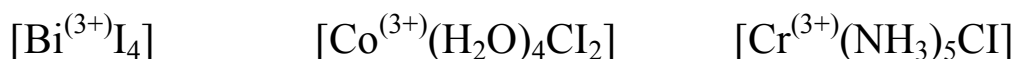
9.13. Написать координационные формулы, исходя из того, что координационное число Co (III) равно 6, для следующих соединений: а) $\text{Co}(\text{NO}_2)_3 \cdot 6 \text{NH}_3$, б) $\text{Co}(\text{NO}_2)_3 \cdot 3 \text{NH}_3$



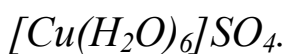
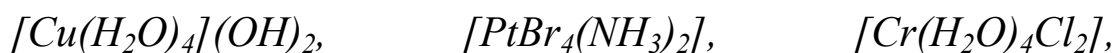
9.14. Дать определение константы нестойкости комплексных ионов, привести выражение константы нестойкости для комплексного соединения $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4] \text{Cl}_2$.

9.15. Константы нестойкости комплексных ионов $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$ имеют значения, соответственно: $1 \cdot 10^{-21}$, $5 \cdot 10^{-39}$, $1 \cdot 10^{-16}$. Какой из этих ионов самый прочный? Написать уравнение диссоциации комплексных ионов и выражение для константы нестойкости этих комплексных ионов.

9.16. Определить заряд комплексных ионов и составить формулы комплексных соединений с приведенными ниже катионом или анионом:



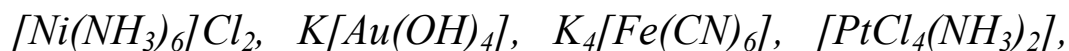
9.17. Комплексные кислоты, основания, соли, неэлектролиты. Укажите, к какому классу относится комплексное соединение и назовите его: $\text{Na}[\text{AuCl}_4]$, $[\text{Co}[(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{H}[\text{AuCl}_4]$,



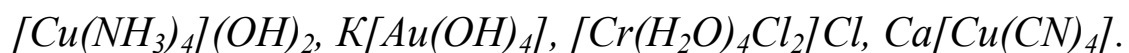
9.18. Назовите комплексные соединения: $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, $\text{Cs}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$, $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$, $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$,

$[Co(H_2O)_2(NH_3)_4]Cl_2$ и напишите уравнения электролитической диссоциации этих соединений.

9.19. Типы комплексных соединений. Укажите комплексную частицу, противоионы, комплексообразователь, его степень окисления, координационное число комплексообразователя, лиганды и назовите следующие комплексные соединения:



9.20. Какова природа связи в комплексных соединениях? Укажите комплексную частицу, противоионы, комплексообразователь, его степень окисления, координационное число комплексообразователя, лиганды и назовите следующие комплексные соединения:



Рекомендуемая литература

1. Хомченко, Г.П. Неорганическая химия: учеб. для с.- х. вузов / Г. П. Хомченко, И. К. Цитович.- СПб.: ГРАНИТ, 2009. - 464 с.
2. Павлов, Н.Н. Общая и неорганическая химия : учебник / Н.Н. Павлов. — 3-е изд., испр., доп. — Санкт-Петербург : Лань, 2011. — 496 с. — ISBN 978-5-8114-1196-2. — Текст : электронный // Электронно-библиотечная система «Лань»: [сайт]. — URL: <https://e.lanbook.com/book/4034> — Режим доступа: для авториз. пользователей.
3. Ахметов, Н.С. Лабораторные и семинарские занятия по общей и неорганической химии : учебное пособие / Н.С. Ахметов, М.К. Азизова, Л.И. Бадыгина. — 6-е изд., стер. — Санкт-Петербург : Лань, 2014. — 368 с. — ISBN 978-5-8114-1716-2. — Текст : электронный // Электронно-библиотечная система «Лань»: [сайт]. — URL: <https://e.lanbook.com/book/50685> — Режим доступа: для авториз. пользователей.
4. Пресс, И.А. Основы органической химии для самостоятельного изучения: учебное пособие / И.А. Пресс. — Санкт-Петербург : Лань, 2016. — 432 с. — ISBN 978-5-8114-1931-9. — Текст : электронный // Электронно-библиотечная система «Лань»: [сайт]. — URL: <https://e.lanbook.com/book/71727> — Режим доступа: для авториз. пользователей.
5. Подшивалова А.К. Теоретические основы неорганической химии (избранные главы и лабораторный практикум) : учеб.-метод. посо-

бие для вузов : допущено Учеб.-метод об-нием / А. К. Подшивалова, Н. Г. Глухих ; Иркут. гос. с.-х. акад. - Иркутск : Изд-во ИрГСХА, 2013. - 269 с. - (Электронная библиотека ИрГАУ). — Режим доступа:

http://195.206.39.221/fulltext/Podshivalova_Teor_osnovi_neorgan_himii.pdf